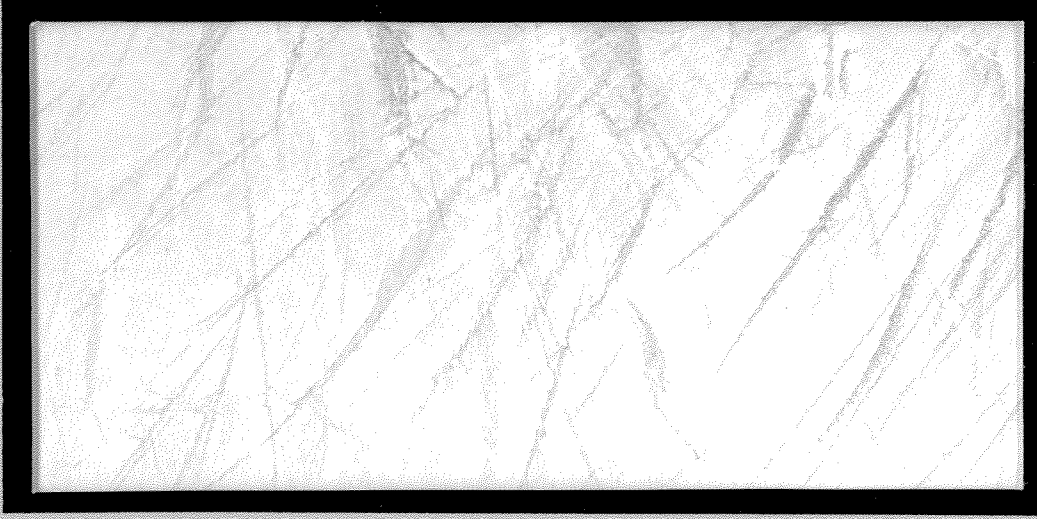


Dupl.



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Kimyasal Teknolojiler ve Çevre Araştırma Grubu

Environmental and Chemical Technologies Research Grant
Committee

17-3.9u/168

DOĞAL GAZDAN TEK KADEMELİ
PROSES İLE PETROKİMYA ÜRÜNLERİNİN
ELDE EDİLMESİ

PROJE NO: KTÇAG-26

1999/179

PROF.DR.İŞİK ÖNAL
YEŞİM ERARSLANOĞLU
ORHAN ALTIN

EKİM 1993
ANKARA

ÖNSÖZ

Doğal gazın geleceğin petrokimya endüstrisinde hammadde olarak gittikçe önem kazanması neticesinde bugün dünyada pek çok sayıda araştırma grubu, metandan doğrudan doğruya etan, etilen gibi petrokimya başlangıç ürünlerinin elde edilmesini sağlayacak bir katalizörün keşfi ve optimizasyonu üzerinde çalışmaktadır.

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde de aynı konuda araştırma yapan bir grup kurulmuş olup bu proje 22.5.1989 - 22.5.1992 tarihleri arasında TÜBİTAK ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu Proje kaynaklarından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ABSTRACT.....	2
ÖZ.....	4
GİRİŞ.....	6
GELİŞME.....	7
MATERYAL VE METOD.....	7
Katalizör Hazırlanması.....	7
Katalitik Aktivite Testleri.....	9
Katalizör Karakterizasyonu.....	9
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	10
SONUÇ.....	15
PROJEDEN KAYNAKLANAN YAYINLAR.....	17
KAYNAKLAR.....	18
TABLolar.....	20
ŞEKİLLER.....	27
EKLER.....	A1

TABLolar

Sayfa

Tablo 1.	Katalizörlerin BET Yüzey Alanı ve Ortalama Gözenek Çapı Ölçüm Neticeleri.....	20
Tablo 2.	Test Edilen Katalizörlerin Aktivite ve Seçicilik Neticeleri.....	21
Tablo 3.	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Katalizörünün Katalitik Performansının Zamana Göre Değişimi.....	23
Tablo 4.	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Katalizörünün Katalitik Performansının Zamana Göre Değişimi.....	24
Tablo 5.	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ İçin Gaz Hızının C_{2+} Seçiciliği ve Verim Üzerine Etkisi.....	25
Tablo 6.	Katalizör Numunelerinin Reaksiyon Sonrası Yüzey Alanlarının BET Metodu ile Ölçüm Sonuçları.....	26

ŞEKİLLER

Şekil 1.	Katalizör Test Ünitesinin Akış Şeması.....	27
Şekil 2.	Kalsinasyon Sıcaklığının C_{2+} Verimi Üzerine Etkisinin MgO için 1023 K ve 18.2 kPa Metan Kısmi Basıncında Mukayesi.....	28
Şekil 3.	Kalsinasyon Sıcaklığının C_{2+} Seçiciliği Üzerine Etkisinin MgO için 1023 K ve 18.2 kPa Metan Kısmi Basıncında Mukayesi.....	28
Şekil 4.	Kalsinasyon Sıcaklığının C_2H_4 / C_2H_6 Oranı Üzerine Etkisinin MgO için 1023 K ve 18.2 kPa Metan Kısmi Basıncında Mukayesi.....	29
Şekil 5.	Oksijen Kısmi Basıncının C_{2+} Seçiciliği Üzerine 1023 K ve 18.2 kPa Metan Kısmi Basıncında Etkisi.....	29
Şekil 6.	Nb_2O_5 Katalizörü İçin Oksijen Kısmi Basıncının Dönüşüm ve Seçicilik Üzerine Etkisi.....	30
Şekil 7.	Oksijen Konsantrasyonunun C_{2+} Ürünlerinin Oluşum Hızı Üzerine Etkisi.....	30

Şekil 8.	Oksijenin C_{2+} Seçiciliği Üzerine 750°C Sıcaklıkta Etkisi	31
Şekil 9.	Oksijen Kısmi Basıncının C_{2+} Verimi Üzerine 18.2 kPa Metan Kısmi Basıncında Etkisinin Değişik Sıcaklıklara Göre Mukayesesi	31
Şekil 10.	Oksijenin C_{2+} Verimi Üzerine Etkisi	32
Şekil 11.	Sıcaklığın C_{2+} Ürünlerinin Seçiciliği Üzerine En Düşük Oksijen Konsantrasyonunda Etkisi	32
Şekil 12.	Oksijenin Etilen Etan Oranı Üzerine Etkisi	33
Şekil 13.	Sıcaklığın Etilen Etan Oranı Üzerine Etkisi	33
Şekil 14.	C_{2+} Seçiciliğinin O_2 Kısmi Basıncı ile Sabit Reaksiyon Sıcaklığı Olan 1023 K de Değişimi	34
Şekil 15.	% Metan Dönüşümünün $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Katalizörü için Reaktörde Geçen Zamana Göre Değişimi	35
Şekil 16.	% C_{2+} Seçiciliği Değerlerinin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Katalizörü için Reaktörde Geçen Zamana Göre Değişimi	36
Şekil 17.	La_2CuO_3 Katalizörünün Reaksiyon Öncesi ve Sonrası X-Işını Kırılımı Verileri	37
Şekil 18.	$La_{1.8}BaO_{0.2}CuO$ Katalizörünün Reaksiyon Öncesi ve Sonrası X-Işını Kırılımı Verileri	38
Şekil 19.	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Katalizörünün Reaksiyon Öncesi ve Sonrası X-Işını Kırılımı Verileri	39

ABSTRACT

Production of industrial ethylene will be possible from natural gas in the near future, via oxidative coupling of methane. The aim of this study was to discover efficient catalysts converting methane to ethane and ethylene (C_2+) in a very active and selective manner at relatively low temperatures.

Experimental runs were carried out with five different groups of catalysts, namely: pure oxides, impregnated oxides, spinels, perovskites and superconductor-type materials. In all these runs, catalysts were placed in powder form in a quartz flow reactor. Together with methane and oxygen, helium was fed as carrier and diluting medium. Experiments were conducted above 873 K and at 101.3 kPa total pressure. Catalyst testing runs can be divided into two parts: a) preliminary screening tests for identification of the most active and selective catalyst and; b) detailed kinetic experiments using the selected catalyst.

The catalyst activity screening test studies conducted at 1023 K showed that niobium pentaoxide, Nb_2O_5 , was active and selective giving 15% conversion and greater than 80% C_2+ selectivity. It was then impregnated with 5wt% dysprosium oxide and tested at 1023 K and 18.2 kPa of methane partial pressure (P_{CH_4}) with different oxygen partial pressures (P_{O_2}). 5wt% Dy/ Nb_2O_5 improved the conversion to 20% and selectivity to higher than 90%.

A kinetic study was then conducted on this active and selective catalyst. The experiments for this study were done at temperatures of 873, 923, 973 and 1023 K, 5 to 25 kPa of methane partial pressure and P_{CH_4}/P_{O_2} ratio between 0.3 and 100. The C_2+ selectivity and the ratio of ethane to ethylene increased as the reaction temperature was raised. The effect of pressure on the rate of reaction showed that the C_2+ selectivity was higher when the ratio of P_{CH_4}/P_{O_2} was increased. Also no appreciable decrease in activity and selectivity was observed during the experiments for 140 hours. The activity of this catalyst is comparable with the published results in the literature for the most active and selective catalyst, 7wt% Li doped MgO giving 19.4 C_2+ yield. For 5wt% Dy/ Nb_2O_5 catalyst at the optimum temperature of 923 K methane conversion was 40.1% and the C_2+ yield was 25% when the ratio of P_{CH_4}/P_{O_2} was kept at 0.3.

Oxidative coupling of methane to higher hydrocarbons was also investigated using alkali and rare earth cuprates such as $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}$ and La_2CuO_4 . Oxygen partial pressure was changed as a parameter ($P_{\text{O}_2} = 0.5$ to 9.1 kPa) while keeping methane partial pressure and temperature constant at 18 kPa and 1023 K respectively. In comparing the performance of the two catalysts, $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}$ and La_2CuO_4 the selectivity results indicated a positive influence of incorporation of Ba into La_2CuO_4 structure. Similarly, selectivity values substantially increased reaching 86.3% at a reaction temperature of 1023 K and $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2} = 6$ when La was replaced by Y and Ba.

All the catalysts tested were physically characterized by X-Ray powder diffraction and BET surface area analysis.

Key Words: Oxidative Coupling of Methane, Ethylene Production, Methane Activation, Selective Catalysts.

ÖZ

Metanın oksidatif kuplengi ile endüstride kullanılabilecek etilenin üretimi yakın gelecekte mümkün olacaktır. Bu çalışmanın amacı metanı etan ve etilene nispeten düşük sıcaklıklarda aktif ve seçici bir şekilde dönüştürebilecek etkili katalizörler bulmaktır.

Deneyler beş değişik grup katalizör kullanılarak yapılmıştır. Bunlar; saf oksitler, impregne edilmiş oksitler, spineller, perovskitler ve süper iletken tipi maddelerdir. Bütün bu deneylerde katalizörler quartz cam akış reaktörü içerisine toz halinde yerleştirilmiştir. Metan ve oksijenle birlikte helyum gazı taşıyıcı ve seyreltici ortam olarak kullanılmaktadır. Deneyler 873 K ve üzerinde, 101.3kPa toplam basınçta yapılmıştır. Katalizör test deneyleri iki gruba ayrılarak incelenebilir:

a) En aktif ve seçici katalizörün bulunabilmesi için yapılan ön eleme testleri ve;

b) En seçici katalizör bulunduktan sonra yapılan detaylı kinetik deneyler.

Katalitik aktiviteyi bulmak için yapılan eleme test çalışmaları 1023 K de yapılmış olup. Niobiyum Pentoksit (Nb_2O_5) yüzde 15 dönüşüm ve yüzde 80'den fazla C_{2+} seçiciliği göstererek en aktif ve seçici katalizör olarak bulunmuştur. Nb_2O_5 daha sonra % 5 ağırlık oranında dysprosium oksit ile impregne edilmiştir ve 1023 K'de, 18.2 kPa metan kısmi basıncında ve değişik oksijen kısmi basınçlarında test edilmiştir. % 5 ağırlık oranındaki Dy / Nb_2O_5 katalizörü dönüşümü % 20'ye ve seçiciliği ise % 90 dan fazla değerlere çıkarmıştır.

Bu aktif ve seçiciliği yüksek olan katalizör kullanılarak daha sonra kinetik bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada deneyler 873, 923, 973 ve 1023 K gibi değişik sıcaklıklar da, 5-25 kPa arasında değişen metan kısmi basınçlarında ve P_{CH_4} / P_{O_2} oranı 0.3 - 100 arasında değiştirilerek yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı artırıldığında C_{2+} seçiciliğinin ve etan/etilen oranının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca deneyler sırasında 140 saat boyunca aktivite ve seçicilikte belirgin bir azalma gözlenmemiştir. Bu katalizörün aktivitesi literatürde verilen en aktif ve seçici katalizör olan % 7 Li ağırlık oranında % 19.4 C_{2+} verimi veren Li / MgO ile mukayese edilebilir.

Metanın oksidatif kupling (MOK) reaksiyonu ayrıca $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO$ ve La_2CuO_4 gibi alkali ve nadir yer elementleri içeren süperiletken tipi bakır bileşiklerini katalizör olarak kullanarak da incelenmiştir. Bu incelemede oksijen kısmi basıncı değişken bir parametre olarak kullanılmış ($P_{O_2} = 0.5 - 9.1$ kPa arası) ve metan kısmi basıncı ve sıcaklık 18 kPa ve 1023 K'de sabit olarak tutulmuştur. $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO$ ve La_2CuO_4 katalizörlerinin performansı mukayese edildiğinde Ba elementinin La_2CuO_4 kristal yapısına ilave edilmesinin C_{2+} seçiciliği üzerinde olumlu bir etkisi görülmektedir. Benzer şekilde, La elementi Y ve Ba tarafından yer değiştirildiğinde seçicilik değerleri 1023 K reaksiyon sıcaklığında ve $P_{CH_4} / P_{O_2} = 6$ oranında % 86.3 değerine kadar ulaşmıştır.

Test yapılan bütün katalizörler X-ışınları ve BET yüzey alanı metodları kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Metanın oksidatif kuplingi, etilen üretimi, metan aktivasyonu, seçici katalizörler

GİRİŞ

Metan gazı geleceğin sıvı yakıt ve kimyasal üretim endüstrileri için muhtemel hammadde olarak kullanılan doğal gazın içinde en çok bulunan gazdır. Metandan basit ve enerji açısından verimli bir reaksiyonla etilen elde etmenin bir yolu da oksitleyerek metanın hidrojenini çekme ve etan elde etmeden geçer.

Keller ve Bhasin [1] öncülük ettikleri çalışmalarında Pb, Bi, Sn, Tl, Cd veya Mn içeren basit oksitlerin C_2 hidrokarbonların ($C_2H_4 + C_2H_6$) üretilmesinde en etkili katalizörler olduğunu bulmuşlardır. Hinsen ve Bearns [2,3], SiO_2 taşıyıcısı üzerine PbO koyulduğu zaman bunun C_2 seçiciliği açısından en iyi olduğunu rapor etmektedirler. Ito ve Lunsford [4,5] çalışmalarında MgO üzerine yerleştirilmiş lityum katalizörünün, oksijen gazının olduğu ortamda metan gazını C_2 bileşiklerine en çok dönüştüren yüksek aktiviteli bir katalizör olduğunu göstermişlerdir. Metanın daha yüksek ağırlıklı hidrokarbonlara oksitlenerek dönüşümünü gösteren çeşitli patentler, yayınlar ve özet yayınlar mevcuttur [6-16].

Halen alkali ve nadir toprak metallere oluşan geniş bir grup süper iletken tip maddeler üzerine çok az katalitik veri vardır. Yüksek sıcaklıktaki iletkenler üzerine ilk olarak yapılmış katalitik çalışmalar çok yeni olarak yayınlanmıştır. $x < 0.5$ iken oda sıcaklığında metalik iletkenlik ve 90K'e yaklaşınca da süper iletkenlik gösteren $YBa_2Cu_3O_{7-x}$; amoksidasyon, toluenin tümünün oksidasyonu [17], NO'nun parçalanması [18,19,20] NO'nun CO ile indirgenmesi için [21] aktif bir katalizör olarak rapor edilmektedir. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ aynı zamanda seçici oksitleme ve metanolün dehidrojenasyonu için mükemmel bir katalizördür [22]. Metanın kısmi oksitlenmesinde fluorlandırılmış modifikasyonunun aktif ve seçici olduğu bulunmuştur [23].

Metanın hidrojenini oksitleyerek çekme yolu ile çok enteresan sonuçlar elde edilmesine rağmen, bu reaksiyonun kullanım alanı düşük metan dönüşümleri ve reaksiyonun yüksek sıcaklık istemesi gibi nedenlerden dolayı sınırlı kalmıştır. Dolayısı ile katalizör performansını artıracak ve seçicilik ile aktiviteyi yükseltecek gelişmeler yapılmasına gerek vardır.

Bu araştırma projesinde, Sm_2O_3 ve Dy_2O_3 gibi nadir yer element oksitleri dahil olmak üzere pek çok katalizörler üzerine yapılan çalışmalar sonucunda Nb_2O_5 'in 1023 K'de, % 15 dönüşüm ve % 80'dan fazla C_2+ seçiciliği ile çok aktif ve seçici bir katalizör olduğu ortaya çıkmıştır. Nb_2O_5 üzerine % 5 Dy_2O_3 impregne edilmesi ile aktivite ve seçicilikte daha da bir gelişme sağlanmıştır. Böylece 1023 K'de metan dönüşümü % 20'ye, seçiciliği ise % 90'dan büyük değerlere ulaşmıştır. Bu sonuçlar üzerine katalizör üzerinde kinetik bir çalışma yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 650°C'den 800°C'ye arttırıldığında Etan/Etilen oranında ve seçicilikte artış gözlenmiştir. Metan kısmi basıncının oksijen kısmi basıncına oranı arttırıldığında C_2+ seçiciliği beklenen şekilde yükselmiştir. 140 saat süren deneyler sırasında aktivite ve seçicilikte çok belirgin bir azalma görülmemiştir.

Oksit maddelerinin kristal yapısında bulunan oksijenin metanın oksidatif kupling (MOK) reaksiyonunda önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Bu nedenle, bu çalışmanın bir başka amacı da süper iletken sınıfından olan maddelerin katı oksit çözeltileri ile MOK reaksiyonunda aday olabilecek La_2CuO_4 , $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO$ ve $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ gibi katalizörler yapmak ve bunları değerlendirme olmuştur.

GELİŞME MATERYAL VE METOD

Katalizörlerin Hazırlanması

Bu çalışmada 5 ayrı katalizör grubu hazırlanmıştır. Bunlar; saf oksitler, perovskitler, spineller, impregne edilmiş oksitler ve süperiletken tipi oksitlerdir.

Nadir yer elementlerinden oluşan oksitler, Sm_2O_3 ve Dy_2O_3 (% 99.9 saflıkta) alındığı şekilde kullanılmıştır. (Alfa Products Cor.). Mn_2O_3 , manganasetatın 500°C'de 4 saat ısıtılması ile hazırlanmıştır. Hazır olarak satın alınan MgO , 1025 K ve 1123 K olmak üzere iki değişik kalsinasyon sıcaklığına 4 saat tabi tutulmuştur. Nb_2O_5 ise rulu halinin 773 K'de 5 saat kalsine edilmesiyle oluşturulmuştur.

$MnSmO_3$ ve $MnDyO_3$ gibi perovskitler hazırlanırken ilk önce magnezyum klorür $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve alüminyum klorür $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 353K sıcaklıkta saf su ile çözülmüştür. Bu klorür çözeltisi daha sonra sürekli karıştırılarak amonyum hidroksit çözeltisine ilave edilmiştir. Çökelme sırasında çözeltinin pH değeri 9.5 ile 10 arasında sabit tutulmuştur. Bu 353 K'deki jelatin halindeki çökelek

daha sonra 1/2 saat oda sıcaklığına soğutulmuş ve 383 K'de yıkanıp, kurutulmuştur. Bu madde daha sonra iki değişik sıcaklıkta (1023 K ve 1173 K) kalsine edilmiştir.

Impregne edilmiş oksitler "incipient wetness" metodu ile hazırlanmıştır. $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddeleri olarak suda çözünerek kullanılmıştır. Daha sonra bunlar 423 K'de 12 saat kurutulmak ve 1023 K'de daha sonra 4 saat kalsine edilmek suretiyle % 15 $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ve % 15 $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ katalizörleri hazırlanmıştır. Benzer metodla $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Nb_2O_5 katalizör destek maddesi üzerine impregne edilerek % 5 $\text{Dy}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ katalizörü hazırlanmıştır. Aynı şekilde $\text{Li}_2(\text{CO}_3)_3$ çözeltisi Dy_2O_3 ve Nb_2O_5 üzerine impregne edilerek ve daha sonra kurutulup kalsine edilmek suretiyle % $\text{Li}/\text{Dy}_2\text{O}_3$ ve % 1 $\text{Li}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ katalizörleri hazırlanmıştır.

Süper iletken tipi katalizörlerden olan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ seramik tekniği ile hazırlanmıştır. Bunun için 400°C'de 3 saat kurutulan 6.9 g BaCO_3 , 800°C'de 6 saat ısıtılan Y_2O_3 (Aldrich, 99.999 %) ve 4.2 gr CuO kullanılmıştır. Bu maddelerin hepsi ezilip, karıştırılarak daha sonra 900°C'de 4 saat hava atmosferi içerisinde ısıtılmıştır. Hazırlanan bu çözelti daha sonra 425°C'de oksijen akışlı ortamda muamele edilerek katalizör hazırlanmıştır.

La_2CuO_4 ve $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}$ gibi diğer katalizörler, nitratlarının bozulması yolu ile hazırlanmıştır. $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}$ için başlangıç maddeleri bakır metali, La_2O_3 (Lindsay, 99.999 % saflıkta) ve BaCO_3 'dür.

Bakır % 85 He / % 15 H_2 akışı içerisinde 450°C'de 5 saat muamele edilerek indirgenmiş ve absorblanan su ve CO_2 'i uçurulmuştur. 3.6 gr bakır metali, 16.5 gr La_2O_3 ve 2.2 gr BaCO_3 , 87 ml konsantre nitric asit içerisinde çözülmüştür.. Böylelikle bütün maddeler nitratlarına dönüştürülmüştür. Oluşan çözelti daha sonra 150°C'de 12 saat kurutulmuş ve 500°C'de 4 saat bozunmuştur. En son olarak oluşan çözelti ezilerek öğütülmüş ve 970°C'de 120 saat ısıtılmıştır. La_2CuO_4 katalizörü de bakır ve La_2O_3 maddelerinin gerekli stokiometrik miktarları kullanılarak aynı metodla hazırlanmıştır.

Katalitik Aktivite Testleri

Katalitik aktivite test ünitesi Şekil 1'de verildiği gibidir. Metan (Matheson, çok yüksek saflıkta) ve oksijen reaktanlar aynı anda yüksek saflıkta helyum gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılarak katalizörler üzerinden geçirilmektedir. Bütün gazların akış hızları iğne vanalar ile kontrol edilmekte olup oksijen akışı kütle akış kontrol cihazı ile kontrol edilmektedir. Reaktör kuartz camdan yapılmış olup, giriş bölümüne 6 mm çapında seramik toprak ön ısıtıcı olarak kullanılmak üzere yerleştirilmiştir. Üzeri seramik kaplı Ni-Cr-Ni termokupl katalizör yatağının çıkışına yerleştirilmiştir. Reaktör, gaz kromatograf sistemine direk olarak bağlanmıştır. Gaz kromatograf sistemi paralel olarak termal kondaktivite ve alev ionizasyon detektörlerine bağlanmıştır. Termal kondaktivite detektöründe propak P, alev ionizasyon detektöründe ise propak Q kolonları bulunmaktadır.

Kuartz reaktörde yaklaşık olarak 5 gram katalizör, 125 ml/dak toplam akış hızı altında ve 1 atm. toplam basıncında test edilmektedir. Katalizör test koşulları şu şekildedir : $T = 1023 \text{ K}$, $P_{\text{CH}_4} = 18 \text{ kPa}$ (sabit) ve $P_{\text{O}_2} = 0.5-9.1 \text{ kPa}$ aralığında, gaz karışımının geriye kalanı ise helyumdur.

Yapılan bütün katalizörler için yukarıda anlatılan katalizör aktivitesini test deneylerine ilaveten, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ katalizörünün katalitik performansının zamana ve giriş hızındaki değişikliğe göre değişimi de bu çalışmada ayrıca incelenmiştir.

Katalizör Karakterizasyonu

Bütün katalizör numunelerinin hem reaksiyondan önce hem de reaksiyondan sonraki x-ışını kırılım yolları Philips diffractometre ve tek renkli yüksek yoğunlukta $\text{CuK}\alpha_1$ radyasyonu ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak elde edilmiştir.

Ayrıca tüm katalizör numunelerinin reaksiyon sonrası BET yüzey alanları Micromeritics ASAP 2000 yüzey alanı analizörü kullanılarak ölçülmüştür. Bu analizlerin sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu araştırma projesi çalışmasında başlangıçta beş ayrı kategoride olmak üzere açık literatürde şimdiye kadar çalışması hiç yapılmamış olan toplam 19 adet katalizör preliminere aktivite testlerinden geçirildi. Bu testlerde toplam basınç atmosferik basınç olarak ve metan kısmi basıncı da 18.2 kPa'da sabit tutuldu. Ayrıca toplam gaz giriş hızı (125 mL/dak) ve katalizör miktarı (5 g) da bu ilk aşama testlerinde değiştirildi. Tablo 2'de bu testlerin iki değişik sıcaklıkta (973 K ve 1023 K) ve iki ayrı oksijen kısmi basıncında elde edilen CH_4 ve O_2 % dönüşümleri, C_2H_4 , C_2H_6 ve CO_2 % seçicilik değerleri ve bu değerlerin kullanılarak hesaplandığı toplam C_{2+} % seçiciliği ile % C_{2+} verimi gösterilmektedir. C_{2+} % seçiciliği, C_2H_4 ve C_2H_6 seçiciliklerinin aritmetik olarak toplanması ile ve % C_{2+} verimi de CH_4 % dönüşümünün, C_{2+} % seçiciliği ile çarpılmasından elde edilmişlerdir. Bütün katalizörlerde, yüksek P_{O_2} değerinde (çoğu testlerde ~3.5 kPa) CH_4 dönüşümü ve C_{2+} seçiciliği, dolayısı ile C_{2+} verimi, düşük P_{O_2} değerinde (çoğu testlerde ~1.4 kPa) ölçülen C_{2+} verimine mukayese ile daha yüksek çıkmıştır. Buna mukabil, çoğu katalizörde C_{2+} seçiciliği azalmış ve bütün katalizörlerde CH_4 dönüşümü çok daha fazla yükselmiştir. Bu aktivite ve seçicilik davranışı literatürde rapor edilen başka MOK reaksiyonu katalizörlerinde genel olarak görülen bir davranıştır [13,14,15,16]. Aynı şekilde, sıcaklığın 973 K'dan 1023 K'a artması ile de hem CH_4 dönüşümü ve hem de C_{2+} seçiciliği (% 5 Dy/Nb₂O₅ katalizörü hariç) dolayısı ile C_{2+} verimi bütün katalizörlerde artış göstermiştir. Bu da, bu katalizörlerde optimum sıcaklığın 973 K değil 1023 K olduğunu göstermektedir.

16 değişik katalizöre uygulanan bütün testler daha detaylı bir şekilde EK A'da verilmiş olup, bu katalizör adayları arasında seçilen % 5 Dy/Nb₂O₅ katalizörü daha sonra geniş bir P_{O_2} değer aralığında test edilmiş ve bu test neticelerinin olumlu olması üzerine P_{CH_4} değerlerinin ve sıcaklıkların (923 K, 973 K, 1023 K) da değişken olarak alındığı testler yapılmıştır. Bütün bu testlerin sonuçları EK B'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre % 5 Dy/Nb₂O₅ katalizörü literatürde belirtilen P_{O_2} değerlerinden çok daha yüksek değerlerde dahi seçiciliğini korumuş ve bu değerlerde zaten normal olarak görülen yüksek CH_4 dönüşümü de hesaba katıldığında % C_{2+} verimi açık literatürde en yüksek verimli katalizörlerden biri olarak rapor edilen Li/MgO katalizöründe elde edilen % 19.4 değerinin üstüne çıkan rakamlara

ulaşabilmiştir.

MgO katalizörünün yapılışında uygulanan kalsinasyon sıcaklığının (1023 K ve 1123 K) C_{2+} seçiciliği ve C_{2+} verimi üzerine olan etkisi, Şekil 2 ve 3'de reaksiyonun sabit metan kısmi basıncında (18.2 kPa) oksijen kısmi basıncının değişimine göre gösterilmiştir. Bu neticeler, daha düşük seviyedeki kalsinasyon sıcaklığının (1023 K) C_{2+} seçiciliğinin ve veriminin daha yüksek olmasını sağladığını göstermektedir. Aynı şekilde Şekil 4'den görüleceği gibi etilen/etan oranı ise ters şekilde etkilenmekte olup, düşük kalsinasyon sıcaklığı bu oranın düşmesine sebep olmaktadır.

Şekil 5'de Nb_2O_5 katalizörünün C_{2+} seçiciliği 1023 K sıcaklıkta ve 18.2 kPa sabit metan kısmi basıncında oksijen kısmi basıncının fonksiyonu olarak verilmiş olup diğer katalizörlerde görülen eğilim burada da müşahade edilmektedir. Aynı şekilde, P_{CH_4} / P_{O_2} oranının % dönüşüm ve C_{2+} seçiciliğine etkisi de Şekil 6'da Nb_2O_5 katalizörü için verilmiştir.

Bu çalışmada oksijen kısmi basıncının ve sıcaklığının disprosyum oksitinin (Dy_2O_3) katalitik aktivitesine olan etkisi oldukça detaylı bir şekilde incelenmiştir. Üç değişik sıcaklıkta ve altı değişik oksijen kısmi basıncında çalışılmıştır. Reaksiyon sonucunda genel olarak şu ürünler gözlenmiştir: C_2H_4 , C_2H_6 , CO, CO_2 , H_2 , H_2O ve çok az miktarda da daha yüksek ağırlık hidrokarbonlar. CH_3OH ve CH_2O gibi ürünlere ise çok az, eser miktarlarda rastlanılmıştır. Daha önceki çalışmalardan da bilindiği üzere metanın oksidatif kupling reaksiyonu ile C_{2+} hidrokarbonları eldesi, yüksek sıcaklık isteyen bir reaksiyondur ve seçici ürünleri elde etmek için $600^\circ C$ 'nin üzerine çıkmak gerekmektedir.

Şekil 7, C_{2+} ürünlerinin üretim hızının oksijenin kısmi basıncına bağlı olarak $750^\circ C$ 'da değişimini göstermektedir. Bilindiği gibi CO_2 üretimi, diğer ürünlere mukayese ile oksijenin miktarının artması ile daha hızlı bir şekilde artmaktadır. Oksijen kısmi basıncı artırıldıkça 4 kPa'a kadar C_{2+} üretim hızı artmakta, bu değerden sonra belirgin bir artış gözlenmemektedir.

Oksijen konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi Şekil 8'de gösterilmiştir. $750^\circ C$ sıcaklıkta ve düşük oksijen kısmi basıncında yüzde 90'dan fazla bir seçicilik gözlenmiştir. Oksijen miktarı arttıkça C_{2+} seçiciliği azalmıştır. Şekil 8'de oksijen kısmi basıncı 0.45 kPa olduğunda C_{2+}

seçiciliği % 91.2 olduğu görülmektedir. Halbuki; 9.34 kPa'da seçicilik % 21.9'e düşmektedir. CO₂ seçiciliği ise 750°C'de oksijen kısmi basıncının artırılmasıyla % 8.7den % 78.1'e artmıştır. P_{O₂}=0.45 kPa olduğunda metan dönüşümü 3.76 % iken, 9.34 kPa oksijen kısmi basıncına gelindiğinde 38 %'e yükselmiştir. Ancak bu durumda da seçicilik azalmıştır.

Şekil 9'da oksijen kısmi basıncının C₂₊ verimine etkisi, sabit metan kısmi basıncında (18.2 kPa) fakat üç değişik sıcaklıkta (700°C, 750°C ve 800°C) mukayese edilmiştir. C₂₊ verimi sıcaklık arttıkça artmakta, fakat 750°C ile 800°C arasında çok belirgin bir farklılık görülmemektedir.

Oksidatif kupling reaksiyonunda önemli olan parametrelerden biri de verimliliğidir. Şekil 10'de oksijen konsantrasyonunun verimlilik üzerine etkisi görülmektedir. Verimlilik değerleri, yüksek oksijen kısmi basıncında ve düşük oksijen konsantrasyonunda artan bir eğilim göstermektedir. Oksijen kısmi basıncı 4.5 ile 9.5 kPa arasında iken, verimliliğin oksijen konsantrasyonu üzerine çok belirgin bir bağımlılığı yoktur. En yüksek verimlilik 800°C'de 9.5 civarındadır.

Daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında ve P_{O₂}=0.45 kPa değerinde C₂H₆ seçiciliğinin azaldığı fakat aynı zamanda C₂H₄ seçiciliğinin arttığı Şekil 11'de görülmektedir.

Şekil 12'de ise Etilen/Etan oranının yüksek oksijen kısmi basınçlarında 0.4'den 1.6'ya doğru artan bir eğilim gösterdiği görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığının bu oran üzerinde önemli bir faktör olduğu da bu şekilden görülmektedir. Şekil 13, C₂H₄ / C₂H₆ oranının 700-800°C arasında artan bir eğilim gösterdiğini göstermektedir. Bu şekildē rapor edilen verilerin kullanılan en düşük oksijen basıncına (0.45 kPa) karşılık geldiğine dikkat edilmelidir.

Bu çalışmanın sonuçları göstermektedir ki, disprosium oksit % 90'dan yüksek seçicilik ve % 10'dan düşük verimlilik göstermektedir. Daha önceden de belirtildiği gibi oksijen konsantrasyonu ve sıcaklık, katalizörün aktivitesini etkileyen önemli faktörlerdir. Ancak Şekil 7 ve 8'deki sonuçları açıklamak için daha detaylı kinetik çalışmalar gerekmektedir. Oksijen kısmi basıncı 4.5 kPa'dan büyük olmamalıdır; aksi takdirde istenmeyen reaksiyonlar olur. Yüksek C₂₊ seçiciliği içinse, reaksiyon sıcaklığı 750°C civarında tutulmalıdır. Bunun yanısıra oksijen kısmi basınç ve sıcaklığındaki artış C₂H₄ / C₂H₆

oranının yükselmesine neden olmaktadır. Bundan çıkarılacak sonuç ise, etanın gaz fazında etilene dehidrojenize olmasıdır. Ayrıca oksijen kısmi basıncında daha fazla yapılacak bir artış metanın CO₂'e oksitlenmesi reaksiyonunu artırır.

Alkali ve nadir toprak metallere oluşan süper iletken tip maddelerin katalizör olarak kullanıldığı çok yeni çalışmalar ve çok az katalitik veri literatürde mevcuttur. Bu nedenle, bu çalışmada süper iletken malzeme hazırlama metodlarına göre hazırlanan La₂CuO₄, La_{1.8}Ba_{0.2}CuO ve YBa₂Cu₃O_{7-x} gibi katalizörlerin yapılarak bunları değerlendirme çalışmasına da gerek duyulmuştur.

Deneyler 1023 K sıcaklığında, 25 mL/dak-g katalizör akış hızında ve 18 kPa metan kısmi basıncında, La₂CuO₄, La_{1.8}Ba_{0.2}CuO ve YBa₂Cu₃O_{7-x} katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. Parametre olarak oksijen kısmi basıncı sistematik olarak değiştirilmiş, katalitik performans sonuçları yüzde metan, oksijen dönüşümü ve C₂H₄, C₂H₆ ve CO₂ seçicilikleri cinsinden Tablo 2'de verilmiştir. Bu tablodaki veriler kullanılarak hesaplanan toplam C₂₊ seçiciliği ve % verim değerleri de bu tabloda verilmiştir.

Tablo 2'deki La₂CuO₄ ve La_{1.8}Ba_{0.2}CuO katalizörleri karşılaştırıldığında özellikle düşük oksijen kısmi basınçlarında mesela P_{O₂}=0.9kPa'da baryumun pozitif etkisi gözlenmektedir. Baryum elementi La₂CuO₄ katalizörünün yapısına ilave edildiğinde, C₂₊ seçiciliği % 43.0'den % 58.3'e ve verimlilik değerleri % 1.0'den %1.4'e artmaktadır. Bununla birlikte metan dönüşümü yaklaşık olarak yarı değerine düşmüştür. Bu olay CO_x oluşumu ile açıklanabilir çünkü % CO₂ seçiciliği baryum olmayan katalizörde % 41.8'den % 57'ye artmaktadır.

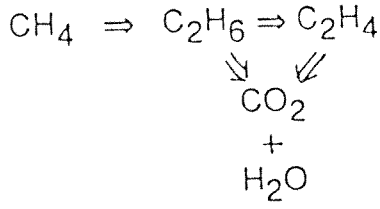
Katalizör metalinin bazik olması ve destek maddesinin cinsinin metanın oksidatif kupling reaksiyonunun seçiciliğinde önemli bir faktör olduğu literatürden kesin olarak bilinmektedir. Genel olarak, Be, Mg, Ca, Sr ve Ba oksit katalizörlerinin aktivite ve seçicilikleri elementin atom ağırlığı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Çünkü bu katalizörün bazikliğini artırmaktadır [24]. Tablo 2'de YBa₂Cu₃O_{7-x} katalizörünün % baryum miktarının (mol cinsinden) diğer katalizörler arasında en yüksek olduğu gösterilmektedir. Ortorombik kristal yapısında olan YBa₂Cu₃O_{7-x} deki baryum atomu sayısı 2, K₂NiF₄-tipi La_{1.8}Ba_{0.2}CuO'deki baryum atomu sayısı 0.2, bozunmuş K₂NiF₄-tipi yapıda

olan La_2CuO_4 'deki baryum sayısı ise sıfırdır. Ayrıca bu gözlemlere paralel olarak $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ katalizörünün düşük oksijen kısmi basıncında ($P_{\text{O}_2}=3.0$ kPa) % 86.3 gibi yüksek bir seçicilik gösterdiği görülmekte, halbuki aynı oksijen kısmi basıncında $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}$ katalizörünün C_{2+} seçiciliği % 44.4 'de kalmaktadır. Bu sonuçlar baryumun varlığının kristalde belirli oksijen noktalarında giderek artan bir yük eksikliğine sebep olduğu ve bunun da daha yüksek C_{2+} seçiciliğine neden olduğu fikrini kuvvetlendirmektedir [27]. Katalitik seçicilik performansının açıklanmasında tedbirli davranmak gereklidir, çünkü yitriumun 1.katalizördeki varlığı seçiciliği ayrıca etkilemektedir. Literatürde Y_2O_3 'ün metanın oksidatif kupling reaksiyonundaki performansı ile ilgili çok az veri vardır. Deboy [25] tarafından verilen verilerde La_2O_3 katalizörünün Y_2O_3 katalizörüne göre daha yüksek aktivite ve seçicilik gösterdiği belirtilmektedir. Birinci katalizörde Y, La'nın yerini aldığı için daha yüksek seçicilik belki de yalnızca Ba'nın yerleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu maddelerin katalitik performansı ile ilgili diğer bir husus da bu üç değişik katalizörün deney öncesi ve deney sonrası X-ışını kırılımı verilerinin farklı olmasıdır. Bu sonuçlar Şekil 17,18,19'da sıra ile gösterilmiştir. Hernekadar başlangıç maddeleri, La_2CuO_4 , $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}$ ve $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'in stoikiometrileri ile tutarlı ise de reaksiyon sırasında x-ışını kırım verilerindeki değişiklik kristalin içindeki oksijenin ve oksijen boşluklarının rolü olduğunu göstermektedir.

Tablo 3 ve 4, 18 kPa sabit metan kısmi basıncında, 1023 K sıcaklığında ve 12.5 mL/dak-g katalizör basıncında verilen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ katalizörünün katalitik performansında zamana bağlı değişikliği göstermektedir. Metanın zamana bağlı dönüşüm grafiği Şekil 15'de verilmekte ve bundan katalizörün zamanla çok az deaktive olduğu anlaşılmaktadır. Aynı durum C_{2+} seçiciliğinin zamana bağlı değişim grafiğinde de görülmekte ve bu da Şekil 16'de verilmektedir.

Akış hızının C_{2+} seçiciliği ve % verim üzerine etkisi $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ katalizörü için iki değişik oksijen kısmi basıncında (3.0 ve 9.1 Kpa) Tablo 4'de verilmiştir. (Metan kısmi basıncı sabit ve 18 kPa, sıcaklık ise 1023 K'dir). Daha düşük akış hızları daha yüksek % metan dönüşümlerine neden olmaktadır ki bu da beklenen bir sonuçtur ($P_{\text{O}_2}=3.0$ kPa için 5.7'ye karşı 1.6 ve $P_{\text{O}_2}=9.1$ kPa için 27.3'e karşı 6.2). Ancak seçicilikler düşmektedir ($P_{\text{O}_2}=3.0$ kPa için 40.3'e karşı 86.3 ve $P_{\text{O}_2}=9.1$ kPa için 1.43'e karşı 62.8). Bu durumda, düşük

akış hızları yüzünden tutulma zamanı artmakta ve bu da aşağıdaki CO₂ üretimi ile sonuçlanan zincirleme reaksiyonları artırmaktadır;



BET yüzey alanı sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. YBa₂Cu₃O_{7-x} katalizörü nispeten daha düşük yüzey alanına sahiptir ve bu da istenen bir özelliktir çünkü bu durum yüksek difüzyon katsayısına neden olmaktadır. Bu yüksek difüzyon katsayısı da seçicilik üzerine akış hızındakine benzer bir etki yapmaktadır.

SONUÇ

Saf oksitler, impregne edilmiş oksitler, perovskitler, spineller ve süperiletken tipi oksitler olmak üzere beş ayrı kategoride hazırlanan katalizörler aktivite ve selektivite açısından test edilmişler ve şu neticeler elde edilmiştir:

1. a) Saf oksitler arasında en yüksek C₂₊ seçiciliği ve verimi, düşük oksijen kısmi basıncında (P_{O₂} < 4.5 kPa) disprosium oksit katalizöründe (% 90 C₂₊ seçiciliği ve < % 10 C₂₊ verimi) görülmüştür. Literatürde de belirtildiği gibi bu reaksiyonda oksijen konsantrasyonu (veya kısmi basıncı) ve sıcaklık, katalizörlerin hem aktivitesini hem de seçiciliğini tayin eden önemli iki değişkendir. Optimum reaksiyon sıcaklığı, Dy₂O₃ katalizörü için 1023 K (750°C) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca oksijen kısmi basıncının ve sıcaklığının arttırılması C₂H₄/C₂H₆ oranının artmasına sebep olmuştur. Bu da etanın gaz fazında etilene dehidrojene olarak dönüştüğünü göstermektedir. Yalnız, oksijen kısmi basıncının çok fazla artması halinde, CO₂'e oksidasyon reaksiyonu önem kazanmaktadır.

b) Saf oksitlerden niobium oksit (Nb₂O₅) katalizörü ise daha yüksek oksijen kısmi basıncında (veya düşük P_{CH₄}/P_{O₂} oranlarında) hem aktif hem de seçici bir performans göstererek 1023 K sıcaklığında % 15 metan dönüşümü ve % 80'den yüksek C₂₊ seçiciliği ile % 12 C₂₊ verimine erişmiştir.

2. İmpregne edilmiş oksitler arasında en iyi performansı ağırlık bazında % 5 miktarda Nb_2O_5 üzerine impregne edilmiş Dy_2O_3 katalizörü göstermiştir. Bu katalizör ile, 1023 K sıcaklığında ve 18.2 kPa metan kısmi basıncında % 20 dönüşüm ve % 90'dan daha yüksek seçicilik elde edilmiştir ki bu netice test edilen katalizörler arasında görülen en iyi neticedir. Ayrıca, dünya açık literatüründe rapor edilen en yüksek verimlerden birisi olma özelliğini taşımaktadır.

3. Test edilen çeşitli perovksit ($MnSmO_3$, $MnDyO_3$) ve spinel tipi ($MgAl_2O_4$) katalizörler düşük verim göstermiştir.

4. Süper iletken - tipi oksitler ise çok yüksek verim göstermemelerine karşılık, metan oksidatif kupling reaksiyonu açısından ilginç bilimsel neticeler ve bağlantılar (Ba elementinin seçiciliğe olumlu etkisi gibi) elde edilmiştir.

PROJEDEN KAYNAKLANAN YAYINLAR

1. Altın O., Önal I., Doğu T., and Butt J.B., "Dysprosium Oxide for Oxidative Coupling of Methane" NATO ASI Series Chem.Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products Series E : Applied Sciences-Vol.225 pp.317-323 (1993).
2. Altın, O., "Doğal Gazdan Etilen Üretimi", TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, Eylül 1992 nüshası, sayfa : 46-47.
3. Erarslanoğlu Y., Önal I., Doğu T., Butt J.B., "Oxidative Coupling of Methane on Superconductor-Type Catalytic Materials", AIChE Annual Meeting, Miami, Nov. 1992.
4. Ibid. Chemical Engineering Communications dergisine yayın için sunuldu.
5. Altın, O., Önal I., Doğu, T., Butt, J.B., "Efficient Catalysts for Methane Coupling to Higher Hydrocarbons", Catalysis Letters dergisine yayın için sunuldu.

KAYNAKLAR

1. Keller, G.E., and Bhasin, M.M., *J.Catal.* 73, 9 (1982).
2. Hinsen, W., Bytyn, W., and Baerns, M., in "Proceedings, 8th International Congress on Catalysis", Vol.3, p.581 (1981).
3. Hinsen, W., and Baerns, M., *Chem.Ztg.* 107, 223 (1983).
4. Ito, T., and Lunsford, J.H., *Nature (London)* 314, 721 (1985).
5. Ito, T., Wang, J.X., Lin, C.H., and Lunsford, J.H., *J.Amer.Chem.Soc.*, 107, 5026 (1985).
6. Jones, C.A., Leonard, J.J., and Sofranko, J.A., U.S. Patents 4,443,644; 4,443,645; 4,443,646; 4,443,647; 4,443,648; 4,443,649; 4,444,984 to Atlantic Richfield Co. (1984).
7. Sofranko, J.A., Leonard, J.J., and Jones, C.A., *J. Catal.* 103, 302 (1987).
8. Mitchell, H.L., III, and Woghorne, R.H., U.S. Patents 4,172,180(1979); 4,205,194 (1980); and 4,239,658 (1980) to Exxon Res. and Eng. Co.
9. Otsuka, K., Junno, K., and Morikawa, A., *Chem.Lett.*, 499 (1985).
10. Otsuka, K., Junno, K., and Morikawa, A., *J. Catal.* 100, 353 (1986).
11. Otsuka, K., and Nakajima, T., *Inorganica Chimica Acta*, 120, 127 (1986).
12. Otsuka, K., and Jinno, K., *Ibid.* 121, 237 (1986).
13. Lee, J.S., and Oyama, S.T., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 30 (2), 249 (1988).
14. Dubois, Jean-Luc, and Cameron, C.J., *Applied Catalysis*, 67, 49 (1990).
15. Amenomiya, Y., V.J. Birss, M.Goledzinowski, J.Galuszka, and A.R. Sanger, *Catalysis Reviews*, 32, No.3, 163 (1990).
16. Hutchings, G.J., M.S. Scurell and J.R.Woodhouse, *Chem.Soc.Rev.*, 18, 251, (1989).
17. R.E. Bickley, V. Fawcett and L. Shields, *J. Mat. Sci. Lett.*, (1989) 745.
18. K. Tabata, H.Fukuda, S. Kochiki, N.Mizuno and M. Misono, *Chem.Lett.*, (1988) 799.
19. H.Shimada, S.Miyama and H.Kuroda, *Chem.Lett.*, (1988) 1797.
20. H.Shimada and K. Hyomen *9* (1988) 489.
21. N.Mizuno, M. Yamato and M. Misono, *J.Chem.Soc.*, (1988), 887.

22. I. Halasz, Appl.Catal., 47(1989) 17.
23. I.Lee and Ng.K.Y.S., Catal.Lett., 2(1989) 403.
24. M.Baerns, Oxidative Coupling of Methane for the Utilization of Natural Gas, NATO ASI on Chem. Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products, Aug. 25 - Sept. 4, 1991, London, Ontario, Canada.
25. J.M. Deboy and R.F. Hicks, Ind. Eng. Chem. Res., 27 (1988) 1577.
26. M.P. Kaminsky, G.W.Zajac, J.C.Campuzano, M.Faiz, L.Beaulaigue, K.Gofron, G.Jennings, J.M.Yao and D.K. Saldin, J.Catal., 136 (1992) 16.

Tablo 1. Katalizörlerin BET Yüzey Alanı ve Ortalama Gözenek Çapı Ölçüm Neticeleri

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
Sm ₂ O ₃	5.48	197
Dy ₂ O ₃	3.48	145
MgO	15.7	290
Nb ₂ O ₅	12.6	161
15 wt % Sm ₂ O ₃ / MgO	31.8	200
15 wt % Dy ₂ O ₃ / MgO	29.0	248
5 wt % Dy ₂ O ₃ / Nb ₂ O ₅	3.0	86.4
MnSmO ₃	2.48	102.3
MnDyO ₃	2.02	138.0
MgAl ₂ O ₄ 750°C de kalsine edilmiş	71	280
MgAl ₂ O ₄ 900°C de kalsine edilmiş	34	263

Tablo 2. Test edilen katalizörlerin aktivite ve seçicilik neticeleri

Katalizör Tipi	Operasyon Şartları		Dönüşüm (%)		Seçicilik (%)				Verim(%)	
	T(K)	P _{O₂} (kPa)	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ +	C ₂ +	
Sm ₂ O ₃	1023	1.37	5.84	-	27.4	35.9	36.7	63.3	3.7	
	1023	3.5	14.9	81.5	29.8	27.8	42.4	57.6	8.6	
Dy ₂ O ₃	973	1.37	6.6	-	21.7	44.8	33.6	66.5	4.4	
	1023	1.37	7.9	-	28.4	3.1	28.7	71.5	5.6	
	973	3.5	15.0	-	16.2	21.5	62.3	37.7	5.6	
	1023	3.5	17.6	-	24.5	20.0	55.5	44.5	7.8	
Mn ₂ O ₃	1023	3.5	8.8	-	-	-	72.0	28.0	2.5	
MgO (750°C'de kalsine edilmiş)	1023	1.37	3.9	-	46.7	13.7	39.6	60.4	2.3	
	1023	3.5	7.4	-	42.8	8.0	49.2	50.8	3.8	
MgO (900°C'de kalsine edilmiş)	1023	1.37	8.5	-	18.6	2.3	79.1	20.8	1.8	
	1023	3.5	12.9	-	20.7	1.2	78.2	21.8	2.8	
Nb ₂ O ₅	1023	1.37	2.8	-	59.8	24.6	14.5	85.6	2.4	
	1023	3.5	6.2	-	65.0	13.7	21.3	78.7	5.9	
SmMnO ₃	1023	3.5	10.7	-	-	-	88.9	11.1	1.2	
DyMnO ₃	1023	3.5	8.2	-	-	-	88.0	12.0	1.0	
% 15 Sm/MgO	1023	1.37	10.1	-	14.4	8.2	77.4	22.6	2.3	
	1023	3.5	20.8	-	12.3	4.8	82.8	17.2	3.6	
% 15 Dy/MgO	1023	1.37	6.3	-	21.5	8.7	69.9	30.2	2.3	
	1023	3.5	9.0	-	23.9	9.6	66.6	33.4	3.6	
% 1 Li/Dy ₂ O ₃	1023	1.37	5.2	-	40.1	21.5	21.5	61.6	3.2	
	1023	3.5	13.1	-	36.0	7.7	7.7	43.7	5.7	
% 1 Li/Nb ₂ O ₅	1023	1.37	2.7	-	67.2	17.8	15.1	84.9	2.3	
	1023	3.56	7.5	-	61.4	10.0	28.6	71.4	5.3	

Katalizör Tipi	Operasyon Şartları		Dönüşüm (%)		Seçicilik (%)				Verim (%)	
	T(K)	P _{O₂} (kPa)	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ +	C ₂ +	
% 5 Li/Nb ₂ O ₅	1023	1.37	3.6	-	47.9	20.9	30.7	68.7	2.5	
	1023	3.5	8.4	-	60.4	16.7	23.0	77.0	6.5	
MgAl ₂ O ₄ (750°C'de kalsine edilmiş)	1023	1.37	3.7	-	14.4	16.9	68.7	31.3	1.2	
	1023	3.5	14.3	-	6.9	4.5	88.6	11.4	1.6	
MgAl ₂ O ₄ (900°C'de kalsine edilmiş)	1023	1.37	6.9	-	9.5	9.6	81.0	16.1	1.1	
	1023	3.5	12.4	-	7.5	5.7	86.7	13.2	1.6	
% 5 Dy ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	973	1.82	5.3	-	43.9	32.4	23.7	76.3	4.0	
	973	3.64	9.0	-	44.3	23.9	31.9	68.1	6.1	
	1023	1.82	3.5	-	37.4	13.3	49.3	50.1	1.8	
	1023	3.64	7.5	-	38.3	5.3	56.3	43.7	3.3	
La ₂ CuO ₄	1023	0.9	2.4	67.3	21.0	22.0	57.0	43.0	1.0	
	1023	3.5	5.7	35.8	32.0	18.0	51.0	50.0	2.8	
	1023	7.3	9.5	34.0	20.0	16.0	64.0	36.0	3.4	
La _{1.8} Ba _{0.2} CuO	1023	0.9	2.5	36.5	26.3	32.0	41.8	58.3	1.4	
	1023	3.0	5.3	40.8	23.6	20.8	55.6	44.4	2.4	
	1023	4.6	6.2	29.7	27.2	23.1	49.8	50.2	3.1	
	1023	9.1	11.4	31.2	24.7	15.0	60.3	39.7	4.5	
	1023	9.3	13.6	37.2	24.3	13.2	62.5	37.5	5.1	
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	1023	0.5	0.3	4.7	54.2	45.7	0.0	100.0	0.3	
	1023	3.0	1.6	5.8	44.7	41.6	13.7	86.3	1.4	
	1023	4.6	2.7	8.8	39.4	34.0	26.7	73.4	2.0	
	1023	9.1	6.2	12.4	40.5	22.2	37.2	62.8	3.9	

Reaksiyon şartları :

= 101.3 kPa

= 18.2 kPa

= 25 mL/dak-g katalizör

Toplam basınç

Metan kısmi basıncı

Gaz akış hızı

TABLO 3

YBa₂Cu₃O_{7-x} katalizörünün katalitik performansının
zamana göre değişimi

P _{CH₄} = 18 kPa, P _{O₂} = 3.0 kPa, T = 1023 K, Gaz Akış Hızı = 12.5 ml/dak-g katalizör.							
zaman [dak]	% Dönüşüm		% Seçicilik				% Verim
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂₊	YC ₂₊
18	7.7	82.5	1.8	10.3	87.9	12.4	0.9
78	8.6	70.9	14.0	23.5	62.4	37.5	3.2
320	5.7	46.5	21.7	18.6	59.7	40.3	2.3

TABLO 4

YBa₂Cu₃O_{7-x} katalizörünün katalitik performansının zamana göre değişimi

P _{CH₄} = 18 kPa, P _{O₂} = 9.1 kPa, T = 1023 K, Gaz Akış Hızı = 12.5 ml/dak-g katalizör.							
zaman [dak]	% Dönüşüm		% Seçicilik				% Verim
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ +	YC ₂ +
415	25.2	85.0	13.4	6.4	80.3	19.7	5.0
462	26.4	89.4	12.5	7.0	80.5	19.5	4.9
505	28.1	96.4	11.2	6.6	82.1	17.9	5.0
705	21.9	71.8	15.0	7.9	77.1	22.9	5.0
738	27.3	96.9	9.4	4.9	85.7	14.3	3.9

TABLO 5

YBa₂Cu₃O_{7-x} için gaz akış hızının C₂₊ seçiciliği ve verim üzerine etkisi

P _{CH₄} = 18 kPa, T = 1023 K,								
Gaz akış hızı (ml/dak-g katalizör)	P _{O₂} (kPa)	% Dönüşüm		% Seçicilik			% Verim	
		CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂₊	HC ₂₊
25	3.0	1.6	5.3	44.7	41.6	13.7	86.3	1.4
12.5	3.0	5.7*	46.5*	21.7*	18.6*	59.7*	40.3*	3.3*
25	9.1	6.2	12.4	40.5	22.2	37.2	62.8	3.2
12.5	9.1	27.3**	96.9**	9.4**	4.9**	85.7**	14.3**	3.9**

* Reaksiyonun başlamasından 320 dakika sonra

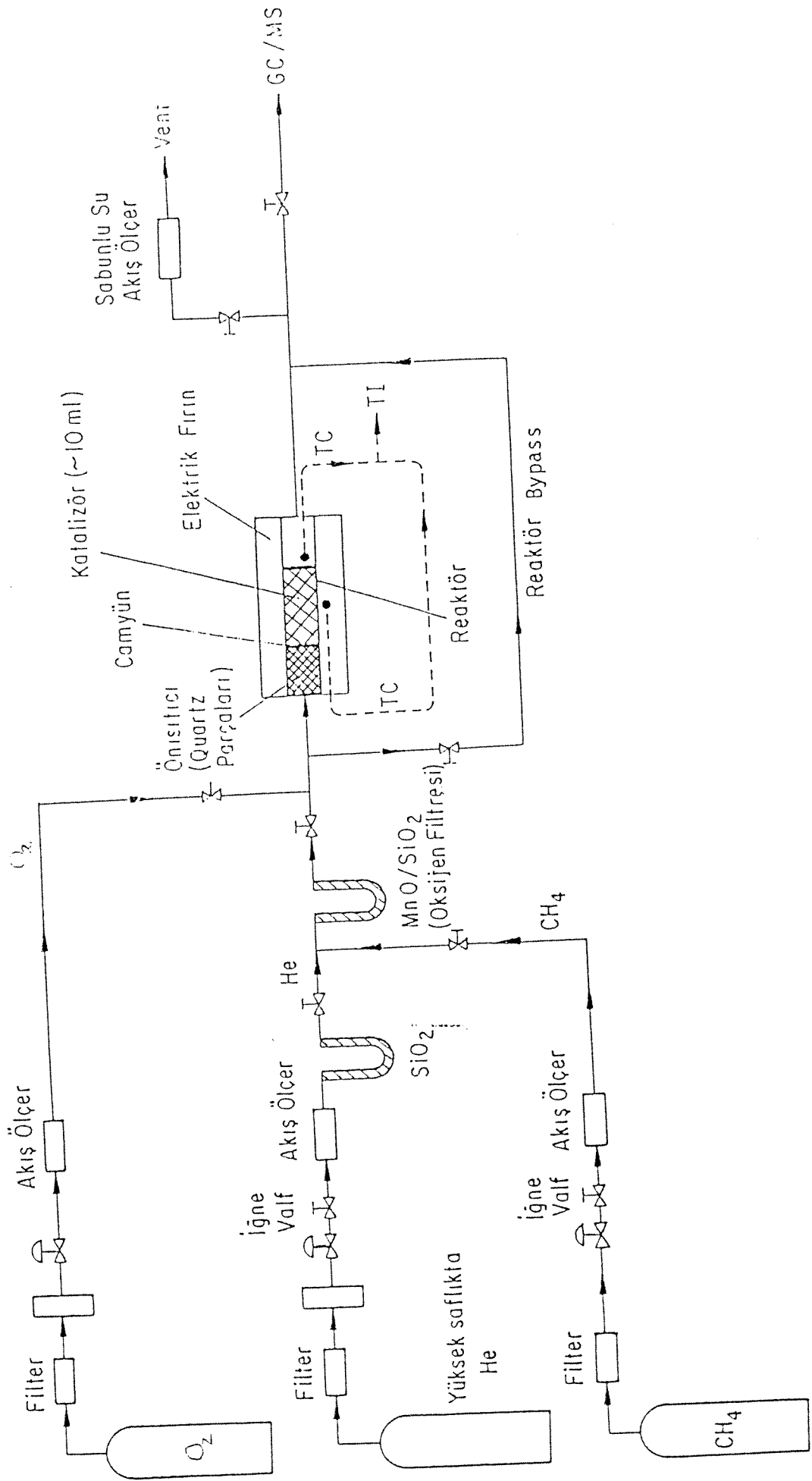
** Reaksiyonun başlamasından 728 dakika sonra

TABLO 6

Katalizör numunelerinin reaksiyon sonrası yüzey alanlarının BET metodu ile ölçüm sonuçları

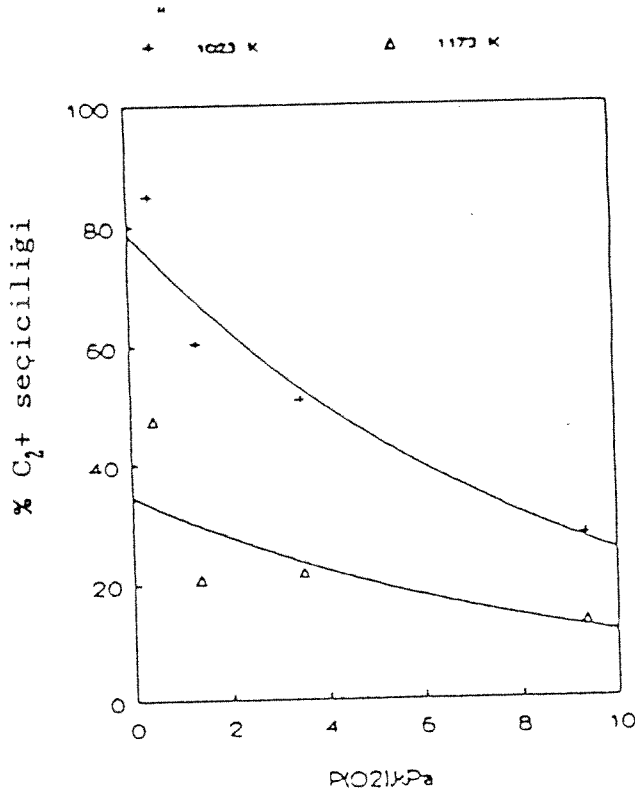
Katalizör	Yüzey alanı (BET Metodu ile) (m ² /g)
-----------	---

La ₂ CuO ₄	3.82
La _{1.8} Ba _{0.2} CuO	4.98
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	0.30

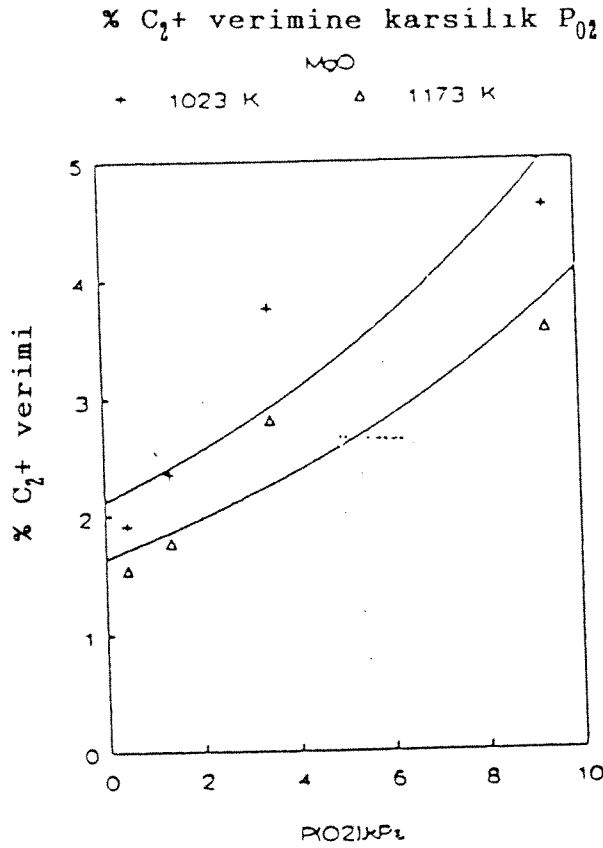


Katalizör Test Ünitesinin Akış Şeması

Şekil - 1

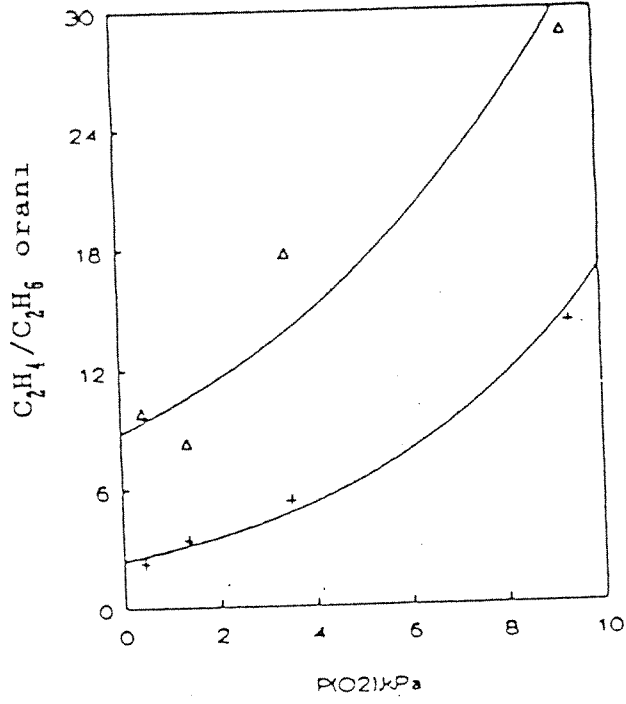


Şekil 2. Kalsinasyon sıcaklığının C_2+ seçiciliği üzerine etkisinin MgO için 1023 K ve 18.2 kPa metan kısmi basıncında mukayesesi.

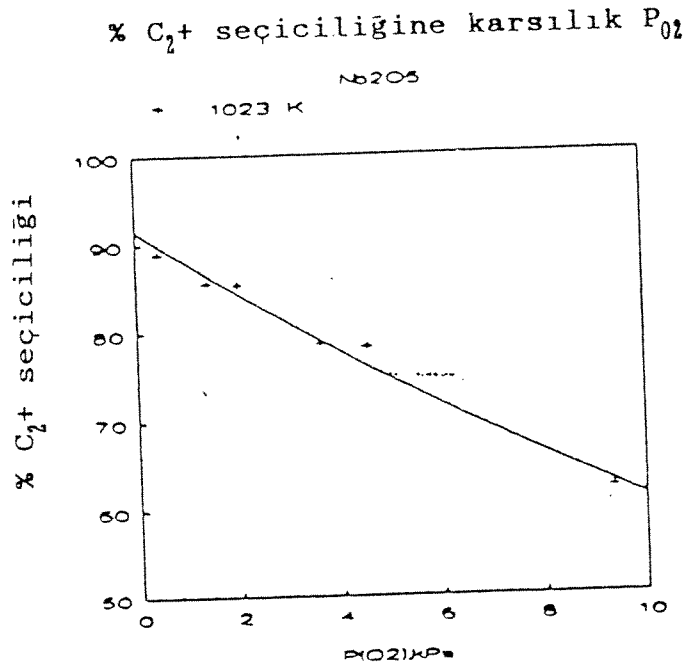


Şekil 3. Kalsinasyon sıcaklığının C_2+ verimi üzerine etkisinin MgO için 1023 K ve 18.2 kPa metan kısmi basıncında mukayesesi.

+ 1023 K Δ 1173 K



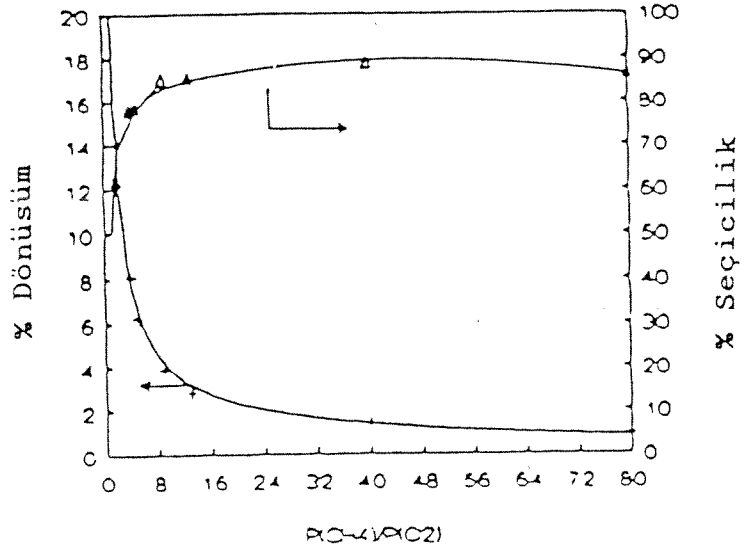
Şekil 4. Kalsinasyon sıcaklığının C_2H_4/C_2H_6 oranı üzerine etkisinin MgO için 1023 K ve 18.2 kPa metan kısmi basıncında mukayesesi.



Şekil 5. Oksijen kısmi basıncının C_{2+} seçiciliği üzerine 1023 K ve 18.2 kPa metan kısmi basıncında etkisi.

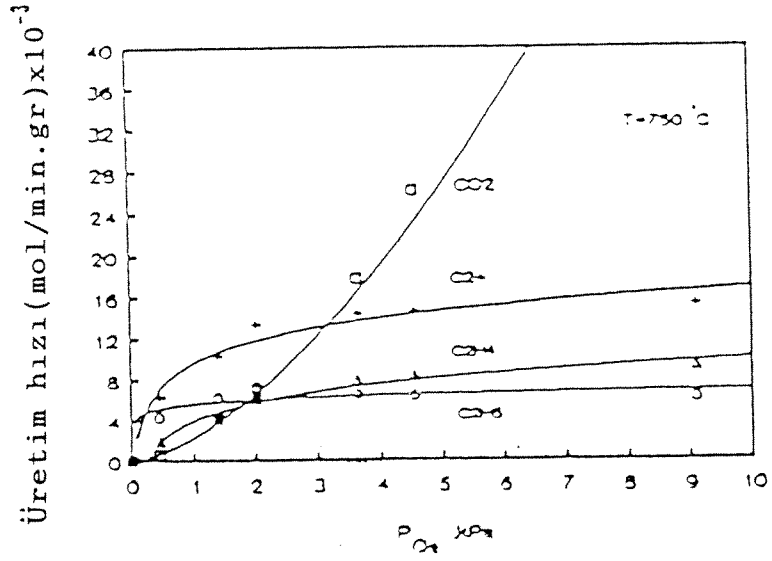
$P_{O_2} \times 10^2 = 18.2 \text{ kPa}$, $T = 1023 \text{ K}$, 5 g cat

+ C_2H_4 Δ C_2+



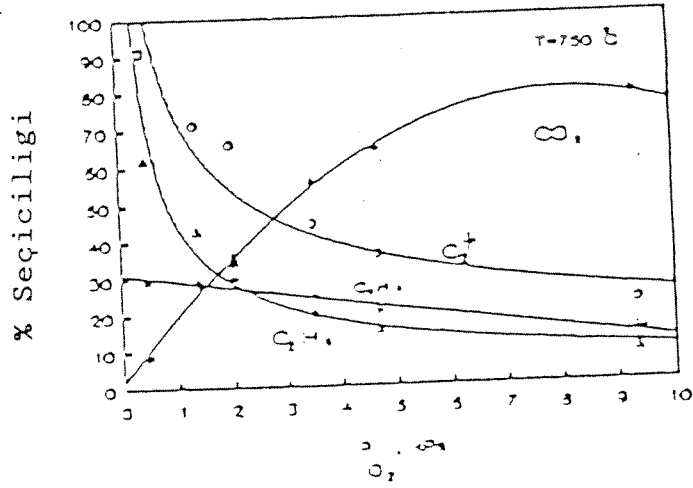
Şekil 6. Nb_2O_5 katalizörü için oksijen kısmi basıncının dönüşüm ve seçicilik üzerine etkisi.

Katalizör : Dy_2O_3

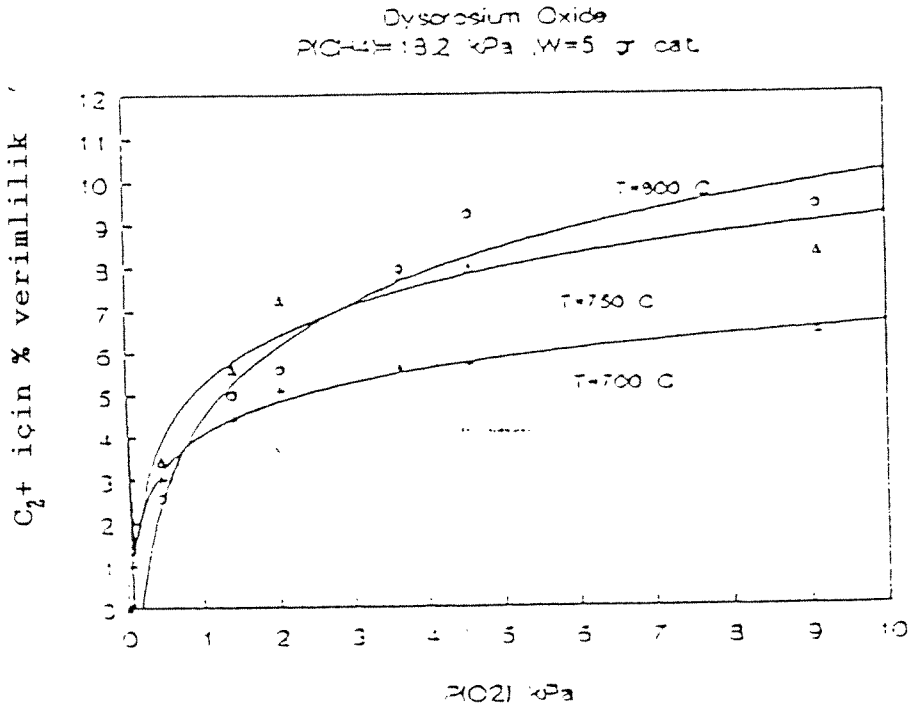


Şekil 7. Oksijen konsantrasyonunun C_2+ ürünlerinin oluşum hızı üzerine etkisi.

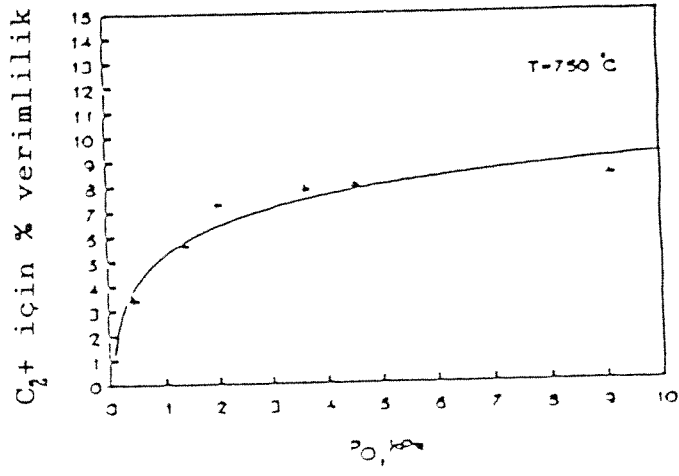
Katalizör : Dy₂O₃



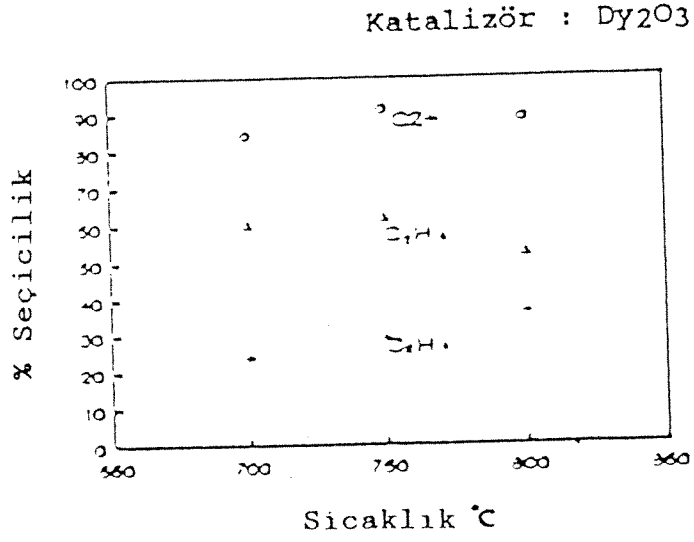
Şekil 8. Oksijenin C₂+ seçiciliği üzerine 750 °C sıcaklıkta etkisi.



Şekil 9. Oksijen kısmi basıncının C₂+ verimi üzerine 18.2 kPa metan kısmi basıncında etkisinin değişik sıcaklıklara göre mukayesesi.

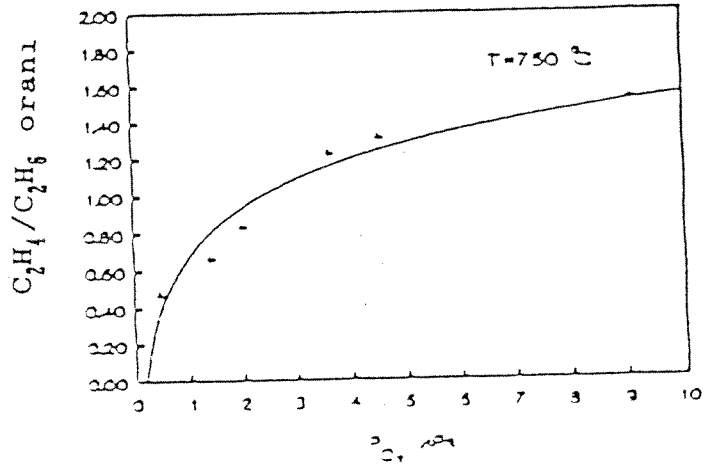


Şekil 10. Oksijenin C₂₊ verimi üzerine etkisi.



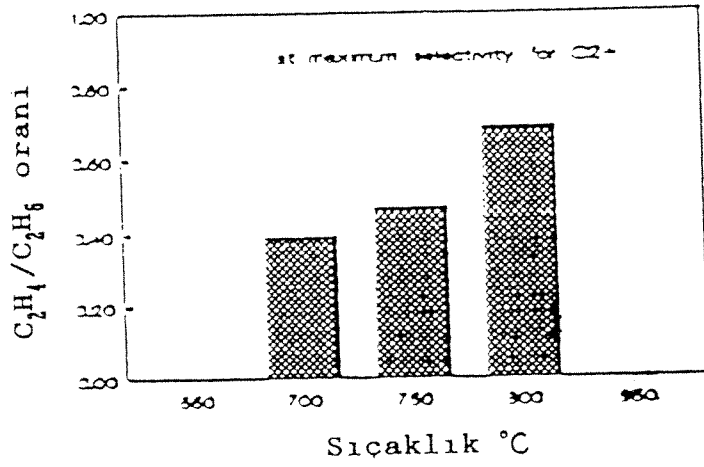
Şekil 11. Sıcaklığın C₂₊ ürünlerinin seçiciliği üzerine en düşük oksijen konsantrasyonunda etkisi.

Katalizör : Dy₂O₃

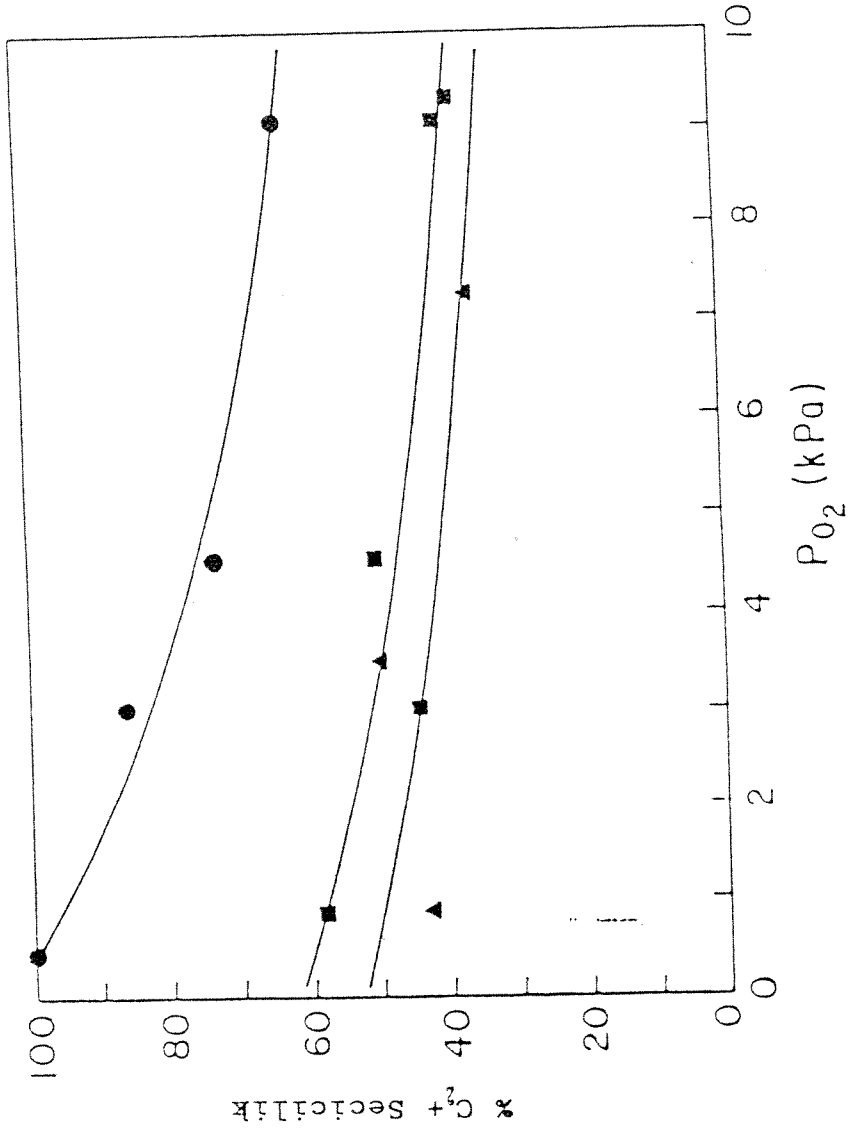


Şekil 12. Oksijenin etilen etan oranı üzerine etkisi.

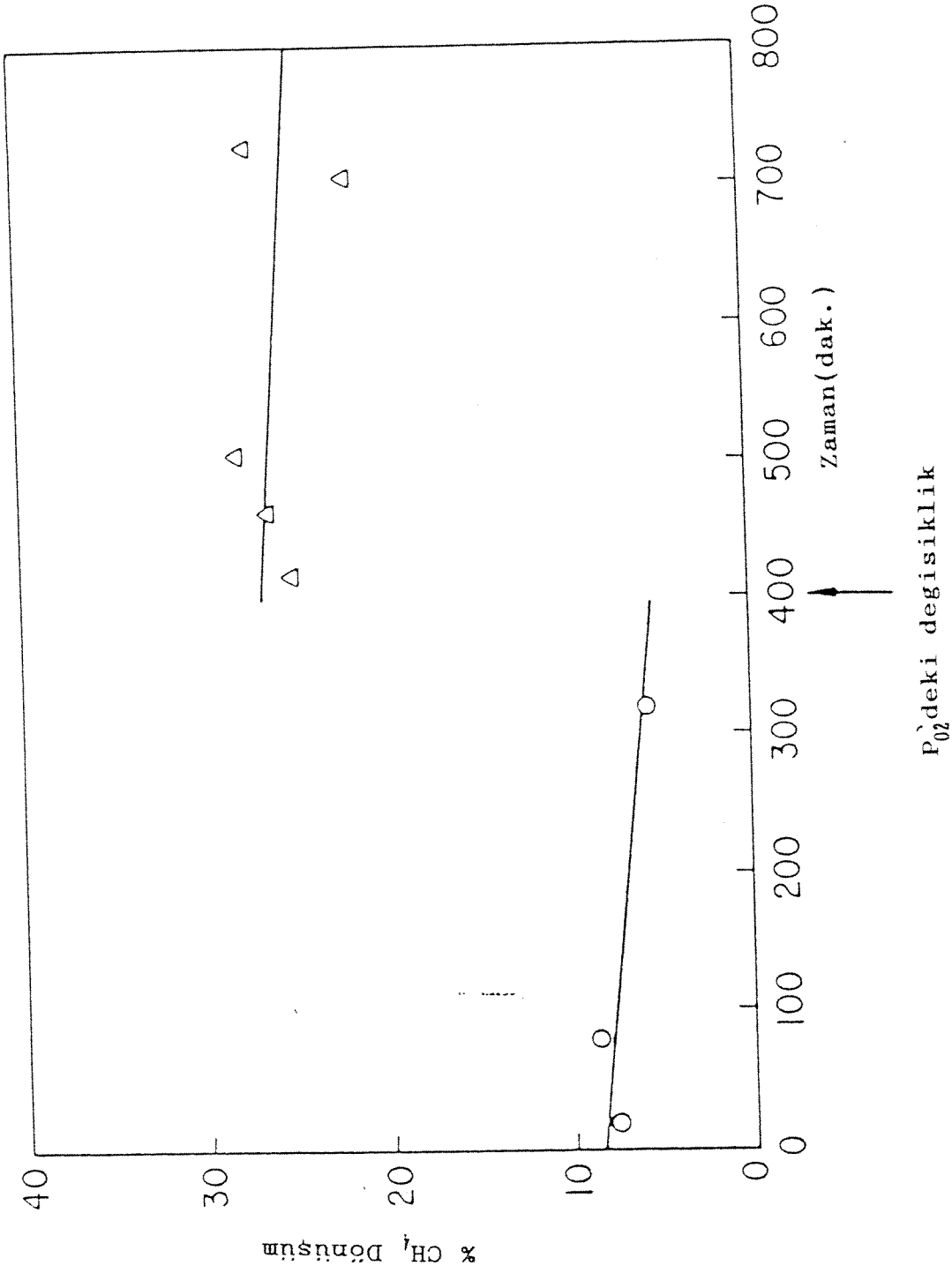
Katalizör : Dy₂O₃



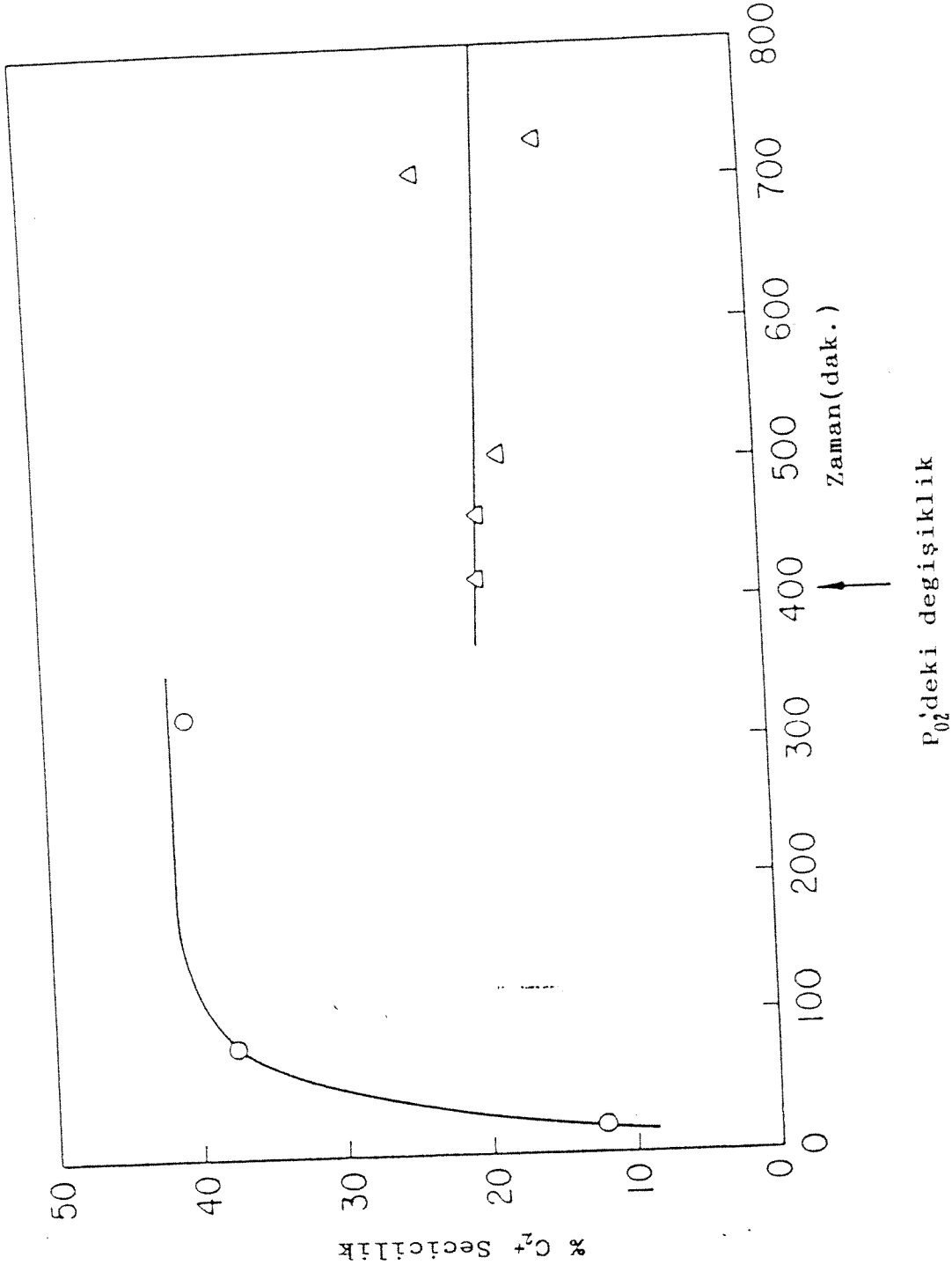
Şekil 13. Sıcaklığın etilen etan oranı üzerine etkisi.



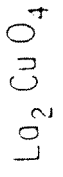
Şekil 14. C_2^+ seçiciliğinin O_2 kısmi basıncı ile sabit reaksiyon sıcaklığı olan 1023K de değişimi.
 (●) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, (■) $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO$, (▲) La_2CuO_4)



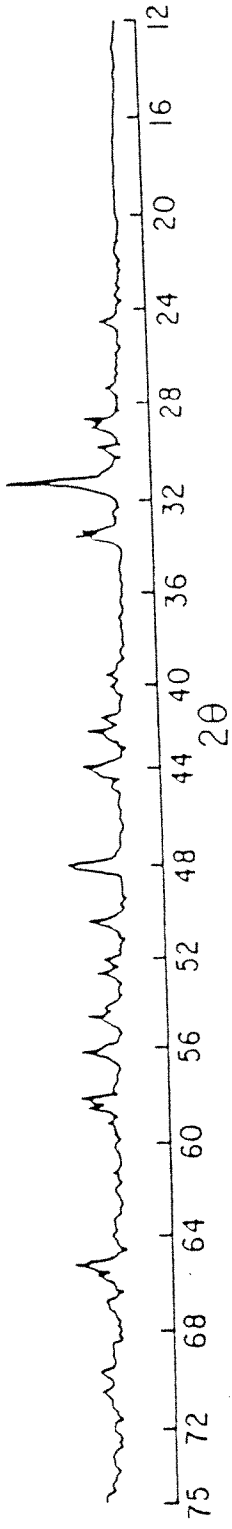
Şekil 15. % Metan dönüşümünün YBa₂Cu₃O_{7-x} katalizörü için reaktörde geçen zamana göre değişimi.



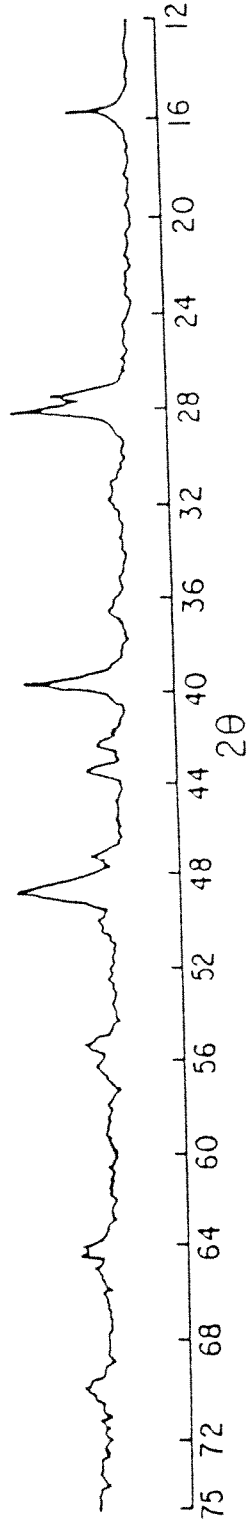
Şekil 16. % C₂+ seçiciliği değerlerinin YBa₂Cu₃O_{7-x} katalizörü için reaktörde geçen zamana göre değişimi



Reaksiyondan önce



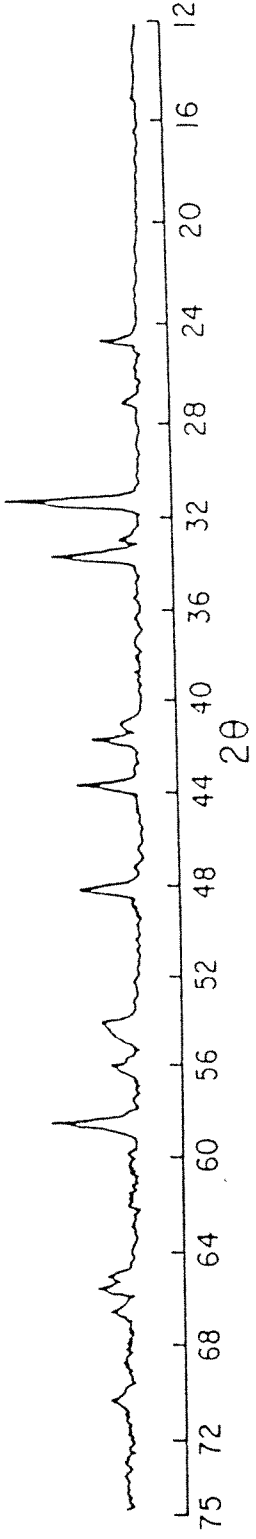
Reaksiyondan sonra



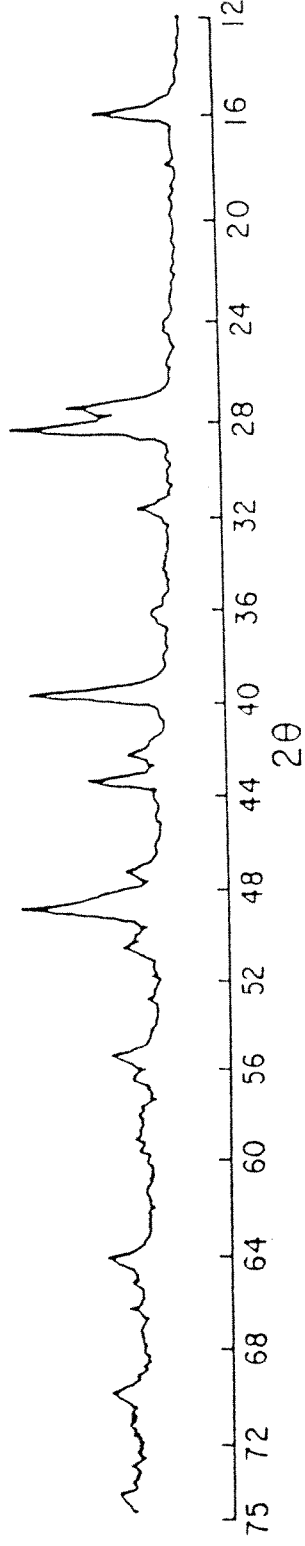
Şekil 17. La_2CuO_4 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırılımı verileri



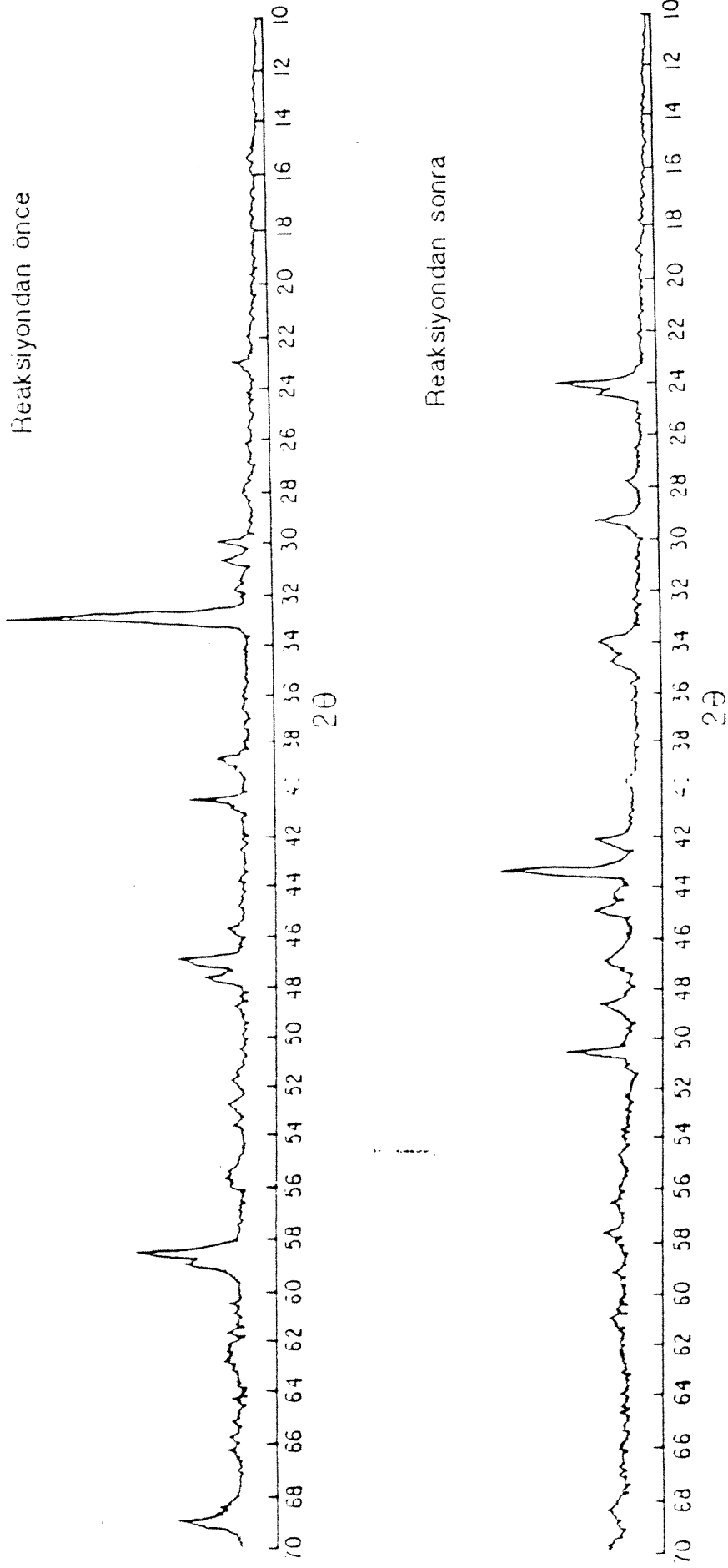
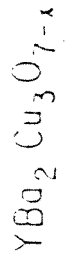
Reaksiyondan önce



Reaksiyondan sonra



Şekil 18. $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}$ katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırılımı verileri



Şekil 19. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırılımı verileri

EK A

EXPERIMENTAL RESULTS

PURE OXIDES

Reaction conditions

Reaction temperature : 1023 K
 Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 18.2 kPa

With oxygen partial pressure, P_{O_2} : 3.5 kPa

Catalyst Type	%Conversion		%Selectivity			%Yield	Ethane Ethene
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	C ₃ + C ₄ +	
Sm ₂ O ₃	14.9	81.5	29.8	27.8	42.4	8.6	0.93
Dy ₂ O ₃	14.2	75.1	40.1	21.3	38.1	8.8	0.54
MnO ₂	8.8		24.3	3.7	72.0	2.5	0.15
Sm ₂ O ₃ /MnO ₂	10.7		4.3	6.8	88.9	1.2	1.55
Dy ₂ O ₃ /MnO ₂	8.2	40.5	3.6	8.4	88.0	1.0	2.33

With oxygen partial pressure, P_{O_2} : 1.37 kPa

Catalyst Type	%Conversion		%Selectivity			%Yield	Ethane Ethene
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	C ₃ + C ₄ +	
Sm ₂ O ₃	5.84		27.4	35.9	36.7	3.7	1.31
Dy ₂ O ₃	5.36	48.8	36.2	43.8	19.9	4.3	1.21
MnO ₂	3.5		30.2	4.7	65.1	1.2	0.15
Sm ₂ O ₃ /MnO ₂	4.2		5.5	7.9	86.6	0.6	1.42
Dy ₂ O ₃ /MnO ₂	2.4		5.7	17.4	77.0	0.6	3.04

Dysprosium oxide at different temperatures:

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 18.2 kPa
 Reaction temperature : 973 K

Pressure ratio	% Conversion		% Selectivity				% Yield		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_2	CO_2	C_1+	C_2+	Ethene	
40	3.6		23.8	60.6	15.6	84.4	3.0	0.4	
13.3	6.6		21.7	44.8	33.6	66.4	4.4	0.5	
9.1	10.1		18.2	32.2	49.6	50.4	5.1	0.6	
5.2	15.0		16.2	21.5	62.3	37.7	5.6	0.75	
3.9	19.8		12.4	16.5	71.1	28.9	5.7	0.75	
1.95	31.5		10.9	9.5	79.5	20.4	6.4	1.15	

Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	% Conversion		% Selectivity				% Yield		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_2	CO_2	C_1+	C_2+	Ethene	
40	3.8		29.0	62.2	8.7	91.2	3.4	0.5	
13.3	7.9		28.4	43.1	28.7	71.4	5.6	0.66	
9.1	11.0		29.9	36.1	34.0	66.0	7.3	0.83	
5.2	17.6		24.5	20.0	55.5	44.5	7.8	1.22	
4.0	22.3		20.3	15.5	64.2	35.8	8.0	1.31	
2.0	38.0		13.2	8.7	78.0	21.9	8.3	1.52	

Reaction temperature : 1073 K

Pressure ratio	Conversion%			Selectivity%			Yield% Ethane	
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CO ₂	C ₂ +	C ₂ +	Ethane
40.0	2.9		36.1	52.6	11.2	88.8	2.6	0.69
13.3	6.5		36.3	40.5	23.2	76.8	5.0	0.89
9.0	11.8		22.6	25.0	52.5	47.6	5.6	0.91
5.0	14.8		30.8	22.9	46.3	53.7	7.6	1.35
4.0	23.9		20.8	17.8	61.4	38.6	9.2	1.17
2.0	36.7		16.9	8.8	74.3	25.7	9.4	1.92

Catalyst Type : Nb₂O₅

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
Total flow rate : 125 ml/min.
Catalyst Weight : 5 g.
Methane partial pressure(P_{CH₄}) : 18.2 kPa
Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH ₄	O ₂	C ₁ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₃ +	C ₂ +	Ethene	
80	0.9		56.8	29.7	13.6	86.4	0.8	1.9	
40	1.4		61.8	27.1	11.1	88.9	1.2	2.8	
13	2.8		59.8	25.6	14.5	85.6	2.4	2.3	
9	3.9		64.5	20.9	14.6	85.4	3.4	3.1	
5.2	6.2		65.0	13.7	21.3	78.7	5.9	4.8	
4	8.1		65.2	13.1	21.8	78.2	6.3	5.0	
2	14.0		55.7	6.5	37.8	62.2	8.7	8.6	

Catalyst type : MgO calcined at 750°C

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 62.5 ml/min.
 Catalyst Weight : 2.5 g.
 Methane partial pressure(P_{CH_4}) : 18.2 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield% Ethane	
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2+	C_2+	Ethene
40	2.3		58.5	25.7	15.7	84.9	1.9	0.4
13.3	3.9		46.7	13.7	39.6	60.4	2.3	0.3
5.2	7.4		42.8	8.0	49.2	50.8	3.8	0.2
2.0	16.6		26.0	1.8	76.2	27.8	4.6	0.07

Catalyst type : MgO calcined at 900°C

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 62.5 ml/min.
 Catalyst Weight : 2.5 g.
 Methane partial pressure(P_{CH_4}) : 18.2 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield% Ethane	
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2+	C_2+	Ethene
40	3.3		43.2	4.4	52.4	47.6	1.6	0.1
13.3	8.5		18.6	2.3	79.1	20.8	1.8	0.12
5.2	12.9		20.7	1.2	78.2	21.8	2.8	0.06
2.0	27.2		12.7	0.5	86.9	13.2	3.6	0.04

B.2 Impregnated Oxides

Catalyst type : 15wt% Sm/MgO

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 62.5 ml/min.
 Catalyst Weight : 2.5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 18.2 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield% Ethane	
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ +	C ₃ +	
13.3	10.1		14.4	8.2	77.4	22.6	2.3	0.6
5.2	20.8		12.3	4.8	82.8	17.2	3.6	0.4
2.0	41.9		7.7	2.1	90.2	9.8	4.1	0.3

Catalyst type : 15wt%Dy/MgO

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 62.5 ml/min.
 Catalyst Weight : 2.5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 18.2 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield% Ethane	
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ +	C ₃ +	
13.3	6.3		21.5	8.7	69.9	30.2	2.3	0.4
5.2	9.0		23.9	9.6	66.6	33.4	3.6	0.4
2.0	41.1		7.2	1.6	91.2	8.8	4.1	0.2

Catalyst Type : 1wt% Li/Dy₂O₃

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH₄}) : 18.2 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane Ethene
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺		
80	1.6		46.3	33.9	20.0	80.2	1.3	1.4	
40	2.6		36.9	26.3	26.3	63.2	1.6	1.4	
13.3	5.2		40.1	21.5	21.5	61.6	3.2	1.9	
9.1	8.3		33.4	14.8	14.8	48.2	4.0	2.6	
5.2	13.1		36.0	7.7	7.7	43.7	5.7	4.7	
4.0	15.8		28.8	4.3	4.3	33.0	5.2	6.8	

Catalyst Type : 1wt% Li/Nb₂O₅

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH₄}) : 18.2 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane Ethene
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ ⁺	C ₂ ⁺		
80	1.1		67.8	28.5	3.6	96.2	1.1	2.4	
40	1.3		65.5	22.2	13.3	87.7	1.1	3.0	
13.3	2.7		67.2	17.8	15.1	84.9	2.3	3.8	
9.1	3.8		67.7	16.7	15.6	84.5	3.2	4.0	
5.2	7.5		61.4	10.0	28.6	71.4	5.3	6.1	
4.0	9.9		57.0	8.5	34.6	65.4	6.5	7.1	
2.0	14.2		54.6	4.6	40.5	59.5	8.5	12.0	

Catalyst Type : 5wt% Li/Nb₂O₅

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
Total flow rate : 125 ml/min.
Catalyst Weight : 5 g.
Methane partial pressure(P_{CH₄}) : 18.2 kPa
Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane Ethene
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CO ₂	C ₂ +	C ₂ +		
80	0.6		55.3	42.2	2.6	97.5	0.6	1.3	
40	1.6		42.8	25.0	32.3	67.7	1.1	1.7	
13.3	3.6		47.9	20.9	30.7	68.7	2.5	2.3	
9.1	4.9		49.1	21.5	29.4	70.6	3.5	2.8	
5.2	8.4		60.4	16.7	23.0	77.0	6.5	3.6	
4.0	10.0		56.1	14.5	29.5	70.5	7.0	3.9	
2.0	14.0		55.6	9.2	35.3	64.7	9.0	6.07	

B.3 Spinel

Catalyst type : $MgAl_2O_4$ calcined at $750^\circ C$

Reaction conditions

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 62.5 ml/min.
 Catalyst Weight : 2.5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 18.2 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield% Ethane	
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2+	C_2+	Ethene
40	1.7		16.1	22.5	61.4	38.6	0.6	1.4
13.3	3.7		14.4	16.9	68.7	31.3	1.2	1.17
5.2	14.3		6.9	4.5	88.6	11.4	1.6	0.65
2.0	29.5		5.8	2.2	92.1	7.9	2.3	0.40

Catalyst type : $MgAl_2O_4$ calcined at $900^\circ C$

Reaction conditions

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 62.5 ml/min.
 Catalyst Weight : 2.5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 18.2 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield% Ethane	
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2+	C_2+	Ethene
13.3	6.9		9.5	9.6	81.0	16.1	1.1	1.01
5.2	12.4		7.5	5.7	86.7	13.2	1.6	0.76
2.0	24.2		5.8	3.0	91.2	8.8	2.1	0.52

EK B

Kinetic Study Results

Catalyst Type : 5% Dy₂O₃/Nb₂O₅

Reaction conditions

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH₄}) : 5 kPa
 Reaction temperature : 873 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane Ethene
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CO ₂	C ₂ +	C ₁ +		
60	0.4		49.1	50.9	0.0	100	0.4	0.8	
20	0.4		51.2	48.8	0.0	100	0.4	1.0	
5	0.5		56.7	43.3	0.0	100	0.5	1.3	
2.5	2.0		14.5	14.2	71.3	28.7	0.6	1.0	
1.0	1.6		29.1	25.7	45.2	54.2	0.9	1.1	
0.5	4.4		20.1	15.6	64.3	35.7	1.6	1.3	

Reaction temperature : 923 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane Ethene
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CO ₂	C ₂ +	C ₁ +		
60	0.8		51.4	48.6	0.0	100	0.8	1.1	
20	2.1		20.1	21.1	58.8	41.6	0.9	0.9	
5	2.3		24.9	23.7	51.3	48.7	1.1	1.1	
2.5	3.4		30.1	22.0	47.8	52.2	1.8	1.4	
1.0	8.9		25.7	10.3	63.9	36.0	3.2	2.5	
0.5	42.1		11.7	1.7	86.6	13.4	5.6	6.9	

Catalyst Type : 5% Dy₂O₃/Nb₂O₅

Reaction conditions

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH₄}) : 5 kPa
 Reaction temperature : 973 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH ₄	O ₂	C ₁ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₃ +	C ₂ +	Ethane	
60	2.2		39.5	39.4	21.1	78.9	1.7	1.0	
10	3.3		39.4	26.0	34.6	65.4	2.2	1.5	
5	5.2		33.8	20.0	46.2	53.8	2.8	1.7	
1	22.9		35.1	6.9	57.9	42.0	9.6	5.1	

Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH ₄	O ₂	C ₁ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₃ +	C ₂ +	Ethane	
60	3.0		56.7	16.9	23.4	76.6	2.3	3.5	
20	4.3		62.6	15.0	22.4	77.6	3.3	4.2	
5	5.6		56.4	14.9	28.6	71.4	4.0	3.8	
2.5	10.9		51.7	6.91	41.4	58.6	6.4	7.5	
1.0	22.9		21.9	1.6	76.4	23.6	5.4	13.5	

Catalyst Type : 5% Dy₂O₃/Nb₂O₅

Reaction conditions

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH₄}) : 10 kPa
 Reaction temperature : 873 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield% Ethane	
	CH ₄	O ₂	C ₁ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ +	C ₂ +	Ethane
60	0.5		50.5	49.5	0.0	100	0.5	1.0
20	0.5		44.0	60.0	0.0	100	0.5	0.8
10	0.4		33.6	66.5	0.0	100	0.4	0.5
5	0.5		42.8	57.2	0.0	100	0.5	0.6
4	0.7		33.2	54.1	12.7	87.3	0.6	0.6
2.5	0.7		21.6	52.8	25.6	74.4	0.5	0.4
2	1.2		21.8	35.6	42.6	57.4	0.7	0.6
1	3.2		15.2	23.2	61.6	38.4	1.2	0.65
0.7	5.3		13.1	20.8	56.1	33.9	1.8	0.63
0.5	11.3		12.4	10.5	77.1	22.9	2.6	1.2

Reaction conditions

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure(P_{CH_4}) : 10 kPa
 Reaction temperature : 923 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ +	C ₂ +	Ethene	
60	0.7		45.5	54.5	0.0	100	0.7	0.8	
20	1.2		39.6	45.0	15.4	84.6	1.0	0.9	
10	1.3		34.5	48.6	16.8	83.1	1.1	0.7	
5	1.6		31.5	37.1	31.4	68.6	1.1	0.9	
4	2.4		37.6	35.9	26.5	73.5	1.8	1.0	
2.5	3.4		38.9	32.5	28.7	71.3	2.4	1.2	
2	4.4		33.3	31.6	35.1	64.9	2.9	1.0	

Methane partial pressure(P_{CH_4}) : 10 kPa
 Reaction temperature : 973 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ +	C ₂ +	Ethene	
60	2.0		47.7	40.4	11.9	88.1	1.7	1.2	
20	2.4		49.7	30.4	19.8	80.2	2.0	1.6	
10	3.9		52.2	30.1	17.7	82.3	3.3	1.7	
5	4.2		65.6	31.4			4.0	2.1	
4	9.2		41.0	12.7	46.3	53.7	4.9	3.2	
2.5	12.1		42.0	12.4	45.6	54.5	6.6	3.4	
2	16.5		35.0	7.2	57.8	42.2	7.0	4.8	
1	25.1		42.0	6.6	51.4	48.6	12.	6.3	

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 10 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_2	CO_2	C_2+	C_2+	Ethene	
60	1.5		73.9	26.1	0.0	100	1.6	2.8	
20	2.1		74.1	25.9	0.0	100	2.1	2.85	
10	4.3		57.0	14.7	28.2	71.8	3.1	3.87	
5	6.8		64.1	11.5	24.4	75.6	5.2	5.57	
4	8.7		64.6	8.5	26.9	73.0	6.3	7.6	
2.5	10.1		61.3	4.8	34.0	66.0	6.7	12.9	
2	12.4		58.7	3.0	38.2	61.8	7.6	19.3	
1	18.8		31.2	1.5	67.2	32.8	6.2	20.3	

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 15 kPa
 Reaction temperature : 873 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2+	C_2+	Ethene	
100	0.2		39.8	60.2	0.0	100	0.2	0.7	
60	0.2		36.4	63.6	0.0	100	0.2	0.6	
20	0.4		27.3	44.5	28.2	71.8	0.3	0.61	
10	0.3		26.7	40.8	32.5	67.5	0.2	0.65	
7	0.5		23.1	43.5	33.4	66.6	0.3	0.53	
5	0.7		17.2	31.9	50.8	49.2	0.4	0.54	
2.5	0.7		17.5	41.7	40.9	59.1	0.4	0.42	
2	1.3		18.1	34.3	47.5	52.5	0.7	0.53	
1	2.8		12.8	21.7	65.4	34.6	1.0	0.6	
0.75	6.5		9.9	8.1	81.9	18.1	1.2	1.22	
0.5	11.9		30.1	14.6	55.3	44.7	5.3	2.06	

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 15 kPa
 Reaction temperature : 923 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_2	CO_2	C_3+	C_2+	Ethene	
100	0.5		44.5	55.5	0.0	100	0.5	0.8	
60	0.5		41.8	58.2	0.0	100	0.5	0.7	
20	0.8		41.3	50.5	8.2	91.8	0.7	0.82	
10	0.7		12.5	62.4	25.1	74.9	0.6		
7	1.3		35.2	44.1	20.7	79.3	1.0	0.80	
5	1.8		31.1	45.1	23.8	76.2	1.4	0.70	
2.5	2.9		38.8	39.5	21.7	78.3	2.3	1.00	
2	4.7		38.3	28.1	33.6	66.4	3.1	1.36	
1	13.6		35.6	12.9	51.4	48.6	6.6	2.75	
0.75	22.3		29.5	8.4	62.2	37.8	8.4	3.52	

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 15 kPa
 Reaction temperature : 973 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield% Ethane	
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2+	C_3+	Ethene
100	1.1		55.9	44.1	0.0	100	1.1	1.27
60	1.1		56.0	44.0	0.0	100	1.1	1.27
20	1.7		49.0	40.0	11.0	89.0	1.5	1.22
10	1.8		53.4	36.8	9.7	90.3	1.6	1.45
7	3.6		56.5	27.1	16.4	83.6	3.0	2.09
5	4.6		54.9	30.2	15.0	85.0	3.9	1.82
2	10.9		49.5	15.1	35.4	64.6	7.1	3.27
1	20.6		46.0	5.7	48.3	51.7	10.	8.11
0.5	31.4		24.0	1.6	74.5	25.5	8.0	15.4

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure(P_{CH_4}) : 20 kPa
 Reaction temperature : 873 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane Ethene
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2+	C_2+		
60	0.4		48.9	51.1	0.0	100	0.4	1.00	
20	0.5		45.1	44.3	10.6	89.4	0.4	1.02	
10	0.7		45.8	39.4	14.7	85.3	0.7	1.16	
7.5	0.8		33.5	50.0	16.5	85.4	0.7	0.67	
5.0	1.0		32.9	44.8	22.3	77.7	0.8	0.73	
3.5	1.3		26.1	43.4	30.6	69.4	0.9	0.60	
2.5	2.0		31.2	34.7	34.1	65.9	1.3	0.90	
1.5	2.7		21.6	43.0	35.5	64.5	1.7	0.50	
1	4.4		27.2	49.3	23.6	76.5	3.3	0.55	
0.5	7.3		36.0	42.8	21.2	78.8	5.7	0.84	
0.3	14.9		40.0	30.3	29.7	70.3	10.	1.32	

Reaction conditions

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure(P_{CH_4}) : 20 kPa
 Reaction temperature : 923 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ +	C ₂ +	Ethene	
60	1.0		44.0	50.9	5.1	94.9	0.9	0.90	
20	1.2		39.7	50.8	9.6	90.4	1.1	0.80	
10	1.8		37.3	48.7	11.1	85.9	1.5	0.76	
7.5	2.2		39.0	47.5	13.5	85.5	1.9	0.82	
5.0	3.0		33.7	44.4	21.9	78.1	2.4	0.76	
3.5	4.0		38.7	41.4	19.8	80.2	3.2	0.93	
2.5	5.5		41.0	35.6	23.4	76.6	4.2	1.15	
1.5	10.1		53.4	28.4	18.2	81.8	8.3	1.88	
1	15.2		49.8	21.7	28.5	71.5	11	2.29	
0.5	28.3		54.1	15.2	30.7	69.3	20	3.57	
0.3	40.1		51.4	11.5	37.2	62.8	25	4.48	

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure(P_{CH_4}) : 20 kPa
 Reaction temperature : 973 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_2	CO_2	C_2+	C_3+	Ethene	
100	1.8		48.3	43.3	8.4	91.6	1.7	1.1	
60	2.0		44.1	43.5	12.5	87.5	1.8	1.00	
20	3.3		45.9	35.4	18.7	81.3	2.7	1.30	
10	5.3		43.9	32.4	23.7	76.3	4.0	1.35	
7.5	7.2		45.8	24.9	29.3	70.7	5.1	1.84	
5.0	9.0		44.3	23.9	31.9	68.1	6.1	1.86	
3.5	15.0		49.2	16.8	34.0	66.0	9.9	2.93	
2	27.4		54.6	8.3	37.1	62.9	17	6.53	
1	34.2		57.7	6.2	36.1	63.9	22	9.31	
0.5	40.0		45.9	3.4	50.7	49.3	20	13.5	

Methane partial pressure(P_{CH_4}) : 20 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_2	CO_2	C_2+	C_3+	Ethene	
100	0.7		50.3	24.8	24.9	75.1	0.5	2.03	
60	0.8		49.9	19.5	30.7	69.3	0.6	2.56	
20	1.3		51.1	15.0	33.9	66.1	0.9	3.41	
10	3.5		37.4	13.3	49.3	50.1	1.8	2.81	
7.5	5.3		39.3	11.1	49.7	50.3	2.7	3.55	
5.0	7.5		38.3	5.3	56.3	43.7	3.3	7.19	
3.5	9.1		36.6	1.9	61.4	38.6	3.5	19.1	
2	15.1		26.9	2.2	70.1	29.1	4.4	12.2	
1	18.8		23.1	0.7	76.2	23.8	4.5	31.9	
0.5	31.2		26.6	1.9	71.6	28.4	8.9	14.4	

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 25 kPa
 Reaction temperature : 873 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2^+	C_2^+	Ethene	
100	0.2		29.3	70.8	0.0	100	0.2	0.41	
60	0.3		40.5	59.5	0.0	100	0.3	0.68	
20	0.4		33.0	67.0	0.0	100	0.4	0.49	
10	0.5		34.5	65.5	0.0	100	0.5	0.53	
7.5	0.6		39.4	60.6	0.0	100	0.6	0.65	
5.0	0.9		33.1	50.2	16.7	83.3	0.7	0.66	
2.5	1.2		22.7	51.2	26.1	73.9	0.9	0.44	
2	1.7		18.3	42.2	39.6	60.5	1.0	0.43	
1.5	2.2		21.6	39.8	38.6	61.4	1.3	0.54	
1.0	3.6		22.7	40.7	36.6	63.4	2.3	0.56	

Methane partial pressure (P_{CH_4}) : 25 kPa
 Reaction temperature : 923 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	C_2^+	C_2^+	Ethene	
100	0.6		38.7	61.3	0.0	100	0.6	0.63	
60	0.7		39.1	60.9	0.0	100	0.7	0.64	
10	1.7		37.0	52.7	10.2	10.2	1.5	0.70	
5	2.6		37.8	48.8	13.4	13.4	2.2	0.77	
2.5	4.8		41.1	42.9	16.0	15.9	4.0	0.95	
1.5	4.5		56.6	25.4	18.1	18.1	3.7	2.23	
1.0	7.9		56.1	28.1	15.7	15.7	6.6	1.99	

Reaction conditions:

Total pressure : 101.3 kPa
 Total flow rate : 125 ml/min.
 Catalyst Weight : 5 g.
 Methane partial pressure(P_{CH_4}) : 25 kPa
 Reaction temperature : 1023 K

Pressure ratio	Conversion%		Selectivity%				Yield%		Ethane
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_2	CO_2	C_2+	C_2+	Ethene	
100	2.4		68.2	31.8	0.0	100	2.4	2.14	
60	3.4		72.0	28.0	0.0	100	3.4	2.57	
10	7.4		73.5	20.4	6.2	93.8	6.9	3.61	
5	12.6		70.3	12.0	17.7	82.3	10	5.86	
2.5	16.4		74.5	7.3	18.2	81.8	13	10.2	
2.0	27.3		61.6	4.8	33.6	66.4	18	12.7	
1.5	32.0		58.3	2.5	39.3	60.7	20	23.8	
1.0	37.8		45.4	1.5	53.1	46.9	18	29.6	

LİYOĞRAFİK BİLGİ FORMU

roje No: KTÇAG-26

2- Rapor Tarihi: Ekim 1993

rojenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 22.5.1989 - 22.5.1992

Projenin Adı:

oğal Gazdan Tek Kademeli Proses ile Petrokimya Ürünlerinin Elde Edilmesi

Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof.Dr.Işık Önal
Yeşim Erarslanoğlu
Orhan Altın

Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Bölümü, 06531 Ankara

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

Petkim Petrokimya A.Ş.
Aliağa, İzmir

Öz (Abstract):

Bu çalışmanın amacı metanı etan ve etilene nispeten düşük sıcaklıklarda aktif ve seçici bir şekilde dönüştürebilecek etkili katalizörler bulmaktır.

Deneyler beş değişik grup katalizör kullanılarak yapılmıştır. Bunlar; saf oksitler, impregne edilmiş oksitler, spineller, oksitler ve süper iletken tipi maddelerdir. Katalizör test deneyleri iki gruba ayrılarak incelenebilir :

a) En aktif ve seçici katalizörün bulunabilmesi için yapılan ön eleme testleri ve;
b) En seçici katalizör bulunduktan sonra yapılan detaylı kinetik deneyler.Katalitik aktiviteyi bulmak için yapılan eleme test çalışmaları 1023 K de yapılmış olup, niobiyum pentoksit (Nb_2O_5) yüzde dönüşüm ve yüzde 80'den fazla C_{2+} seçiciliği göstererek en aktif ve seçici katalizör olarak bulunmuştur. Nb_2O_5 daha sonra % 5 oranında dysprosium oksit ile impregne edilmiştir ve 1023 K'de, 18.2 kPa metan kısmi basıncında ve değişik oksijen kısmi basınçlarında test edilmiştir. % 5 ağırlık oranındaki Dy/ Nb_2O_5 katalizörü dönüşümü % 20'ye ve seçiciliği ise % 90 dan fazla değerlere artırmıştır.Bu aktif ve seçiciliği yüksek olan katalizör kullanılarak daha sonra kinetik bir çalışma yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı arttığında C_{2+} seçiciliğinin ve etan/etilen oranının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca deneyler sırasında 140 saat boyunca aktivite ve seçicilikte belirgin bir azalma gözlenmemiştir. Bu katalizörün aktivitesi dünyada açık literatürde verilen en aktif ve seçici katalizörün % 7 Li ağırlık oranında % 19.4 C_{2+} verimi veren Li/MgO ile mukayese edilebilir.Metanın oksidatif kupling (MOK) reaksiyonu ayrıca $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO$ ve La_2CuO_4 gibi alkali ve nadir yer elementleri içeren süper-iletken tipi bakır bileşiklerini katalizör olarak kullanarak da incelemiştir.

Test yapılan bütün katalizörler X-ışınları ve BET yüzey alanı metodları kullanılarak karakterize edilmiştir.

Metanın oksidatif kuplingı, etilen üretimi, metan aktivasyonu, anahtar Kelimeler: seçici katalizörler

Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler
İlişikte özetlenmiştir.

1- Bilim Dalı:

Doçentlik B. Dalı Kodu:

Uzmanlık Alanı Kodu: 603.02.01

ISIC Kodu:

1- Dağıtım (*): Sınırlı SınırsızPetkim Petrokimya A.Ş.
Aliağa, İzmir

2- Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz

PROJEDEN KAYNAKLANAN YAYINLAR

1. Altın O., Önal I., Doğu T., and Butt J.B., "Dysprosium Oxide for Oxidative Coupling of Methane" NATO ASI Series Chem.Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products Series E : Applied Sciences-Vol.225 pp.317-323 (1993).
2. Altın, O., "Doğal Gazdan Etilen Üretimi", TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, Eylül 1992 nüshası, sayfa : 46-47.
3. Erarslanoğlu Y., Önal I., Doğu T., Butt J.B., "Oxidative Coupling of Methane on Superconductor-Type Catalytic Materials", AIChE Annual Meeting, Miami, Nov. 1992.
4. Ibid. Chemical Engineering Communications dergisine yayın için sunuldu