

# HZSM-5 destekli katalizörler ile metanın aromatzasyonu reaksiyonu

Alper SARIOĞLAN, Ayşe ERDEM-ŞENATALAR\*, Younes BEN TAARIT\*\*

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

Bu çalışmada ZSM-5 destekli molibden ve renyum katalizörler üzerinde ve oksijensiz ortamda metanın aromatzasyonu reaksiyonu araştırılmıştır. Katalizörlerin deaktivasyondan en az etkilendiği koşullarda (düşük metan kısmi basıncı, yüksek akış hızı) elde edilen aktivite, gerçek aktivitedir ve katalizörler bu koşullar altında incelendiklerinde, seçici yüzey dealüminasyonu ile katalizörün aktivitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni dış yüzey dealüminasyonu sonucunda katalizörün aktif merkez sayısının azalmasıdır. Yüzeydeki aktif merkezlerin eliminasyonu, gözenek ağzlarının tıkanmasına neden olan yüksek aromatik bileşiklerin oluşumunu kısıtladığından, yüzey dealüminasyonu sonucunda katalizörün kararlılığı artmıştır. CaC<sub>2</sub> ile ön işlem sonucu elde edilen düşük indüksiyon ve t<sub>maks</sub> süreleri, CaC<sub>2</sub> ile işlemin katalizörü reaksiyon öncesi karbürize ettiğinin göstergesidir. CaC<sub>2</sub> ile hazırlanan örnek ile elde edilen yüksek aktivitenin, (MoO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>/(Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2+</sup> ile CaC<sub>2</sub>'ün seçimli reaksiyonu sonucunda zeolitin iskelet yapısında daha iyi dağılmış Mo<sub>2</sub>C'ün oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Hangi yöntem ile karbürize edildiğine bağlı olmaksızın tüm örnekler, benzer şekilde deaktive olmuştur. ZSM-5'in dış yüzey asit merkezi başına düşen maksimum reaksiyon hızları zeolitin dış yüzey alanı ile doğrusal olarak artmıştır. Bu durum, ZSM-5 morfolojisine bağlı olarak değişen kütle taşınım sınırlamalarının katalitik performans üzerinde önemli bir etkisi bulunduğunu göstermiştir. Asit merkez içeren hidrojen formundaki Re/Mo-ZSM-5 katalizörlerine oranla kalsiyum formundaki Re/Mo-ZSM-5 katalizörleri ile çok daha düşük aktivite değerleri elde edilmiştir. Kalsiyum formundaki ZSM-5 örneğinde C<sub>2</sub> bileşenlerinin aromatzasyonunu gerçekleştirebilecek asit merkezler bulunmamaktadır. Metanın aromatzasyonu reaksiyonunda yüksek aktivitede bir katalizör hazırlanabilmesi için ZSM-5'in yeterli miktarda asit merkezlere de sahip olması gerektiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Aromatzasyon, metan, molibden, renyum, ZSM-5, aktivite.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayşe ERDEM-ŞENATALAR. aerdem@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 68 96.

\*\*Younes BEN TAARIT: Institut Des Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S., 69626, Villeurbanne Cedex, France.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Preparation and characterization of MFI-supported catalysts for the aromatization of methane" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 13.12.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 11.01.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 01.02.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Preparation and characterization of MFI-supported catalysts for the aromatization of methane

### Extended abstract

Conversion of methane into useful chemicals has been and still is a subject of worldwide renewed efforts. Several routes have been explored over the previous two decades. In addition to methane conversion into syngas, which is of real industrial significance, more ambitious routes such as direct conversion into oxygenates, oxidative coupling of methane and conversion of methane into benzene and hydrogen were explored. The latest developments were concerned with the conversion of methane into benzene and hydrogen in the presence of various transition metal oxide catalyst precursors. Mainly molybdenum and rhenium based active components deposited over HZSM-5 were investigated. In the case of molybdenum-based catalysts, the activation procedure was scrutinized, and it was generally agreed that molybdenum was converted, in the presence of methane, under the reaction conditions, into molybdenum carbide. The reaction proceeded via the formation of  $C_2H_2$  (or  $C_2H_4$ ) over the molybdenum carbide species and further cyclization and aromatization would occur over the acid sites. The present study was conducted to understand the different aspects of the aromatization reaction of methane under non-oxidative conditions. In an effort to understand the specific effect of external acid sites on the catalytic performance, the activities of catalysts with molybdenum supported on HZSM-5 and surface dealuminated HZSM-5 were compared under two different reaction conditions. Molybdenum carbide associated with a surface dealuminated HZSM-5 appeared to be more active and more stable than when associated to the parent HZSM-5, contrary to the expectation, in the conversion of a 1:1 mixture of methane and argon at atmospheric pressure and low flow rate. By contrast, under a low methane partial pressure and a high flow rate, the expected order of activity was found; the carbide associated with the parent zeolite showed a significantly higher activity. The discrepancy shown by the results of the two sets of experiments was interpreted in terms of a more rapid deactivation of the most active catalyst under a high methane load, resulting in a lower apparent activity. The higher stability of the carbide associated with the surface dealuminated zeolite resulted from the elimination of the surface sites which produce bulky aromatics with low vapor

pressure leading to a rapid clogging of the pore mouths of the zeolite, in line with the general background on zeolite catalysis. Treatment with  $CaC_2$ , a possible carburization agent, in addition to carburization with a  $CH_4/H_2$  mixture as was routinely carried out in the previous studies, enhanced the activities of the catalyst. The higher dispersion of  $Mo_2C$  species in the zeolite framework by preferred reaction of  $CaC_2$  with  $(MoO_2)^{2+}$  or  $(Mo_2O_5)^{2+}$  species was proposed as a plausible explanation for the higher activities. Induction period seen in the case of the sample prepared without precarburization decreased with  $CaC_2$  treatment. This result shows that carburization of  $MoO_3/HZSM-5$  catalyst took place to a considerable extent prior to the reaction with  $CaC_2$  treatment. All samples, precarburized with  $CaC_2$  or  $CH_4/H_2$  mixture or carburized in the course of the reaction, deactivated in a similar manner after the variable induction period. In order to study the influence of the catalyst support on the growth and location of the molybdenum carbide and coke precursors in this reaction, the activities of molybdenum catalysts supported on three HZSM-5 samples, which differ in their morphology and aluminum content, were compared and it was seen that the rates of conversion of methane into hydrocarbons appeared not to vary simply with the number of acid sites as usually expected. Turnover frequencies of the surface acid sites, calculated using the Si/Al ratios determined from XPS measurements, were observed to vary linearly with the external surface area, indicating that transport phenomena were determining the overall rate. In an effort to see the possible effect of the acidity of the inorganic carrier, calcium and hydrogen forms of MFI were used as support for rhenium and molybdenum catalysts. HZSM-5-supported molybdenum and rhenium catalysts were observed to be more active for the aromatization of methane, compared to those supported on CaZSM-5. As evident from the formation of aromatics, the reaction also proceeded, but to a lower extent on CaMFI-supported molybdenum and rhenium catalysts, which were shown to have only residual acidity. Although highly dispersed rhenium is expected to form over CaZSM-5, lower conversion values obtained with CaZSM-5-supported rhenium catalyst underline the importance of acid sites on the formation of aromatics, in line with the commonly accepted bifunctional mechanism.

**Keywords:** Aromatization, methane, molybdenum, rhenium, ZSM-5-supported catalyst, activity.

## Giriş

Petrol rezervlerinin giderek tükeniyor olması, önemli bir hidrokarbon kaynağı olan ve ana bileşen olarak  $CH_4$  içeren doğal gaz rezervlerinden daha etkin olarak yararlanmayı gerekli kılmaktadır. Metanın daha yüksek ticari değere sahip kimyasallara dönüştürülmesi, halen üzerinde çalışılan bir konudur. Bu alanda ticari değerde bir proses olan doğal gazdan sentez gazı üretimi yönteminin yanısıra, metanın doğrudan oksijenatlara dönüştürülmesi, olefinlere dönüştürülmesi, oksijenli eşleşmesi (coupling) ve oksijensiz ortamda benzen ve hidrojene dönüştürülmesi gibi çok daha ekonomik olabilecek yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Keller ve Bhasin, 1982; Otsuka ve Hatano, 1987; Wang vd., 1997).

Yukarıda verilen proseslerin birçoğu, metana eşdeğer veya daha yüksek maliyete sahip oksijen kullanımını gerektirmektedir. Bu nedenle yapılan son çalışmalar daha çok metanın oksijensiz ortamda aromatisasyonu reaksiyonu ile ilgilidir. Oksijen gerektirmeden metanın benzen, toluen, naftalin ve hidrojen gibi hidrokarbon ürünlere katalitik bir reaksiyon ile dönüştüğü sınırlı sayıda reaksiyon bulunmaktadır. Metanın  $700^\circ C$ 'deki denge dönüşümü yaklaşık olarak %12'dir. Bu reaksiyonda, metanın yaklaşık yarısı benzene kalan yarısı da naftaline dönüşmektedir (Wang vd., 1997). Oksijensiz ortamda metanın aromatisasyonu reaksiyonu çeşitli geçiş metal oksit destekli inorganik taşıyıcıların varlığında gerçekleştirilmiştir. Daha çok HZSM-5 üzerine yüklenen molibden ve renyum bazlı aktif bileşenler incelenmiştir (Zhang vd., 1999; Wang vd., 1999; Ma, vd., 2000; Liu, vd., 1999; Tang, vd., 2001; Kim vd., 2000; Derouane vd., 2000). Molibden bazlı katalizörlerde, kullanılan molibden bileşiğine bağlı olmaksızın aktivasyonun, reaksiyon koşullarında metan atmosferinde molibdenin molibden karbide dönüşmesi ile gerçekleştiği öne sürülmüştür (Wang vd., 1996; Ding vd., 2001). Genel olarak reaksiyonun, molibden karbid aktif bileşikleri üzerinde asetilen (veya etilen) oluşumu ile ilerlediği ve asit merkezler üzerinde de halkalaşma ve aromatisasyon

reaksiyonlarının gerçekleştiği düşünülmektedir. Benzenin alkilasyonu ve ardından gerçekleşen diğer reaksiyonlar ile çeşitli aromatik bileşikler üretilmektedir. Üretilen aromatik bileşiklerden en sık görüleni naftalindir. Öte yandan toluen, ksilen ve divinil benzen de daha önce gözlenmiş moleküller arasında bulunmaktadır (Wang vd., 1997; Mériaudeau vd., 1999; Wang vd., 2000; Ding vd., 2002).

Katalitik reaksiyon sırasında başlangıç C-C bağ oluşumunun detaylı mekanizması ve aktif molibden bileşiklerinin yapısı hala açıklığa kavuşturulamamıştır. Molibden bileşiği ile HZSM-5 arasındaki etkileşimin bilinmesi, oksijensiz ortamda metanın aromatisasyonu reaksiyonunda Mo/HZSM-5'in aktivitesinin anlaşılması açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada, ZSM-5 destekli molibden ve renyum katalizörleri üzerinde, oksijensiz ortamda metanın aromatisasyonu reaksiyonu incelenmiştir. HZSM-5'in dış yüzey dealuminasyonu ile görünür ve gerçek metan aromatisasyon hızlarındaki değişimler araştırılmıştır. Bu kapsamda, dış yüzeyi dealümine edilen inorganik taşıyıcı katalizörün aktivitesi, dealümine edilmemiş inorganik taşıyıcı katalizörün aktivitesi ile iki farklı çalışma koşulunda (düşük metan kısmi basıncı/yüksek akış hızı ve yüksek metan kısmi basıncı/düşük akış hızı) karşılaştırılmıştır. Çalışmada farklı karbürizasyon yöntemlerinin katalizör aktivitesi ve kararlılığı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Reaksiyon öncesi  $CaC_2$  ile, reaksiyon öncesi  $CH_4/H_2$  gaz karışımı ile ve reaksiyon sırasında metan ile karbürize edilen katalizörler, metanın oksijensiz ortamda aromatisasyonu reaksiyonunda test edilmiştir. İnorganik taşıyıcı morfolojisinin katalizör aktivitesi üzerindeki etkisini incelemek üzere de, farklı morfolojilerde ve Si/Al oranlarında üç adet ZSM-5 tipi inorganik destekli katalizör kullanılmıştır. İnorganik taşıyıcının katyonik formunun, bir diğer deyişle asiditesinin, katalizör aktivitesi üzerindeki etkisi ise hidrojen ve kalsiyum olmak üzere iki farklı katyonik formda hazırlanan ZSM-5 destekli renyum ve molibden katalizörleri ile incelenmiştir.

## Deneysel alışmalar

Aşağıda verilen sentez bileşimi kullanılarak,  
0.1 SiO<sub>2</sub>:0.04 TPAOH:0.004 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:5 H<sub>2</sub>O

175°C’de ve 24 saat sentez suresinde HZSM-5 tipi zeolit sentezlenmiştir. Sentezde, silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat, alumina kaynağı olarak alüminyum nitrat, organik yonlendirici olarak tetrapropil amonyum hidroksit ve deiyonize su kullanılmıştır. Sentez sonrası zeolit, deiyonize su ile yıkanmış, szlm ve 110°C’de kurutulmuştur. Kurutma sonrası, inorganik taşıyıcı yapısında bulunan organik maddeleri gidermek üzere zeolit üzerinden önce azot sonra oksijen akışı sağlanarak 500°C’de kalsinasyon yapılmıştır. X-ışını kırınım (XRD) incelemesi, sentezlenen zeolitın kristalinitesinin yüksek olduğunu göstermiştir. <sup>29</sup>Si NMR ve kimyasal analiz sonucu zeolitın Si/Al oranının 21 olduğu belirlenmiştir. Zeolit yapısında yapı dışı alüminyum tespit edilmemiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile ölçülen dış yüzey Si/Al oranı, 11.6’dır. HZSM-5’in dış yüzey dealuminasyonu, 4 gram zeolit için 300 ml 1 M’lık okzalik asit zltisi kullanılarak 70°C’de gerçekleştirilmiştir. Dealuminasyona iki saat boyunca devam edilmiştir. Daha sonra, zeolit santrifüj ile zltiden ayrılmış ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Dealuminasyon sonrası XPS ile llen Si/Al oranı 21.4’tür. Kimyasal analiz ve <sup>29</sup>Si NMR sonuçları ise toplam Si/Al oranının 25 olduğunu göstermiştir. Sentezlendiği gibi kullanılan ve dealumine edilen zeolitler, amonyum paramolibdat kullanılarak ve ışlak emdirme yöntemi ile molibden içeriği ağırlıkça % 4 olacak şekilde yüklenmiştir. Molibden yüklenen zeolitler 110°C’de kurutularak HZSM-5 destekli molibden katalizörler hazırlanmıştır. Metanın aromatzasyonu reaksiyonunda test edilmek üzere 300 mg katalizör, 14 mm iç çapında U şeklinde kuartz reaktöre yerleştirilmiştir. 650°C’ye ısıtılan reaksiyon yatağında oksijen akışı sağlanarak katalizör aktive edilmiştir. Düşük metan kısmi basıncı/yüksek akış hızı deneyinde, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ortamında önkarbürizasyon için, katalizör yatağı üzerinden 700°C’de 5 saat süreyle 0.42:10.2 (her ikisi de L/saat) oranındaki CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gaz karışımı geçirilmiştir. nkarbrizasyon sonrası metanın aromatzasyonu reaksiyonu da 700°C’de, 13

L/saat toplam debide akıtılan 24:736 CH<sub>4</sub>:Argon gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüksek metan kısmi basıncı/düşük akış hızı deneyinde ise katalizör nkarbrizasyonu yapılmamıştır. Metanın aromatzasyonu reaksiyonu 700°C’de, 0.75 L/saat toplam debide akıtılan 380:380 CH<sub>4</sub>:Argon gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. rnler gaz kromatografisi (GC) kullanılarak analiz edilmiştir. Metanın hidrokarbon ürünlere/benzene dönüşümü, GC ile ölçülen hidrokarbon kısmi basıncıları, reaksiyon stokiometrilere ve diferansiyel reaktör varsayımı kullanılarak hesaplanmıştır. Herhangi bir hidrokarbon ürün için seçicilik, söz konusu ürüne dönüşen metanın tüm hidrokarbon ürünlere dönüşen metan miktarına oranı olarak tanımlanmıştır.

Si/Al oranı 28 olan ticari HZSM-5 zeoliti (Sud-Chemie, Si/Al=28) kullanılarak HZSM-5 destekli molibden katalizörü, yukarıda verildiği gibi ışlak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Molibden içeriği ağırlıkça % 4 olacak şekilde yüklenmiştir. Reaksiyon ncesi kalsiyum karbid (CaC<sub>2</sub>) ile önkarbürizasyon için aktivasyon sonrası reaksiyon yatağı oda sıcaklığına soğutulmuş ve oda sıcaklığında ve argon atmosferinde yatağı 4 mg CaC<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Mekanik olarak HZSM-5 destekli molibden katalizör ile CaC<sub>2</sub> karıştırıldıktan sonra yatak argon atmosferinde 700°C’ye ısıtılmıştır. Metanın aromatzasyonu reaksiyonu 700°C’de, 13 L/saat toplam debide akıtılan 24:736 CH<sub>4</sub>:Argon gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ncesi CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gaz karışımı ile önkarbürizasyon yukarıda belirtilen şekilde gerçekleştirilmiştir. Karbürize edilen katalizör aynı koşullarda reaksiyonda test edilmiştir. Son olarak da önkarbürizasyon yapılmadan taze katalizör ile aynı koşullarda test reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizör, reaksiyon sırasında metan atmosferinde karbürize olmuştur. rnler, yukarıda belirtildiği gibi GC ile analiz edilmiştir. Hidrokarbon oluşum hızları, aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$r_{\text{Hidrokarbon}} = F_{\text{CH}_4, \text{giriş}} X_{\text{Hidrokarbon}} (1/n_{\text{Mo}}) \quad (1)$$

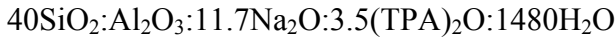
Eşitlikte,  $F_{\text{CH}_4, \text{giriş}}$ , metanın girişteki toplam molar akış hızını,  $X_{\text{Hidrokarbon}}$ , metanın hidrokar-

bon ürünlere dönüşmesini,  $n_{Mo}$ , katalizör üzerinde yer alan molibden atomlarının mol sayısını göstermektedir. Kok oluşum hızları da

$$r_{Kok} = F_{CH_4, giriş} X_{Kok} (1/n_{Mo}) \quad (2)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikte verilen  $X_{Kok}$ , metanın koka dönüşmesidir. Koklaşmanın metanın karbon ve hidrojene bozunmasından kaynaklandığı varsayılmıştır. Ölçülen toplam hidrojen miktarından, oluşan hidrokarbon ürünlere bağlı olarak stokiometrik oranda oluşabilecek hidrojen miktarı ( $2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2$  gibi) çıkarılarak koklaşma reaksiyonu ile oluşan hidrojen miktarı hesaplanmıştır. Koklaşma ile oluşan hidrojen miktarından da ( $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ) reaksiyon stokiometrisi kullanılarak koklaşma için dönüşen metan hesaplanmıştır.

İki farklı morfolojide ZSM-5 zeolit örneği sentezlenmiştir. Birinci örnek, aşağıda verilen sentez bileşimi kullanılarak  $170^\circ C$ 'de ve 24 saat sentez süresinde hazırlanmıştır:



Sentezde, silika kaynağı olarak silisyum dioksit, alumina kaynağı olarak alüminyum sülfat, organik yönlendirici olarak tetrapropil amonyum bromid ve deiyonize su kullanılmıştır. Sentezlenen örneğin endüktif eşleşmiş plazma (ICP) spektroskopisi ile ölçülen Si/Al oranı 14'tür.

İkinci örnek aşağıda verilen sentez bileşimi kullanılarak  $177^\circ C$ 'de, 144 saat sentez süresinde Sand ve diğerlerinin (1983) çalışmasında belirtilen yöntem ile hazırlanmıştır:



Sentezlenen örneğin ICP spektroskopisi ile ölçülen Si/Al oranı 54'tür.

Sentezlenen örneklerin yanısıra, bu çalışmalarda ticari bir HZSM-5 örneği de (Sud-Chemie, Si/Al=28) kullanılmıştır.

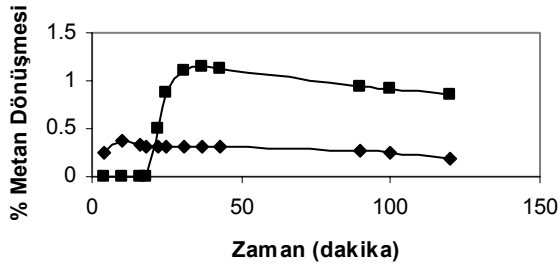
Tüm örnekler, doymuş amonyum nitrat çözeltisi kullanılarak amonyum formuna getirilmiş, deiyonize su ile yıkanmış ve  $110^\circ C$ 'de kurutulmuştur. XRD analizi, sentezlenen ve hazır olarak kullanılan tüm zeolitlerin kristalinitelerinin yüksek olduğunu (%90'nın üzerinde) göstermiştir. Sentezlenmiş ve ticari ZSM-5 tipi zeolitler ile destekli molibden katalizörleri, yukarıda belirtilen şekilde ıslak emdirme yöntemi ile ve molibden içeriği ağırlıkça % 4 olacak şekilde hazırlanmış, aktive edilmiş ve reaksiyon öncesi  $CH_4/H_2$  gaz karışımı ile karbürize edilmiştir. Metanın aromatisasyonu reaksiyonu da  $700^\circ C$ 'de, 13 L/saat toplam debide akıtılan 24:736  $CH_4$ :Argon gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yukarıda belirtilen şekilde reaksiyon ürünleri analiz edilmiş ve hidrokarbon/kok oluşum hızları ve seçicilikler hesaplanmıştır.

HZSM-5 zeoliti, katyonik yapısı nedeni ile Bronsted asit merkezleri içermektedir. Zeolit kalsiyum formuna getirildiğinde ise, iyon değişimi nedeni ile, Bronsted asit merkezlerini kaybetmektedir. Asit merkez içermeyen ZSM-5 hazırlayabilmek için 5 gram HZSM-5, 250 mL doymuş kalsiyum nitrat çözeltisi ile iyon değiştirilmiştir. İyon değişimi sonrası zeolit, deiyonize su ile yıkanmıştır. Kalsiyum formuna getirilen zeolit üzerinde yapılan piridin adsorpsiyonu-infrared spektroskopisi çalışması, yapıda asit merkezlerin bulunmadığını göstermiştir. Hidrojen ve kalsiyum formundaki zeolit örnekleri, amonyum perhanat ( $NH_4ReO_4$ ) kullanılarak ıslak emdirme yöntemi ile renyum içeriği ağırlıkça % 4 olacak şekilde yüklenmiştir. Metanın aromatisasyonu reaksiyonunda test edilmek üzere 300 mg katalizör, yukarıda tarif edilen reaktör yatağına yerleştirilmiştir. Katalizör aktivasyonu, ilk önce  $500^\circ C$ 'ye ısıtılan reaktör yatağından kuru hava geçirilmesi, kuru hava ile işlem sonrası yatağın  $250^\circ C$ 'ye argon atmosferinde soğutulması ve son olarak  $250^\circ C$ 'de yataktan 1 saat süresince hidrojen geçirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde aktive edilen her iki katalizör ile (HZSM-5 ve CaZSM-5 destekli renyum katalizörleri)  $700^\circ C$ 'de, 20 L/saat toplam debide akıtılan 44:716  $CH_4$ :Argon gaz karışımı ile test reaksiyonları yapılmıştır. Reak-

siyon ürünleri yukarıda belirtildiği şekilde analiz edilmiş, hız ve seçicilikler hesaplanmıştır.

## Sonuçlar ve tartışma

Metanın dönüşmesi ile oluşan ürünlerin ilk olarak belirlendiği ana kadar geçen zaman dilimi indüksiyon süresi olarak adlandırılır. Şekil 1'den görüldüğü gibi, düşük metan kısmi basıncı/yüksek akış hızı deneyinde indüksiyon süresi gözlemlenmemiştir. Bu durum, katalizörün katalitik reaksiyon öncesi karbürize edilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Önkarbürizasyon ile metanın dönüşümünü sağlayan aktif molibden karbid bileşikleri oluşmaktadır. Yüksek metan kısmi basıncı/düşük akış hızı deneyinde ise önkarbürizasyon yapılmadığından aktif bileşenler indüksiyon süresinde oluşmaktadır.

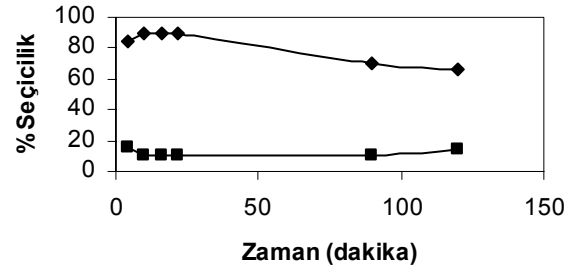


Şekil 1. Metanın benzene dönüşmesinin zamanla değişimi (◆)  $CH_4/H_2$  gaz karışımı ile ön karbürizasyon ve  $700^\circ C$ 'de 13 L/saat akış hızında 24:736  $CH_4/Argon$  gaz karışımı ile reaksiyon (■) ön karbürizasyonsuz  $700^\circ C$ 'de 0.75 L/saat akış hızında 380:380  $CH_4/Argon$  gaz karışımı ile reaksiyon

Yüksek metan kısmi basıncı/düşük akış hızı deneyinde çok daha yüksek dönüşme değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, yüksek metan kısmi basıncında katalizörün aktivitesini çok daha hızlı bir şekilde kaybettiği görülmektedir.

Şekil 2 ve 3'te düşük ve yüksek metan kısmi basınçlarında test edilen katalizörler ile elde edilen seçiciliklerin zamana karşı değişimleri görülmektedir. Düşük metan kısmi basıncında benzen dışında bir aromatik bileşik oluşmamış, benzenle birlikte etilen açığa çıkmıştır. Yüksek metan kısmi basıncında ise benzen ve etilenin yanısıra naftalin ve etan da oluşmuştur. Bu so-

nuç, metan kısmi basıncının hem reaksiyon hızını, hem de ürün dağılımını belirlediğini göstermektedir. Deaktivasyon hızı, yüksek molekül ağırlığına sahip moleküllerin oluşumuna bağlı olarak değişmektedir. Etilen, reaksiyonda muhtemelen birincil üründür veya ikincil ürünlerin ilkidir (Sarıoğlan vd., 2004a).

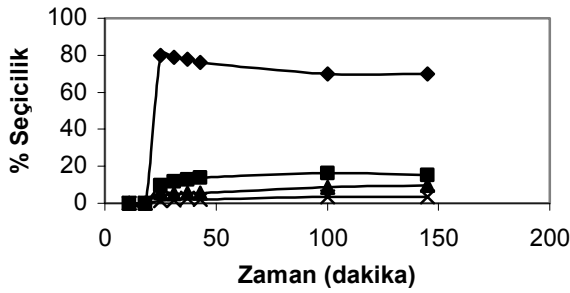


Şekil 2.  $CH_4/H_2$  gaz karışımı ile ön karbürizasyon ve  $700^\circ C$ 'de 13 L/saat akış hızında 24:736  $CH_4/Argon$  gaz karışımı ile reaksiyon sonucu elde edilen ürün dağılımı (◆) Benzen (■) Etilen

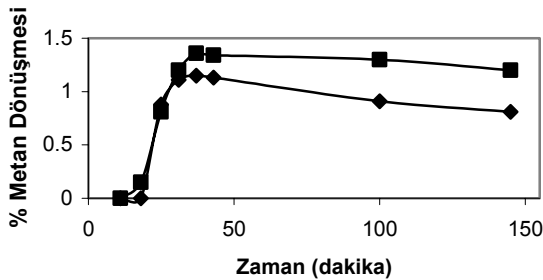
Şekil 4 ve 5'te, sırasıyla, yüksek ve düşük metan kısmi basınçlarında, dış yüzey dealuminyasyonu uygulanmış HZSM-5 için metanın benzene dönüşmesinin zamanla değişimleri verilmektedir. Yüksek metan kısmi basıncında dealumine edilen katalizör çok daha kararlı ve aktif gözükmemektedir. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü dış yüzeydeki aktif merkezler, daha yüksek molekül ağırlığına sahip ve yüzeyden desorpsiyonu daha zor olan son ürünlerin oluşumuna neden olmakta ve bu da aktiviteyi düşürmektedir. Düşük metan kısmi basıncında ise, yüksek metan kısmi basıncı deneyinde gözlemlenenin tersine, dealumine edilen katalizörün aktivitesi daha düşüktür.

İki farklı metan kısmi basıncında dealumine edilen katalizör ile orijinal katalizör aktivite değerlerinde bir çelişki görülmektedir. Çünkü çok daha aktif olan katalizör, yüksek metan kısmi basınçlarında çok daha hızlı bir şekilde deaktive olmaktadır ve bu nedenle daha düşük görünür aktivite göstermektedir. Düşük metan kısmi basıncı ve yüksek akış hızında ise reaksiyon zinciri, naftalin gibi yüksek molekül ağırlığına sahip aromatik bileşikler oluşmadan sonlanmaktadır.

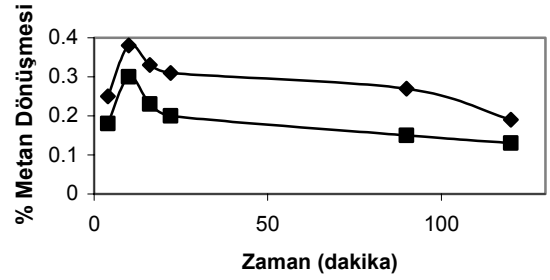
Katalizörün deaktivasyonuna neden olabilecek moleküller daha az oranda olduğundan elde edilen dönüşme ve hız değerleri gerçek dönüşme ve hız değerlerine çok daha yakındır. Bu nedenle de beklendiği gibi dealuminasyon ile gözlemlenen daha düşük aktivite, toplam asit merkez sayısındaki azalmanın bir sonucudur. Öte yandan, dealumine edilen zeolit bazlı molibden katalizörü çok daha kararlıdır. Bunun nedeni, zeolit katalizörler ile yapılan önceki çalışmalardan da bilindiği gibi, katalizör dış yüzeyindeki aktif merkezlerin, düşük buhar basıncına sahip çok daha büyük aromatik bileşiklerinin oluşumuna neden olmalarıdır. Oluşan bu bileşikler, zeolitın gözenek girişlerini hızlı bir şekilde tıkamaktadır. Bu nedenle dış yüzeyi dealumine edilen katalizörün koklaşmaya karşı kararlılığı daha yüksektir.



Şekil 3. Ön karbürizasyonsuz 700°C'de 0.75 L/saat akış hızında 380:380 CH<sub>4</sub>/Argon gaz karışımı ile reaksiyon sonucu elde edilen ürün dağılımı (◆) Benzen (■) Etilen (▲) Etan ; (×) Naftalin



Şekil 4. Yüksek metan kısmi basıncında metanın benzene dönüşmesinin zamanla değişimi, reaksiyon şartları: 700°C'de 0.75 L/saat akış hızında 380:380 CH<sub>4</sub>/Argon gaz karışımı (◆) Dealumine edilmeyen katalizör (■) Okzalik asit ile dealumine edilen katalizör



Şekil 5. Düşük metan kısmi basıncında metanın benzene dönüşmesinin zamanla değişimi, reaksiyon şartları: 700°C'de 13 L/saat akış hızında 24:736 CH<sub>4</sub>/Argon gaz karışımı (◆) Dealumine edilmeyen katalizör (■) Okzalik asit ile dealumine edilen katalizör

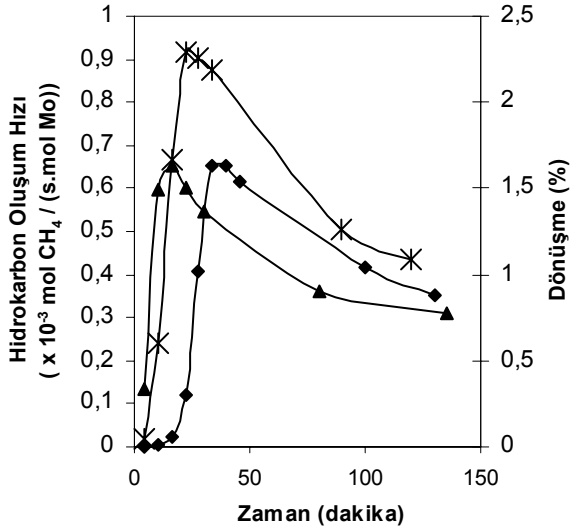
Katalizörlerin deaktivasyondan en az etkilendiği düşük dönüşmelerde elde edilen aktiviteler, gerçek aktivitelerle en yakın değerlerdir. Söz konusu şartlarda dış yüzey dealuminasyonu ile katalizör aktivitesi, asit merkez sayısındaki azalmadan dolayı azalmaktadır. Öte yandan, daha yüksek molekül ağırlığına sahip moleküllerin oluşumundaki azalmadan dolayı da, katalizör kararlılığı artmaktadır.

Şekil 6'da reaksiyon sırasında karbürize olan, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gaz karışımı ile karbürize edilen ve 4 mg CaC<sub>2</sub> ile muamele edilen katalizörler için metanın aromatisasyonu reaksiyonunda elde edilen metan dönüşmesi (benzen, naftalin ve etilene dönüşen toplam %) değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi, CaC<sub>2</sub> ile muamele edilen katalizör ile elde edilen maksimum hidrokarbon oluşum hızı, reaksiyon sırasında karbürize olan ve CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gaz karışımı ile önkabürize edilerek hazırlanan katalizörler ile elde edilen hızlara oranla % 40 daha yüksektir. CaC<sub>2</sub> ile işlem gören katalizörle gözlemlenen indüksiyon süresi, bir başka deyişle, metanın dönüşmesi ile oluşan ürünlerin ilk olarak belirlendiği ana kadar geçen zaman dilimi ve maksimum hidrokarbon oluşum hızına ulaşılan süre (t<sub>maks</sub>) karbürize edilmeden kullanılan katalizörle gözlemlenen sürelerle oranla oldukça azalmıştır. CaC<sub>2</sub> ile işlem sonucunda, reaksiyonda aktif



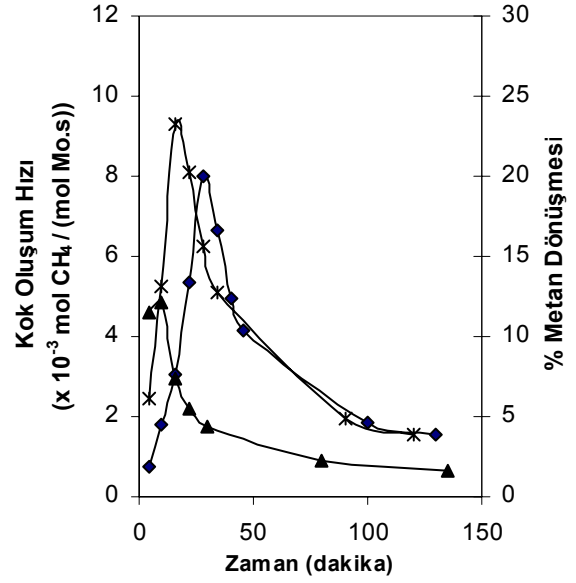
bileşen olduğu düşünölen Mo<sub>2</sub>C oluşumunun önemli ölçüde gerçekleştiği açıktır.



Şekil 6. Hidrokarbon oluşum hızının ve hidrokarbonlara yüzde dönüşmenin zamanla değişimi (◆) Reaksiyon sırasında karbürize olan katalizör, (▲) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gaz karışımı ile karbürize edilen katalizör (\*) 4 mg CaC<sub>2</sub> ile muamele edilen katalizör

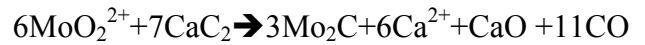
Şekil 7’de kok oluşum hızlarının zamanla değişimi görölmektedir. En düşük kok oluşum hızı CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ile karbürize edilen katalizörde, en yüksek kok oluşum hızı ise CaC<sub>2</sub> ile işlem gören katalizörde gözlemlenmiştir.

Şekil 6 ve 7’den de göröldüğü gibi, üç katalizör için de maksimum kok oluşum hızlarına maksimum hidrokarbon oluşum hızlarından önce ulaşılmıştır. CaC<sub>2</sub> veya CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ile ön karbürizasyonun koklaşma reaksiyonunu aromatisasyon ürünlerinin oluşumundan sonraya ertelleyici veya engelleyici herhangi bir etkisi bulunmamaktadır. Koklaşma reaksiyonu ana reaksiyona paralel olarak ve her zaman ana reaksiyondan daha önce gerçekleşmektedir. Bu durum, kokun katalizörün aktivasyonunda muhtemel bir rolünün bulunduğunu göstermektedir. Metanın karbon ve hidrojene bozunması ile gerçekleşen koklaşma reaksiyonu ile aktif olmayan Mo<sub>2</sub>C bileşiklerinin C-C bağ oluşumunda aktif karbid bileşiklerine dönüştüğü düşünölmektedir (Sarioğlan vd., 2004b).



Şekil 7. Kok oluşum hızının ve koka yüzde dönüşmenin zamanla değişimi (◆) Reaksiyon sırasında karbürize olan katalizör, (▲) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gaz karışımı ile karbürize edilen katalizör (\*) 4 mg CaC<sub>2</sub> ile muamele edilen katalizör

Sonuç olarak CaC<sub>2</sub> ile işlem yoluyla katalizörün reaksiyon öncesi önemli oranda karbürize edildiği anlaşılmaktadır. CaC<sub>2</sub> ile işlem gören katalizörlerde, karbürize edilmeyen örneğe oranla kısa olan t<sub>maks</sub> ve indüksiyon süreleri, aktif Mo<sub>2</sub>C bileşiminin CaC<sub>2</sub> ve MoO<sub>3</sub>/MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, dan aşağıdaki muhtemel reaksiyonlar üzerinden oluştuğunu göstermektedir.



CaC<sub>2</sub>’ın (a=5,92 Å ) 700°C’de HZSM-5’in gözeneklerine (D=5,5 Å) difüze olabileceği ve CaC<sub>2</sub> ile hazırlanan örnek ile elde edilen yüksek aktivitenin, (MoO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>/(Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2+</sup> ile CaC<sub>2</sub>’ün seçimli reaksiyonu sonucu zeolit in iskelet yapısında daha iyi dağılmış Mo<sub>2</sub>C’ün oluşumundan kaynaklandığı düşünölmektedir. CaC<sub>2</sub> ile işlem görmüş, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gaz karışımı ile karbürize edilmiş ya da reaksiyon sırasında metan ile karbürize olmuş tüm katalizörler, indüksiyon süresinin ardından benzer şekilde deaktive olmuşlardır.



XPS sonuçları, zeolitlerin dış yüzeylerinin zeolit bütününe oranla alüminyumca daha fakir olduğunu göstermiştir (Tablo 1).

Tablo 1. ZSM-5 tipi inorganik taşıyıcıların karakterizasyon sonuçları

Si/Al	(Si/Al) <sub>D</sub> <sup>1</sup>	n <sub>D</sub> <sup>2</sup>	S <sup>3</sup> (m <sup>2</sup> /g)	r <sub>maks</sub> <sup>4</sup> /n <sub>D</sub>	S <sub>D</sub> <sup>5</sup> (m <sup>2</sup> /g)
14	16.7	5.42	400	0.100	32
28	34.4	2.71	430	0.240	83
54	54	1.74	350	0.030	10

- <sup>1</sup> Zeolit dış yüzey Si/Al oranı
- <sup>2</sup> Zeolit dış yüzeyinde birim hücrede bulunan alüminyum atomlarının sayısı
- <sup>3</sup> N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı
- <sup>4</sup> Maksimum reaksiyon hızı, ((x 10<sup>-3</sup> mol CH<sub>4</sub> / (s.mol Mo))
- <sup>5</sup> t-Plot yöntemi ile hesaplanan dış yüzey alanı

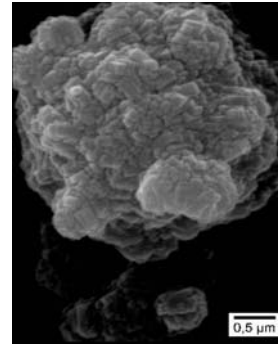
Tablo 1'den görüldüğü gibi, en düşük alüminyum içeriğine sahip olan zeolit hariç (Si/Al=54), diğer iki örneğin dış yüzeylerinin Si/Al oranları zeolit bütününe ait Si/Al oranlarından çok daha yüksektir. Zeolitlerin dış yüzeylerinde birim hücrede bulunan alüminyum atomlarının sayısı da Tablo 1'de verilmiştir. Aynı tablodaki azot adsorpsiyon sonuçları, zeolitlerin toplam yüzey alanlarının 400-450 m<sup>2</sup>/g arasında değiştiğini göstermektedir. t-Plot yöntemi ile hesaplanan dış yüzey alanları ise 10 m<sup>2</sup>/g ile 126 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir.

Si/Al oranı 14, 28 ve 54 olan ZSM-5 örneklerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafları Şekil 8'de verilmiştir.

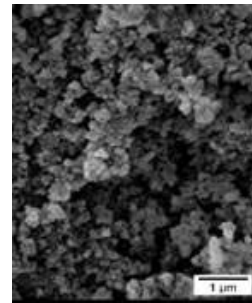
Şekil 8'de görüldüğü gibi en az alüminyum içeren örnek (Si/Al=54) belirgin bir kristal yapısına sahiptir. Homojen bir morfoloji gösteren Sud-Chemie'den sağlanan ticari ZSM-5 örneği ise (Si/Al=28) küçük kristallerin birleşmesinden oluşmaktadır. Küçük zeolit kristallerinin oluşturduğu yapı, mezo ve makro gözenekler içeren yıpranmış bir sünger görünümündedir. Bu nedenle yüksek bir dış yüzey alanına sahiptir.

Alüminyumca en zengin örnek ise (Si/Al=14), 0.5 mikron ile 7 mikron arasında değişen, karnabahar görünümünde aglomeratlar içermektedir. Bunlar da, 0.2-0.3 mikronluk küçük kristallerden oluşmaktadır. Ancak, bu örnek, önceki örnekte olduğu gibi büyük yapı içi boşluklar içermemektedir. Daha düşük bir dış yüzey alanına ve mezo gözenek hacmine sahiptir.

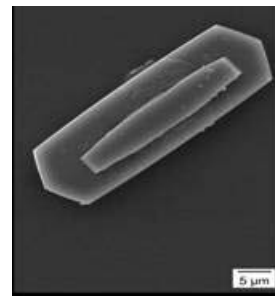
Metanın aromatisasyonu reaksiyonunda test edildiklerinde, her üç örnekte de benzer şekilde aktivite önce artmış, hızla maksimum aktivite değerine ulaşılmış ve hızlı bir deaktivasyonun ardından örnekler yavaş bir şekilde aktivite kaybetmeye devam etmişlerdir (Şekil 9).



(a)

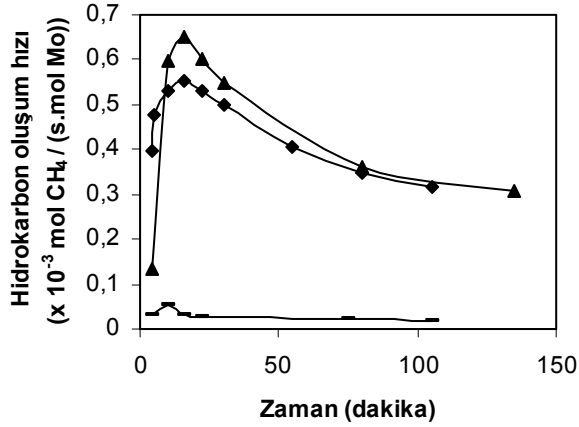


(b)



(c)

Şekil 8. Si/Al oranı (a)14,(b) 28 ve(c) 54 olan ZSM-5 örneklerinin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları

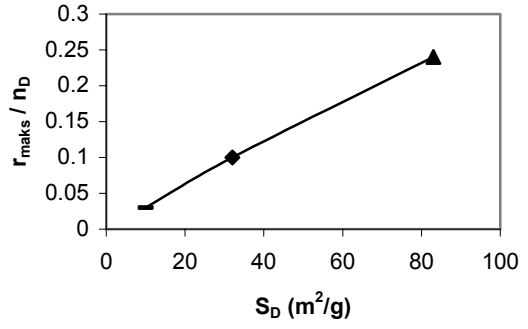


Şekil 9. Hidrokarbon oluşum hızının zamanla değişimi  
(◆) Si/Al=14 ; (▲) Si/Al=28 ; (—) Si/Al=54

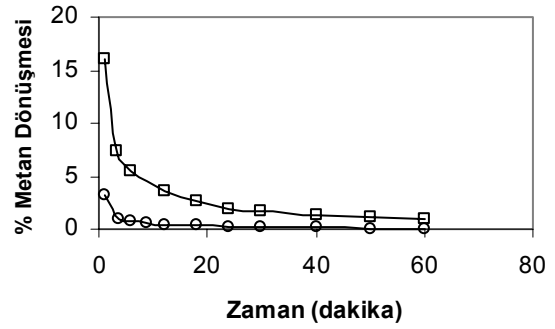
Reaksiyon hızlarının, hem zeolit dış yüzeyinde bulunan asit merkezlerin hem de zeolit dış yüzey alanının bir fonksiyonu olabileceği düşünülerek, birim dış yüzey asit merkezi başına düşen maksimum reaksiyon hızları ( $r_{maks}/n_D$ ), örneklerin dış yüzey alanlarına ( $S_D$ ) karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 10). Şekil 10'da görüldüğü gibi  $r_{maks}/n_D$  ile  $S_D$  arasında doğrusal bir ilişki saptanmıştır. Bu durum, zeolitin dış yüzeyinin reaksiyonda önemli bir etkisinin bulunduğunu göstermektedir. Reaksiyon daha çok zeolitin dış tabakalarında meydana gelmektedir. Bu sonuç, yüksek boşluk hızları ve reaksiyon sıcaklıkları için beklenmedik bir durum değildir. Taşınım hızı, katalizörün verimini belirlemektedir.

Şekil 11'de kalsiyum ve hidrojen formunda ZSM-5 destekli renyum katalizörleri ile elde edilen hidrokarbon oluşum hızlarının zamana karşı değişimi verilmiştir.

Asit merkez içermediği piridin adsorpsiyonu çalışmaları ile belirlenen kalsiyum formundaki inorganik taşıyıcı, asiditenin reaksiyon üzerindeki etkisini incelemek için özellikle seçilmiştir. Şekil 11'den de görüldüğü üzere CaZSM-5 destekli renyum katalizörü, HZSM-5 destekli renyum katalizörüne oranla çok daha düşük aktivite göstermiştir. Bu sonuç, inorganik taşıyıcının asit merkezlerinin etilen/asetilen'in halkalaşma ve aromatisasyon reaksiyonları için gerekli olduğunu göstermektedir.

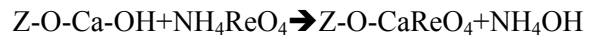


Şekil 10. Zeolit dış yüzeyinde bulunan birim asit merkez başına düşen maksimum hidrokarbon oluşum hızının dış yüzey alanı ile değişimi  
(◆) Si/Al=14 ; (▲) Si/Al=28 ; (—) Si/Al=54



Şekil 11. Metanın hidrokarbon ürünlere dönüşmesinin zamanla değişimi (□) HZSM-5 destekli renyum; (○) CaZSM-5 destekli renyum

Hidrojen formunda ZSM-5 üzerine amonyum perhanat emdirme ve kalsinasyon işlemleri ile, zeolit üzerinde çeşitli büyüklüklerde renyum oksit tanecikleri oluşmaktadır. Kalsiyum formunda ZSM-5'de ise kalsiyum iyonu, muhtemelen zeolit yapısında bulunan iyon değişim merkezlerine zeolit-O-Ca-OH formunda bağlanmaktadır. CaZSM-5 üzerine amonyum perhanat emdirme işlemi ile, renyumun aşağıda verilen muhtemel reaksiyon üzerinden zeolit yapısına bağlandığı düşünülmektedir.



İyi dağılmış aktif metal bileşiklerinin iyi dağılmış aktif metal tanecikleri vereceği bilinmektedir. Kalsiyum formundaki inorganik taşıyıcıda renyumun daha iyi dağılmış olması ve bu nedenle de kalsiyum formundaki katalizörün çok daha aktif bir katalizör olması beklenmektedir.

Buna karşın, sınırlı asit fonksiyonu daha düşük aktiviteye neden olmuştur. Elde edilen bu sonuç, reaksiyonun çift fonksiyonlu mekanizma uyarınca ilerlediğini doğrulamaktadır. Bu mekanizmada, önce aktif metal merkezler üzerinde C<sub>2</sub> bileşikleri oluşmaktadır. Oluşan C<sub>2</sub> bileşikleri daha sonra, zeolit yapısında bulunan H<sup>+</sup> asit merkezleri üzerinde oligomerizasyon ve halkalaşma reaksiyonları ile benzene dönüşmektedir.

## Vargılar

Düşük metan kısmi basıncı ve yüksek boşluk hızında gerçekleşen düşük dönüşme nedeniyle reaksiyon zinciri, ürün dağılımdan da görüldüğü gibi, ancak ilk aşamalarına kadar ilerleyebilmektedir. Deaktivasyona neden olabilecek büyük molekül ağırlıklı bileşikler bu koşullar altında daha az oluşmaktadır. Bu nedenle söz konusu koşullarda elde edilen reaksiyon hızları gerçek reaksiyon hızlarına çok daha yakındır. Dış yüzeyi dealumine edilen örnek, dealuminasyon sonucu aktif merkez sayısındaki azalma nedeni ile, bu koşullarda daha düşük aktivite göstermektedir. Yüksek metan kısmi basıncı ve düşük boşluk hızında ise, gerçekleşen yüksek dönüşme nedeniyle reaksiyon zinciri, deaktivasyona yol açan büyük molekül ağırlıklı bileşiklerin oluştuğu daha ileri aşamalara kadar ilerlemektedir. Dealuminasyon ile katalizörün dış yüzeyinde bulunan ve üzerlerinde büyük molekül ağırlıklı bileşiklerin oluşabileceği aktif merkezler giderildiğinden, dealumine edilen katalizörün deaktivasyondan daha az etkilenmesi beklenmektedir. Buna paralel olarak, dealumine edilen katalizör, daha az sayıda aktif merkeze sahip olmasına karşın söz konusu şartlar altında görünürde daha yüksek aktivite göstermektedir. Dış yüzeylerinde gözenek girişlerini tıkayan deaktivasyon ürünlerinin daha az oluşması sonucunda, iç yüzeylerdeki asit merkezlere olan difüzyonun kolaylaştığı anlaşılmaktadır.

Aromatisasyon reaksiyonu öncesi MoO<sub>3</sub>/HZSM-5 katalizörünün CaC<sub>2</sub> ile işlem sonucu önemli ölçüde karbürize edilebildiği görülmüştür. CaC<sub>2</sub> ile işleme tabi tutulan katalizörler kullanıldığında, reaksiyon sırasında karbürize olan ve CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gaz karışımı ile karbürize edilen katalizörlere oranla çok daha

yüksek aktivite değerleri elde edilmiştir. Elde edilen yüksek aktivitenin CaC<sub>2</sub> ile (MoO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> ve (Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> bileşikleri arasındaki tercihli reaksiyon sonucu oluşan Mo<sub>2</sub>C bileşiklerinin zeolit yapısı içerisinde daha iyi dağılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan, karbürizasyonun nasıl yapıldığından bağımsız olarak tüm katalizörler benzer şekilde deaktive olmaktadır.

Metanın daha yüksek molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlara dönüşüm hızları, yalnızca katalizördeki asit merkez sayısı ile değişmemektedir. Dönüşüm hızları aynı zamanda ulaşılabilir dış yüzey alanına da bağlıdır. Kütle taşınımı tüm reaksiyon hızını belirlemektedir. Birim dış yüzey asit merkezi başına düşen maksimum reaksiyon hızları ile katalizör dış yüzey alanı arasında gözlemlenen lineer ilişki, verimli bir katalizör elde etmek için katalizörün yüksek bir dış yüzey alanına sahip olmasının bir ön gereklilik olduğunu göstermektedir.

Metanın aromatisasyonu reaksiyonunda HZSM-5 destekli molibden ve renyum katalizörleri, CaZSM-5 destekli molibden ve renyum katalizörlerine oranla çok daha aktiftir. CaZSM-5 üzerinde yüksek oranda renyum dağılımı beklenmesine karşın elde edilen düşük dönüşme değerleri, genel kabul gören çift fonksiyonlu mekanizma uyarınca, aromatik bileşiklerin oluşumu için asit merkezlerin önemini altını çizmektedir.

## Kaynaklar

- Derouane, A.B., Anderson S.B., Schmidt, J.R., Bouchy, I., Jacobsen, C., Derouane, E.G., (2000). Effect of the activation procedure on the performance of Mo/H-MFI catalysts for the non-oxidative conversion of methane to aromatics, *Catalysis Today*, **63**, 461-469.
- Ding, W., Meitzner, G. D. ve Iglesia, E. (2002). The effects of silanation of external acid sites on the structure and catalytic behavior of Mo/H-ZSM5, *Journal of Catalysis*, **206**, 14-22.
- Ding, W., Meitzner, G. D. ve Iglesia, E. (2001). Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSM-5: Structure of molybdenum species in working catalysts, *Journal of Physical Chemistry*, **B 105**, 506-513.

- Keller, G.E. ve Bhasin, M.M., (1982). Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane.1.Determination of active catalysts, *Journal of Catalysis*, **73**, 9-19.
- Kim, Y.H., Borry, R.W., Iglesia, E., (2000). Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, **35-36**, 495-509.
- Liu, S., Wang, L., Ohnishi, R., Ichikawa, M., (1999). Bifunctional catalysis of Mo/HZSM-5 in the dehydroaromatization of methane to benzene and naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR characterization and supporting effects, *Journal of Catalysis*, **181**, 175-188.
- Ma, D., Shu, Y., Cheng, M., Xu, Y., Bao, X., (2000). On the induction period of methane aromatization over Mo-based catalysts, *Journal of Catalysis*, **194**, 105-114.
- Mériaudeau, P., Tiep, L. V., Ha, V. T. T., Naccache, C. ve Szabo, G., (1999). Aromatization of methane over Mo/H-ZSM-5 catalyst: on the possible reaction intermediates, *Journal of Molecular Catalysis*, **144**, 469-471.
- Otsuka, K. ve Hatano, M.J., (1987). The catalysts for the synthesis of formaldehyde by partial oxidation of methane, *Journal of Catalysis*, **108**, 252-255.
- Sand, L.B. ve Nastro, A., (1983).Growth of larger crystals of ZSM-5 in the system  $4(\text{TPA})_2\text{O}-38(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{X}(\text{Li,Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-59\text{SiO}_2-750\text{H}_2\text{O}$  Zeolites, **3**, 57-62.
- Sarioğlan, A., Erdem-Şenatalar, A., Savaşçı, Ö. T. ve Ben Taarit, Y., (2004a). The effect of dealumination on the apparent and actual rates of aromatization of methane over MFI-supported molybdenum catalysts, *Journal of Catalysis*, **226**, 210-214.
- Sarioğlan, A., Erdem-Şenatalar, A., Savaşçı, Ö. T. ve Ben Taarit, Y., (2004b). The effect of  $\text{CaC}_2$  on the activity of MFI-supported molybdenum catalysts for the aromatization of methane, *Journal of Catalysis*, **228**, 114-120.
- Tang, S., Chen, Y., Lin, J., Tan, K.L., (2001). Non-oxidative conversion of methane to aromatics over modified Mo/HZSM5 catalysts, *Catalyst Communication*, **2**, 31-35.
- Wang, D., Lunsford, J. H. ve Rosynek, M. P., (1996). Catalytic conversion of methane to benzene over Mo/ZSM-5, *Topics in Catalysis*, **3**, 289-297.
- Wang, D., Lunsford, J. H. ve Rosynek, M. P., (1997). Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene, *Journal of Catalysis*, **169**, 347-358.
- Wang, L., Ohnishi, R., Ichikawa, M., (1999). Novel rhenium based catalysts for dehydrocondensation of methane with CO/CO<sub>2</sub> towards ethylene and benzene, *Catalysis Letters*, **62**, 29-33.
- Wang, L., Ohnishi, R. ve Ichikawa, M., (2000). Selective dehydroaromatization of methane toward benzene on Re/HZSM-5 catalysts and effects of CO/CO<sub>2</sub> addition, *Journal of Catalysis*, **190**, 276-283.
- Zhang, W., Ma, D., Han, X., Bao, X., Guo, X, Wang,X., (1999). Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 in the absence of oxygen: A multinuclear solid state NMR study of the intraction between supported Mo species and HZSM-5 zeolite with different crystal sizes, *Journal of Catalysis*, **188**, 393-402.