



## İzobütan dehidrojenasyonu için reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi ve membran reaktör modellemesi

Salih Çetinyokuş Kılıçarslan<sup>1</sup>, Meltem Doğan<sup>2\*</sup>, Timur Doğu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Planlama ve Zarar Azaltma Dairesi, T.C. Başbakanlık Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı, 06510 Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 06570 Ankara, Türkiye

<sup>3</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 06800 Ankara, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- İzobütan dehidrojenasyonu için reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi
- Reaksiyon için membran reaktör tasarımı
- Reaksiyonun membran reaktörde modellenmesi

### Makale Bilgileri

Geliş: 02.04.2015

Kabul: 25.05.2016

### DOI:

10.17341/gummd.43251

### Anahtar Kelimeler:

İzobütan dehidrojenasyonu,  
Cr-MCM-41,  
Pd membran reaktör,  
modelleme

### ÖZET

Bu çalışmada, hidrotermal olarak sentezi gerçekleştirilen Cr-MCM-41 (%3 Cr kütlece) katalizörü üzerinde izobütan dehidrojenasyonu için reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. Reaksiyon hızı belirleme çalışmaları diferansiyel reaktör şartlarında, sabit katalizör miktarı (0,05g) üzerinden, farklı izobütan başlangıç konsantrasyonlarında (0,002-0,01mol/L) ve farklı sıcaklıklarda (723K-873K) gerçekleştirilmiştir. Cr-MCM-41 katalizörü üzerinde yürütülen reaksiyon için aktivasyon enerjisi 55 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Ticari olarak temin edilen Pd membran reaktör sisteminde 823K ve 873K sıcaklıklarda izobütan dehidrojenasyonu incelenmiştir. Reaksiyon uygulamalarının gerçekleştirildiği membran reaktör sistemi modellenmiştir. Model denkliklerinin oluşturulmasında izotermal reaktör ve yatışkın durum kabulleri yapılmıştır. Model denkliklerinin çözümünde MATLAB R2011a/ODE45 programından yararlanılmıştır. 823K'de membran reaktörde deneysel belirlenen dönüşüm değerlerinin model sonuçları ile uyum gösterdiği tespit edilmiştir. 873K'de model sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki farklılık ise membranın 873K'de yan reaksiyonlar için aktif hale gelmesi ile açıklanmıştır.

## Derivation of reaction rate expression for isobutane dehydrogenation and membrane reactor modelling

### H I G H L I G H T S

- Derivation of reaction rate expression for isobutane dehydrogenation
- Membrane reactor design for the reaction
- Modelling of the reaction in the membrane reactor

### Article Info

Received: 02.04.2015

Accepted: 25.05.2016

### DOI

10.17341/gummd.43251

### Keywords:

Isobutane dehydrogenation,  
Cr-MCM-41,  
Pd membrane reactor,  
modelling

### ABSTRACT

In this study, reaction rate expression for isobutane dehydrogenation was derived on the Cr-MCM-41 catalyst (3% wt. Cr) synthesized by hydrothermal method. The study on derivation of reaction rate expression was performed under differential reactor conditions, with fixed amount of catalyst (0.05 g), at different initial concentration of isobutane (0.002-0.01 mol / L) and at different temperatures (723K-873K). Activation energy for the reaction carried out over Cr-MCM-41 catalyst was determined as 55 kJ /mol. Isobutane dehydrogenation was investigated at 823K and 873K in a Pd membrane reactor obtained commercially. Isothermal reactor and the steady-state assumptions were made in derivation of model equations. MATLAB R2011 / ODE45 program was used to solve the model equations. It was predicted that there was a consistence between the conversion value determined from modelling and conversion obtained experimentally for reaction application at 823K. The difference between the experimental and the model results for reactor temperature of 873K was explained by activity of membrane for side reactions.

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İzobütan dehidrojenasyonu, endotermik ve termodinamik denge sınırlaması olan bir reaksiyondur. Reaksiyon için

yüksek dönüşüm değerleri, yüksek sıcaklık ve düşük basınç değerlerinde elde edilmektedir. Yüksek sıcaklık ise izomerleşme, termal parçalanma ve koklaşma gibi yan reaksiyonlara neden olmaktadır. İzobütan dehidrojenasyon

\* Sorumlu Yazar/Corresponding author: meltem@gazi.edu.tr / Tel: +90 312 582 3510

reaksiyonu ile ilgili araştırmaların önemli bir kısmı reaksiyon için yüksek aktivite gösteren, kullanım ömrü yüksek katalizörlerin hazırlanması ve test edilmesinden oluşmaktadır. Dehidrojenasyon reaksiyonunda reaksiyon hız parametreleri ve hız belirleyici basamağın katalizörün fiziksel özelliklerinden önemli ölçüde etkilendiği bilinmektedir. Casanave ve arkadaşları tarafından silika destekli Pt-In katalizörü üzerinde izobütan dehidrojenasyonu için hız kontrol eden basamağın adsorplanan izobütanın yüzey reaksiyonu olduğu gösterilmiştir [1]. Çetinyokuş tarafından yürütülen çalışmada izobütan dehidrojenasyonu için model ile deneysel sonuçların en iyi uyumu, bimoleküler yüzey reaksiyon kontrollü mekanizma üzerinde belirlenmiştir [2]. Zeolitler (HZSM-5, ZSM-5) üzerinde izobütan dehidrojenasyon kinetiğinin incelendiği çalışmalarda hız belirleyici basamağın reaksiyon şartları ile (sıcaklık, basınç vb.) değiştiği gösterilmiştir [3, 4, 5]. Rahsidi ve arkadaşları tarafından ticari Pt-Sn-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü üzerinde eş zamanlı yürüyen propan ve izobütan dehidrojenasyon reaksiyonlarının kinetiği incelenmiştir. Propan, hidrojen ve izobütanın aynı aktif sitede adsorplandığı kabul edilerek geliştirilen model ile deneysel sonuçların uyumu gösterilmiştir [6]. Çetinyokuş ve arkadaşları tarafından %100 izobütan seçiciliği gösteren Cr-MCM-41 katalizörler hazırlanmış ve katalizör yapısına alkali eklenmesinin katalitik aktiviteyi arttırdığı belirtilmiştir [7].

İzobütan dehidrojenasyonunun yürütüldüğü reaktörlerde membran kullanılarak reaksiyon ürünü hidrojenin ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon ürünler yönüne kaymakta böylelikle denge sınırlaması aşılacaktır. Denge dönüşüm değerlerinin aşılması ile daha düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm değerleri elde edilebilmektedir. Yürütülen araştırmalar, endüstriyel boyuttaki tesislerin geleneksel dolgulu reaktör şeklinde çalıştırıldığını göstermiştir. Konu ile ilgili yapılan çalışmaların membran reaktör uygulamalarının endüstriyel boyutta kullanımında önemli bir basamak teşkil edeceği düşünülmektedir. Ciavarella ve arkadaşları tarafından mikro-gözenekli alüminyum membran reaktör içinde izobütan dehidrojenasyonu incelenmiş ve besleme akımında hidrojen olmasının avantajları gösterilmiştir [8]. Reaksiyon ortamında zeolit membran kullanıldığında geleneksel reaktörde belirlenen dönüşüm değerlerinin yaklaşık iki kat aşıldığı tespit edilmiştir [9, 10]. Sheintuch ve Szejner tarafından yürütülen çalışmada karbon membran reaktör içinde 500°C'de %85 gibi yüksek bir izobütan dönüşüm değeri elde edilmiştir (denge dönüşümünün 2,5 katı) [11]. Liang ve Hughes tarafından yapılan çalışmada izobütan dehidrojenasyonu 500°C'de Pd-Ag kompozit membran reaktörde incelenmiş ve %30 izobütan dönüşümü elde edilmiştir [12]. Reaktörlerin modelleme çalışmaları uygun operasyon şartlarının belirlenebilmesi yönünden önemlidir. Farsi ve arkadaşları tarafından izobütan dehidrojenasyonunun yürütüldüğü membran reaktör modellenmiş, model sonuçları ile deneysel sonuçların uyumu gösterilmiştir [13]. Son yıllardaki araştırmalar incelendiğinde izobütan

dehidrojenasyonu dışındaki denge limitasyonlu reaksiyonlarda da membran reaktör kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir [14, 15, 16]. Yürütülen çalışmada, daha önceki makale çalışmamızda [17] %100 izobütan seçiciliği gösterdiği tespit edilen Cr-MCM-41 (%3 Cr (kütlece)) katalizörlerinin hazırlanması hidrotermal sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Modelleme çalışmalarında kullanılmak üzere Cr-MCM-41 katalizörü üzerinde hız ifadesi geliştirilmiştir. Membran reaktörde, sentezlenen katalizör üzerinde izobütan dehidrojenasyonu gerçekleştirilmiş ve reaktör modellenmiştir. Model sonuçları, reaksiyon uygulamalarına ait deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

## 2. DENEYSEL METOD (EXPERIMENTAL METHOD)

Bu bölümde çalışmada kullanılan katalizörlerin sentezi ve sentezlenen katalizörler üzerinde reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesine yönelik gerçekleştirilen deneysel çalışmalar özetlenmiştir. Ayrıca ticari olarak temin edilen membran reaktörde gerçekleştirilen reaksiyon uygulamaları ile ilgili bilgiler de bu bölümde sunulmuştur.

### 2.1. Katalizör Sentezi ve Sentezlenen Katalizörler Üzerinde Reaksiyon Hız İfadesinin Geliştirilmesi

(Catalyst Synthesis and Derivation of Reaction Rate Expression on Synthesized Catalyst)

Kütlece %3 Cr içeren Cr-MCM-41 katalizörü, silika çözeltisi ile dönüşümlü metal tuz ilaveli mekanizmaya göre hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Sentezde, yüzey aktif madde olarak C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN (N-setil-N,N-trimetilamonyum bromit), silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi (%27 ağı. SiO<sub>2</sub>, %8 ağı. Na<sub>2</sub>O, %65 ağı. H<sub>2</sub>O), tuz kaynağı olarak krom nitrat (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) kullanılmıştır. Cr-MCM-41 katalizörü yüksek yüzey alanı (990m<sup>2</sup>/g) ve dar gözenek çap dağılımına (ortalama çap yaklaşık 2nm'dir) sahiptir [17]. Literatür araştırmalarımızda Cr-MCM-41 katalizörleri üzerinde izobütan dehidrojenasyonu için geliştirilmiş bir hız ifadesinin olmadığı görülmüştür. Modelleme çalışmalarına geçmeden önce sentezlenen katalizör üzerinde, yürüyen reaksiyon için hız ifadesi geliştirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak hazırlanan deney sistemi, temel olarak yatay bir tüp fırın içine yerleştirilmiş kuvars cam reaktörden (ID= 0,0065m, L= 1m) oluşmaktadır.

Deneysel çalışmalarda diferansiyel reaktör kabulü yapılmıştır. Deney düzeneğinde, sabit katalizör miktarı üzerinden (0,05g) farklı izobütan başlangıç konsantrasyonlarında (C<sub>A0</sub>=0,002 mol/L; 0,006 mol/L; 0,009mol/L; 0,0118 mol/L) ve farklı sıcaklıklarda (723K, 773K, 823K, 873K) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Helyum ve izobütandan oluşan gaz karışımı besleme akımı olarak kullanılmıştır. Yatışkın durumun tespiti için ön deneyler yapılmış, yatışkın hal süresi 15 min olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu süre sonunda reaktör çıkışından alınan gaz numuneleri gaz kromatografi (GC) cihazında analiz edilmiştir.

## 2.2. İzobütan Dehidrojenasyonunun Membran Reaktörde Gerçekleştirilmesi

(Implementation of Isobutane Dehydrogenation in Membrane Reactor)

Ticari olarak temin edilen, yüksek sıcaklık dayanımlı ve yüksek hidrojen seçiciliğine sahip Pd membran reaktör (REB Research&Consulting Hydrogen Separations and Membrane Reactors) kullanılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Reaktör sistemindeki Pd membran tüp 0,0032m dış çapındadır. Membran tüp dış çapı yaklaşık 0,013m olan bir çelik tüp içine yerleştirilerek reaktör sistemi oluşturulmuştur.

Membran reaktörün anüler boşluğuna Cr-MCM-41 katalizörü (5g) yerleştirilerek, sabit yatak şartlarında reaksiyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar iki farklı sıcaklıkta (823K ve 873K) ve membranın iki tarafı arasında 28kPa'lık basınç farkı yaratılarak yürütülmüştür. Reaksiyon uygulamalarında 50mL/min'lik saf izobütan beslemesi reaktant akım olarak kullanılmıştır (weight hourly space velocity, WHSV=1,0h<sup>-1</sup>). Reaksiyon uygulaması 2 saat(h) süresince sürdürülmüştür. Membran reaktördeki çalışma şartları önceki çalışmamıza ait sonuçlar göz önüne alınarak belirlenmiştir [18].

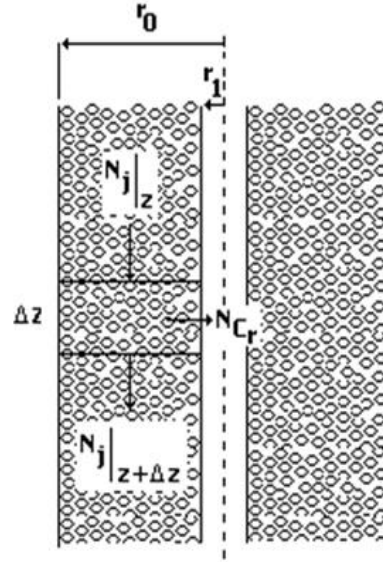
## 3. MEMBRAN REAKTÖRÜN MODELLENMESİ (MODELLING OF MEMBRANE REACTOR)

Yürütülen çalışmada, ticari olarak temin edilen membran reaktör sistemi için model denklilikleri oluşturulmuş ve çözülmüştür. Membran reaktör sisteminin anüler boşluğuna katalizör yerleştirilerek sabit yatak şartları sağlanmıştır. Deneysel şartlarımızı karakterize eden katalizör yatağı ve katalizör yatağında seçilen diferansiyel hacim elemanı Şekil 1' de verilmiştir. Model çalışmasında reaktörün yatışkın halde çalıştığı kabul edilmiştir. Katalizör yatağı boyunca basınç düşüşü, radyal ve eksel yönde sıcaklık değişimi, katalizör taneleri arasında kütle transfer limitasyonları ve katalizör taneleri içindeki difüzyon limitasyonları ihmal edilmiştir. Reaksiyonun yalnızca katalizör yüzeyinde meydana geldiği ve yan reaksiyonların olmadığı kabul edilmiştir. Katalizör yatağı içinde her bir bileşenin piston akış şartlarında hareket ettiği kabul edilmiştir. Membranın yalnızca ayırmayı sağladığı ve yalnızca hidrojene karşı geçirgen olduğu kabul edilmiştir. Hidrojenin membrandan taşınımının Eş. 1'de görülen bağıntıya göre gerçekleştiği kabul edilmiştir.

$$J_{H_2} = P_M \frac{P_{H_2h}^n - P_{H_2l}^n}{x} \quad (1)$$

Eş. 1 bağıntısında görülen  $P_M$ ' in sıcaklığa bağımlılığı için ise aşağıdaki ifade (Eş. 2) kullanılmıştır [18].

$$P_M = 1,80 \times 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{23}{R_g T}\right) \frac{\text{mol}}{\text{m.s.Pa}^{0.5}} \quad (2)$$



j: A, B, C A: izobütan B: izobüten C: hidrojen  
 $N_{Cr} = 0$  (A ve B için)

Şekil 1. Deneysel şartları karakterize eden katalizör yatağı ve diferansiyel hacim elemanı

(The catalyst bed and the differential volume element characterize experimental conditions)

Modelleme çalışmalarından değeri 0,5 olarak kabul edilmiştir [18]. Her bir reaktant ve ürün hidrojen için katalizör yatağında seçilen hacim elemanında bileşen denklilikleri oluşturulmuştur. Membrandan geçemeyen bileşenler ve hidrojen için elde edilen denklilikler Eş. 3 ve Eş.4'de görülmektedir.

$$-v_0 \frac{dC_i}{dz} + R_i^* \rho(1-\varepsilon) = 0 \quad (3)$$

( i : izobütan – A, izobüten – B)

$$-v_0 \frac{dC_C}{dz} - \frac{P_M (RT)^w 2\pi r_1}{r_0^2 x} (C_{Ch}^w - C_{Cl}^w) + \quad (4)$$

$$R_C^* \rho(1-\varepsilon) = 0 (\text{Hidrojen} - C)$$

Katalizör yatağı boyunca izobütan, izobüten ve hidrojen konsantrasyonlarının değişimi diferansiyel denklem sisteminin ortak çözümü ile elde edilmiştir. Çözüm için MATLAB R2011a/ODE45 programı kullanılmıştır.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Bu bölümde reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi ve reaktör modelleme çalışmalarına ait sonuçlar tartışmaları ile birlikte sunulmuştur. Modelleme çalışmaları sonucu belirlenen dönüşüm değerleri deneysel olarak elde edilenler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Tablo 1.** Farklı sıcaklıklarda belirlenen görünür reaksiyon hız değerleri ( $R_A^*$ , mol/g<sub>kat.</sub>.s)  
(The apparent reaction rate values determined at different temperatures)

$C_{A0}$ (mol/L)	$R_A^* \times 10^6$ (mol/g <sub>cat.</sub> .s)			
	T=723K	T=773K	T=823K	T=873K
0,00226	0,05	0,12	0,54	0,82
0,00579	0,17	0,44	1,93	2,28
0,00906	0,36	0,91	4,17	5,03
0,01180	0,83	2,21	7,17	11,2

#### 4.1. Reaksiyon Hız İfadesinin Geliştirilmesi (Derivation of Reaction Rate Expression)

Literatür araştırmasında, aktif metalin Cr olduğu farklı destekler üzerinde hız ifadelerinin olduğu belirlenmiştir [19, 20]. Ancak, Cr-MCM-41 katalizörü üzerinde izobütan dehidrojenasyonu için hız ifadesi çalışılmamıştır. Çalışmamızda öncelikle modelleme çalışmalarında kullanılmak üzere hız ifadesi geliştirilmiştir. Deneyle, diferansiyel reaktörde (kuvars) farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve dört farklı sıcaklıkta (723K, 773K, 823K ve 873K) yürütülmüştür. Bu deneylerde, izobütan dehidrojenasyon ürünü izobütan ve hidrojen dışında herhangi bir yan reaksiyon ürünü reaktör çıkışında tespit edilmemiştir. Diferansiyel reaktör kabulü ile dolgulu-sürekli akış reaktöründe ürün dönüşümünün ve görünür reaksiyon hızının ( $R_A^*$ ) hesaplanmasında Eş. 5 kullanılmıştır.

$$-RA^* = \frac{xAf \cdot FA0}{V \cdot (1 - eb) \cdot r_{kat}} = \frac{xAf \cdot FA0}{m}; (mol / g_{kat} \cdot s) \quad (5)$$

Dönüşüm değerleri çok küçük olduğundan, reaksiyon hız değerleri reaktör boyunca sabit alınmıştır. Her bir sıcaklıkta farklı konsantrasyonlar üzerinden yürütülen deneysel çalışmalar sonucu belirlenen dönüşüm değerleri ile reaksiyon hızları hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda belirlenen görünür reaksiyon hız değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Reaksiyon hızı ile konsantrasyon arasındaki bağıntı ( $-R_A = k \cdot C_{A0}^n$ ) kullanılarak, her bir sıcaklıkta belirlenen reaksiyon hızları başlangıç konsantrasyonlarına

karşı grafiğe (Şekil 2) geçirilmiştir. Şekil 2' de 823K' de elde edilen  $\ln(-R_A) - \ln(C_{A0})$  ilişkisi örnek olarak görülmektedir. Grafiğin eğiminden reaksiyon mertebesi (n), kaymasından ise reaksiyon hız sabiti (k) değerleri belirlenmiştir. Reaksiyon mertebesi 1,58 olarak elde edilmiştir. Her bir sıcaklıkta belirlenen hız sabiti değerleri ise Tablo 2' de verilmiştir.

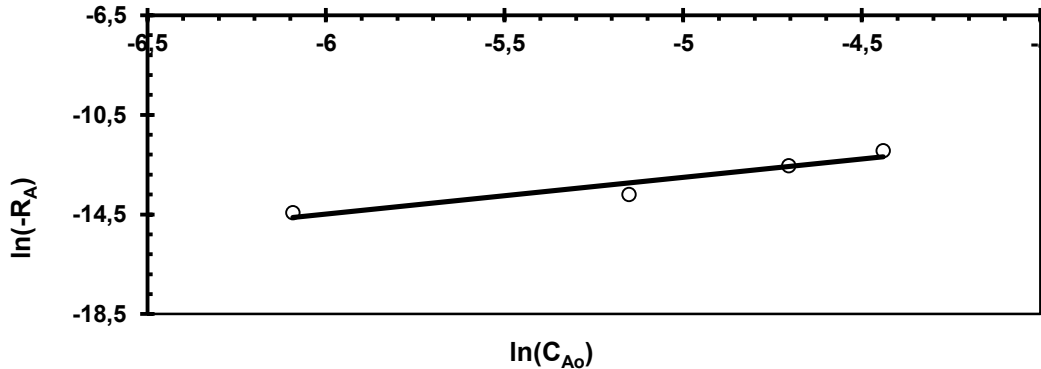
**Tablo 2.** Farklı sıcaklıklarda belirlenen reaksiyon hız sabiti (k) değerleri (The reaction rate constant (k) values determined at different temperatures)

Sıcaklık(K)	$k \left( \frac{L^{1.58}}{g_{cat} \cdot mol^{0.58} \cdot s} \right) \times 10^3$
723	1,25
773	2,64
823	3,83
873	6,74

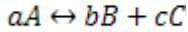
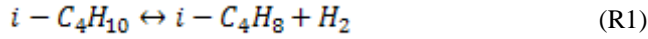
Her bir sıcaklıkta belirlenen k değerlerinden yararlanarak  $k_0$  ve aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) hesaplanmıştır. Bu hesaplama için Arrhenius denkleminde (Eş. 6) yararlanılmıştır.

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

Eş. 6 yardımıyla aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 55 kJ/mol ve pre-eksponansiyel faktör ( $k_0$ )  $12,8 L^{1.58} / (g_{kat} \cdot mol^{0.58} \cdot s)$  olarak hesaplanmıştır. İzobütan dehidrojenasyonu R1'e göre gerçekleşmektedir.

**Şekil 2.** 823K sıcaklıkta elde edilen  $\ln(-R_A) - \ln(C_{A0})$  ilişkisi ( $\ln(-R_A) - \ln(C_{A0})$  relationship obtained at 823K)

Reaksiyon için  $a=b=c=1$  dir.



Deneyel olarak belirlenen reaksiyon mertebesi  $n=1,58$  ( $a \neq 1$ ) olduğu için geri yöndeki reaksiyon ifadesi içinde izobütan konsantrasyonunun yer alması gerekmektedir. Geri yöndeki izobütan konsantrasyonunun mertebesi denge yaklaşımından 0,58 olarak belirlenmiştir. Cr-MCM-41 katalizörü üzerinde denge yaklaşımı ile geliştirilen reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki şekilde belirlenmiştir (Eş. 7).

$$-R_A = 12,8e^{-\frac{55}{RT}} \cdot \left( C_A^{1,58} - \frac{1}{K} \cdot C_A^{0,58} \cdot C_B \cdot C_C \right); \frac{mol}{g_{kat} \cdot s} \quad (7)$$

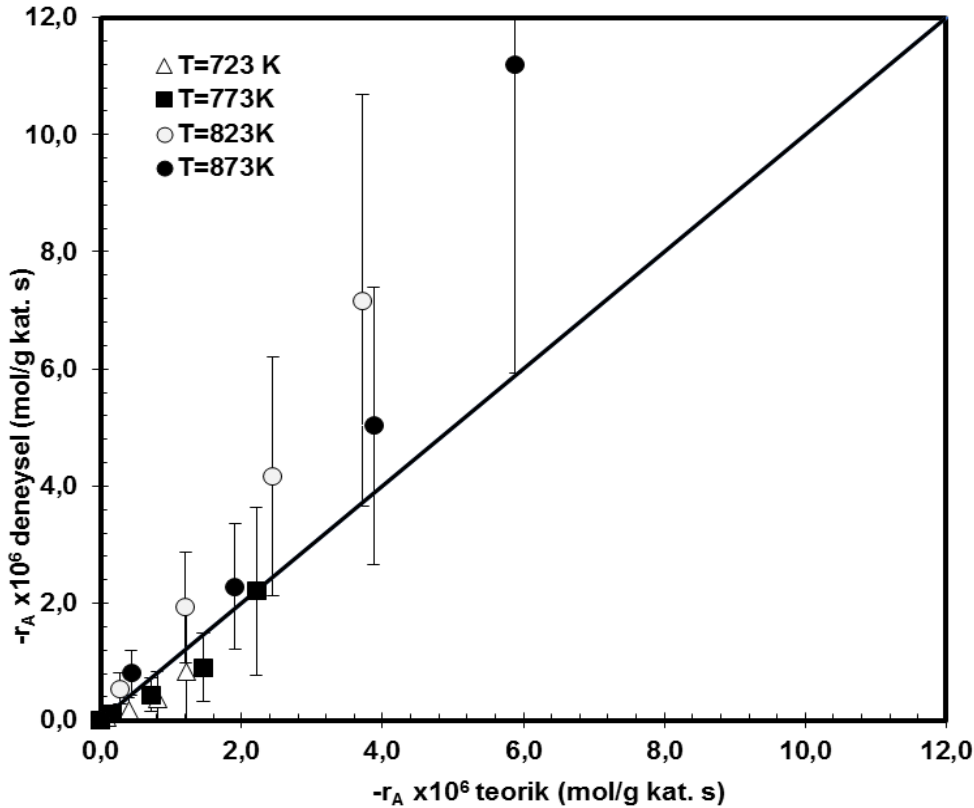
Eş. 7'de yer alan K (denge sabiti) değerleri izobütan dehidrojenasyonu için termodinamik analiz çalışması yürütülerek belirlenmiştir. Denge sabiti K'nın sıcaklık ile değişimini veren ifade (Eş. 8) aşağıda sunulmuştur.

$$\ln K = -11,61 - 13069,5T^{-1} + 4,33 \ln T - 0,0033T + 3,97 \times 10^{-7}T^2 - 2,71 \times 10^{-12}T^3 \quad (8)$$

Eş. 8'den hesaplanan reaksiyon hız değerlerinin (teorik) deneysel değerler ile uyumu Şekil 3'de gösterilmiştir.

Deneyel değerler temel alınarak hesaplanan reaksiyon hızları için % hata değerleri belirlenmiştir (Şekil 3, en yüksek % hata değerleri göz önüne alınarak oluşturulmuştur). % hata değerlerinin reaksiyon sıcaklığının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Örneğin 450°C'de % hata aralığı %47-128 iken bu değer 550°C'de %37-49'a düşmektedir. Yürütülen çalışmada hiçbir adsorpsiyon etkisinin göz önüne alınmadığı basit üst kuralı yaklaşımı ile reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. Başlangıç izobütan konsantrasyonlarının artırılması ile reaksiyon hız değerlerinin artması, reaksiyon basamakları arasında izobütanın katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonunun önemli basamak olmadığını göstermektedir. Airaksinem ve ark. (2002) yaptığı çalışmada, CrOx/alumina katalizörleri üzerindeki reaksiyonda izobütan ve hidrojen adsorpsiyon parametrelerinin olması gerekliliğini vurgulamaktadır [21].

Yüksek sıcaklıklarda teorik değerlerin deneysel değerlere yaklaşması ürünlerin adsorpsiyon etkilerinin azalması ile açıklanabilir. Farklı destekli katalizörler üzerinde belirlenen ifadeler de tarafımızdan basit üst kuralı ile belirlenen ifade ile benzer bulunmuştur [19]. İzobütan dehidrojenasyonu için farklı katalizörler üzerinde belirlenen aktivasyon enerjisi 60-100 kJ/mol aralığındadır [5, 22]. Daha önce bahsedildiği gibi, aktivasyon enerjisi Cr-MCM-41 katalizörü üzerinde yürütülen reaksiyon için 55 kJ/mol olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Teorik belirlenen (Eş. 7'den) reaksiyon hız değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması (Comparison of theoretically determined (Eq. 7) reaction rate values with the experimental values)

#### 4.2. Membran reaktörün modellenmesi (Modelling of Membrane Reactor)

Cr-MCM-41 katalizörleri üzerinde izobütan dehidrojenasyonu Pd membran reaktörde gerçekleştirilmiş ve çalışılan reaktör modellenmiştir. 823K'de membranın iki yüzü arasındaki basınç farkı 28 kPa olacak şekilde saf izobütan beslemesi ile reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneysel olarak belirlenen izobütan dönüşüm değeri (reaksiyon başlangıcından 120 dakika(min) sonra belirlenen) Tablo 3'de verilmiştir.

Ayrıca model çalışmaları ile belirlenen dönüşüm değeri de (0,18m'lik yatak yüksekliğinin sonunda belirlenen) aynı tabloda görülmektedir. Tablo 3' den deneysel belirlenen dönüşüm değerinin modelleme sonucu belirlenen ile uyumu görülmektedir. Model denklikleri yardımıyla farklı yatak yükseklikleri için belirlenen dönüşüm değerleri Şekil 4'de grafiğe geçirilmiştir.

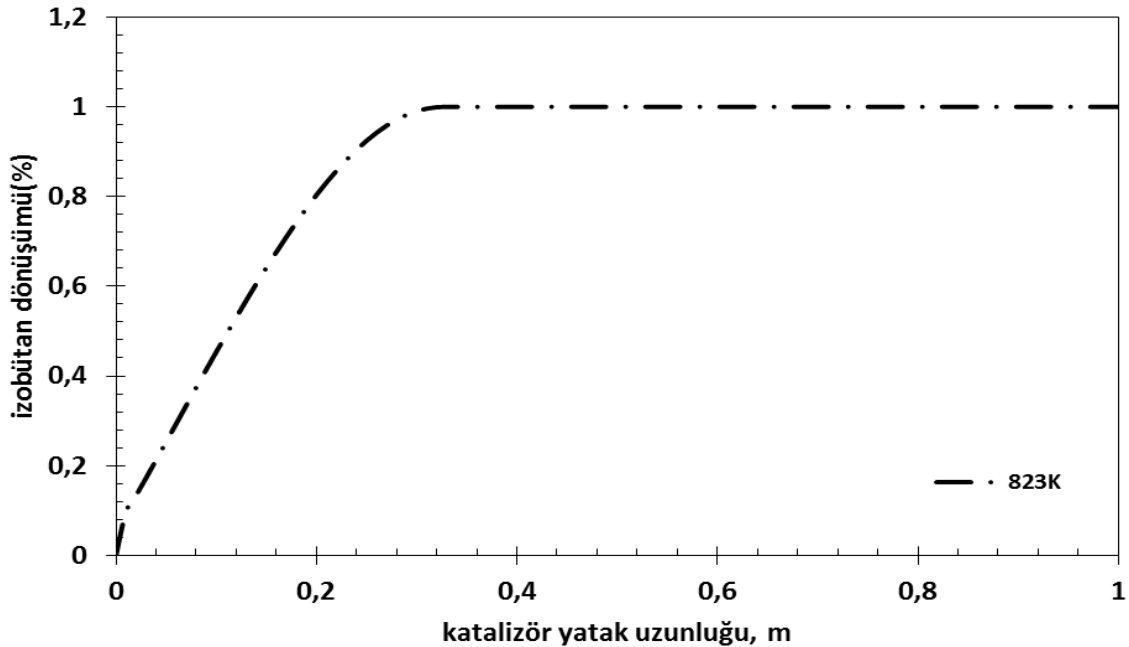
**Tablo 3.** Modelden ve deneysel çalışmalardan belirlenen izobütan dönüşümleri (T=823 K)  
(Isobutane conversions determined from experimental studies and model)

	İzobütan dönüşümleri (%)
Model çalışması	67
Deneysel çalışma ( $\Delta P=28\text{kPa}$ )	64

Şekil 4'den görüldüğü gibi katalizör yatak yüksekliği 0,3m değerine artırıldığında %100 izobütan dönüşümüne yaklaşılabildiği görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 873K'e

yükseltilerek de membran reaktörde reaksiyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. 823K'de reaktör çıkışında sadece izobütan, izobüten ve hidrojen gözlemlenirken, 873K'de yürütülen deneyde ise reaktör çıkışındaki gaz karışımında 823K'deki deneyden farklı olarak propan, propen ve metan tespit edilmiştir (Tablo 4). 823K'de model denkliklerinin çözümü ile belirlenen izobütan dönüşüm değerleri ve deneysel dönüşüm değerleri arasındaki uyum (Tablo 3) 873K' de gözlenememiştir. Bölüm 3'de belirtildiği gibi model denkliklerinin oluşturulmasında yan reaksiyonların oluşmadığı kabulü yapılmıştır. Membran reaktörde 823K'de yan reaksiyon görülmez iken sıcaklık 873K'e yükseltildiğinde membranın yan reaksiyonlar için aktivite gösterdiği görülmektedir. 873K'deki reaksiyon uygulamasında belirlenen gaz bileşimi izobütanın metana, propene ve propana parçalanma reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir. Kuvartz reaktörde yan reaksiyon gözlenmemesi nedeniyle, reaksiyon hız ifadesi geliştirilirken yan reaksiyonlar dikkate alınmamıştır.

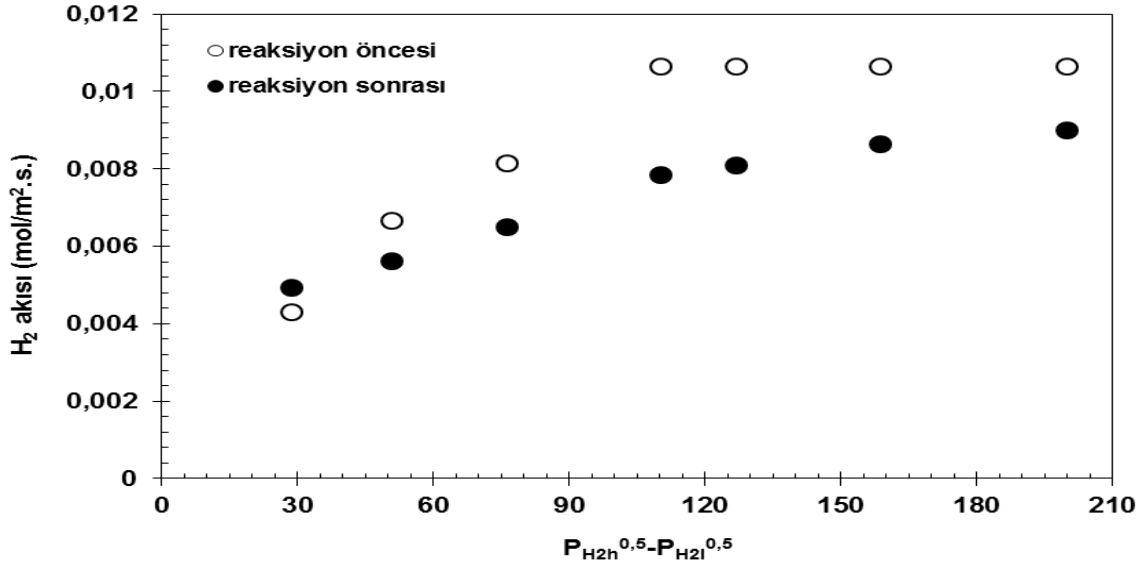
873K'de model ve deneysel sonuçlar arasındaki uyumsuzluk model denkliklerinde yan reaksiyonların göz önüne alınmaması ile açıklanabilir. 873K'de meydana gelen yan reaksiyonların ürünleri membran yüzeyinde karbon birikiminin olabileceğini düşündürmüş ve bunu tespit etmek üzere membran tüpte reaksiyon öncesi belirlenen hidrojen akı değerleri reaksiyon sonrasındaki ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5). Reaksiyon sonrası membranda hidrojen akısının düşmesi membran yüzeyinde karbon birikiminin olduğunu göstermektedir. Karbon birikiminin ise propen ve metanın parçalanma reaksiyonlarına bağlı geliştiği düşünülmektedir.



**Şekil 4.** Farklı yatak yükseklikleri için belirlenen izobütan dönüşüm değerleri  
(Determined isobutane conversion values for different bed heights)

**Tablo 4.** Reaktör çıkışındaki gaz bileşiminin reaksiyon süresince değişimi (T=873K, ΔP=28kPa)  
(Gas composition change at reactor outlet during the reaction )

Reaksiyon süresi (min)	izobütan (%)	izobüten (%)	propan (%)	propen (%)	metan (%)	hidrojen (%)
5	73,1	9,5	2,4	2,2	3,0	9,8
15	73,2	9,6	2,3	2,1	3,0	9,8
30	72,6	9,6	2,4	2,2	3,3	9,9
60	72,4	9,5	2,4	3,5	2,4	9,8
90	70,7	9,6	2,3	5,1	2,5	9,8
120	70,7	9,6	2,3	5,3	2,5	9,6

**Şekil 5.** Membran reaktörde reaksiyon öncesi ve sonrası hidrojen akı değerlerinin karşılaştırılması  
(The comparison of hydrogen flux values before and after the reaction in membrane reactor)

## 5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yürütülen çalışmada Cr-MCM-41 katalizörü üzerinde gerçekleşen izobütan dehidrojenasyonu için reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. Başlangıç hızların analizine dayanan basit modelin deneysel hız değerleri ile uyumu görülmüştür. Membran reaktörde geliştirilen model çalışmasında, yan reaksiyonların meydana geldiği 873K'de model sonuçları deneysel belirlenen dönüşüm değerlerinden düşük belirlenmiştir. Reaksiyon hız ifadesi geliştirilirken, reaktör ürün bileşiminde herhangi bir yan reaksiyon ürününün gözlenmemesi nedeniyle model denklemlerinde yan reaksiyonlar dikkate alınmamıştır. Yan reaksiyonların gözlenmediği, membranın sadece hidrojen ayırmada rol aldığı reaktör sıcaklığı olan 823K'de ise model sonucunun deneysel sonuç ile uyumunun çok iyi olduğu görülmüştür.

## 6. SİMGELER (SYMBOLS)

C<sub>j</sub> : konsantrasyon (mol/L kinetik ifadelerde, mol/m<sup>3</sup> model denklemlerinde)  
E<sub>a</sub> : aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

F<sub>A0</sub> : molar akış hızı (mol/s)  
J<sub>H2</sub> : hidrojen akışı (mol /m<sup>2</sup>.s)  
K : denge sabiti (mol/L)  
k : reaksiyon hız sabiti ( $\frac{L^{1.58}}{g_{kat}.mol^{0.58}.s}$ )  
k<sub>0</sub> : pre-eksponansiyel faktör  
m : katalizör kütlesi (g)  
n : reaksiyon mertebesi  
P<sub>H2h</sub> : yüksek basınç bölgesinde hidrojen kısmi basıncı (Pa)  
P<sub>H2l</sub> : düşük basınç bölgesinde hidrojen kısmi basıncı (Pa)  
P<sub>M</sub> : geçirgenlik (mol/m.s.Pa<sup>0.5</sup>)  
R : gaz sabiti (kJ/mol.K)  
R<sub>i</sub> : görünür reaksiyon hızı (mol/g<sub>kat</sub>.s)  
T : sıcaklık (K)  
v<sub>o</sub> : lineer gaz hızı (m/s)  
x<sub>A</sub> : izobütan dönüşümü  
x : membran kalınlığı (m)  
z : katalizör yatağı içinde transfer koordinat yönü (m)  
ε : katalizör yatağı boşluk kesri  
P : katalizör yoğunluğu (kg/m<sup>3</sup>)

**TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)**

Bu çalışmamızı proje (Project No: 109M403) ve Yurtiçi Doktora Bursiyerlik programı ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu' na teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Casanave D.K., Fiaty J.A., Dalmon M., Kinetics and mechanism studies of the catalytic dehydrogenation of isobutane on Platinum-Indium catalyst, *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes*, 367-374, 1999.
- Çetinyokuş Kılıçarslan,S., Reaction Mechanism Research for Isobutane Dehydrogenation, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (2), 221-229, 2016.
- Yanping S., Trevor, C.B., Kinetics of isobutane dehydrogenation and cracking over HZSM-5 at low pressures, *Journal of Catalysis*, 194, 301-308, 2000.
- Milas I., Nascimento M.A.C., The dehydrogenation and cracking reactions of isobutane over the ZSM-5 zeolite, *Chemical Physics Letters*, 373, 379-384, 2003.
- Le Minh C., Brown T.C., Rate parameters from low-pressure steady-state protolytic cracking and dehydrogenation of isobutane over zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 310, 145-154, 2006.
- Rashidi M., Nikazar M., Rahmani M., Mohamadghasemi Z., Kinetic modeling of simultaneous dehydrogenation of propane and isobutane on Pt-Sn-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Chemical Engineering Research and Design*, 95, 239-247, 2015.
- Çetinyokuş Kılıçarslan S., Doğan M., Doğu T., Synthesis and Characterization of Ca-Cr-MCM-41 Catalysts for Isobutane Dehydrogenation, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (3), 459-467, 2014.
- Ciavarella P., Casanave D., Moueddeba H., Miachon Fiaty S.K., Dalmon J.A., Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor Influence of the operating conditions on the performance, *Catalysis Today*, 67, 177-184, 2001.
- Illgen U., Schafer R., Noack M., Kölsch P., Kühnle A., Caro J., Membrane supported catalytic dehydrogenation of iso-butane using an MFI zeolit membrane reactor, *Catalysis Communications*, 2, 339-345, 2001.
- Bergh J., van den, Gücüyener C., Gascon J., Kapteijn F., Isobutane dehydrogenation in a DD3R zeolite membrane reactor, *Chemical Engineering Journal*, 166 (1), 368-377, 2011.
- Steintuch M., Dessau R.M., Observation modelling and optimization of yield, selectivity and activity during dehydrogenation of isobutane and propane in a Pd membrane reactor, *Chemical Engineering Science*, 51 (4), 535-547, 1996.
- Liang W., Hughes R., The catalytic dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium/silver composite membrane reactor, *Catalysis Today*, 104, 238-243, 2005.
- Farsi M., Jahanmiri A., Rahimpour M.R., Optimal operating condition of membrane reactors to enhance isobutene production, selectivity and hydrogen production, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1676-1682, 2012.
- Koutsonikolas D., Kaldis S., Zaspalis V.T., Sakellariopoulos G.P., Potential application of a microporous silica membrane reactor for cyclohexane dehydrogenation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 16302-16307, 2012.
- Samimi F., Kabiri A., Mirvakili S., Rahimpour M.R., Simultaneous dimethyl ether synthesis and decalin dehydrogenation in an optimized thermally coupled dual membrane reactor, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 14, 77-90, 2013.
- Abo-Ghander Nabeel S., Logist F., Grace John R., Van Impe Jan F.M., Elnashaie S.E.H., Said Lim, C. Jim, Heterogeneous modeling of an autothermal membrane reactor coupling dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with hydrogenation of nitrobenzene to aniline: Fickian diffusion model, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 77, 50-65, 2014.
- Kılıçarslan S., Dogan M., Dogu T., Cr Incorporated MCM-41 Type Catalysts for Isobutane Dehydrogenation and Deactivation Mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 3674-3682, 2013.
- Çetinyokuş Kılıçarslan S., Doğan M., Doğu T., Contribution of Pd membrane to dehydrogenation of isobutane over a new mesoporous Cr/MCM-41 catalyst, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 14 (3), 727-736, 2016.
- Raich, B.A., Foley, H.C., Supra-equilibrium conversion in palladium membrane reactors: Kinetic sensitivity and time dependence, *Applied Catalysis A: General*, 129, 167-188, 1995.
- Vernikovskaya N.V., Savin I.G., Kashkin V.N., Pakhomov N.A., Ermakova A., Molchanov V.V., Nemykina E.I., Parahin O.A., Dehydrogenation of propane-isobutane mixture in a fluidized bed reactor over Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Experimental studies and mathematical modeling, *Chemical Engineering Journal*, 176-177, 158-164, 2011.
- Airaksinen S.M.K., Harlin M.E., Krause A.O.I., Kinetic Modeling of Dehydrogenation of Isobutane on Chromia/Alumina Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (23), 5619-5626, 2002.
- Sahebdehfar S., Bijani P.M., Saeezizada M., Zangeneh F.T., Ganji K., Modeling of adiabatic moving-bed reactor for dehydrogenation of isobutane to isobutene, *Applied Catalysis A: General*, 395, 107-113, 2011.