



## Hidrojen Üretimi ve CO<sub>2</sub> Yakalanmasını Aynı Cihazda Sağlayan Bir Membran Reaktörün Matematiksel Modelinin Geliştirilmesi

### Development of a Mathematical Model of a Membrane Reactor for Hydrogen Production and CO<sub>2</sub> Capture in Same Device

Yağmur Nalbant Atak 

Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Ankara, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author \*: yagmur.atak@atilim.edu.tr

#### Öz

Sürdürülebilir bir gelecek için temel bir unsur olan hidrojen, küresel enerji ve çevresel zorluklarda önemli bir rol oynamaktadır. Hidrojen üretimi için öne çıkan yöntemlerden biri, yüksek verimlilik ve ölçeklenebilirlik sunan hidrokarbonlardan buhar metan reformasyonudur (BMR). Membran reaktörler (MR'ler), hidrojen üretimini ve ayrılmasını tek bir ünite içinde entegre ederek BMR sürecini geliştirmek için umut verici bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Bu çalışma, bir MR içerisinde hem BMR ile hidrojen üretimini hem de membrandan geçemeyen gazlardan karbondioksit yakalanmasını içeren iki farklı prosesi içermektedir ve bu MR'nin 1-boyutlu matematiksel modeli oluşturulmuştur. İki önemli çalışma parametresinin (reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon basıncı) membran reaktör performansı üzerindeki etkileri parametrik olarak incelenmiştir. Temel simülasyon koşullarında (773 K ve 3 bar), metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı, karbondioksit geri kazanımı sırasıyla %32,43, %61,78 ve %15,69'a eşittir.

**Anahtar Kelimeler:** Membran Reaktör, Hidrojen Üretimi, CO<sub>2</sub> Yakalama, Matematiksel Modelleme

#### Abstract

Hydrogen, an essential element for a sustainable future, plays an important role in the global energy and environmental challenges. One of the prominent methods for hydrogen production is steam methane reforming (SMR) from hydrocarbons, which offers high efficiency and scalability. Membrane reactors (MRs) have emerged as a promising technology for enhancing the SMR process by integrating hydrogen production and separation within a single unit. The novelty of this study deals with the application and mathematical modeling for the first time of both hydrogen production via steam methane reforming, and carbon dioxide capture in the same MR. The effects of two important operating parameters (reaction temperature and reaction pressure) on the MR performance are investigated parametrically. At the baseline simulation conditions (773 K and 3 bar), methane conversion, hydrogen recovery, and carbon dioxide recovery are equal to 32.43%, 61.78%, and 15.69%, respectively.

**Keywords:** Membrane Reactor, Hydrogen Production, CO<sub>2</sub> Capture, Mathematical Modeling

#### EXTENDED ABSTRACT

#### Introduction

Hydrogen (H<sub>2</sub>) production is important for sustainable energy due to disadvantages such as increasing energy demand, depletion of fossil fuels and climate change. Conventional hydrogen production methods face some disadvantages, revealing the need for new technologies. Membrane reactor (MR) technologies provide a solution to improve hydrogen production by combining thermochemical reaction and membrane separation processes. MRs have many advantages over conventional reactors, being more efficient, safe, simple, lower operating temperature, and can increase reaction kinetics. Therefore, MRs have promising potential for sustainable energy production. However, both MRs and conventional reactors produce syngas containing CO and CO<sub>2</sub>, which requires modification of the hydrogen production and energy processes to comply with the goal of low/zero CO<sub>2</sub> emissions to the atmosphere. In this context, in the future, CO<sub>2</sub> capture processes

simultaneously with hydrogen production in MRs may be a sustainable and promising technology.

Although there are a few studies in the literature on system-level modeling of a Membrane Reactor (MR) that includes hydrogen production and CO<sub>2</sub> capture processes. However, there are no studies on hydrogen production and separation and CO<sub>2</sub> capture at the same time in the same device. Therefore, in this study, a 1-dimensional mathematical model of an MR that includes both hydrogen production and CO<sub>2</sub> capture processes was developed using the MATLAB program. This study examined in detail the effects of important parameters (such as reaction temperature and pressure) on MR performance. This modeling study is cited as a potential route for decarbonized hydrogen production, but highlights the need for further research in this area.

#### Mathematical Modeling

A 1-dimensional mathematical model is developed using MATLAB program under some fundamental assumptions (ideal

gas, steady-state, no convection, constant pressure along the reactor, and co-current flow) to investigate the effects of some operating parameters (reaction temperature and reaction pressure) on the membrane reactor performance (methane conversion, H<sub>2</sub> recovery, and CO<sub>2</sub> recovery).

## Results and Discussion

The main objective of this theoretical study was to develop a MR to generate decarbonized hydrogen and to define the effect of some parameters (reaction temperature and reaction pressure) on the MR performance (methane conversion, hydrogen recovery, and carbon dioxide recovery). Thus, a 1-D model was developed according to three sides (Reaction, Permeation-1, and Permeation-2) for describing the behaviors of a membrane reactor (distributions of temperatures and molar flow rates) during methane steam reforming reaction.

When the change of temperatures on the all sides is investigated, the temperature in the reaction side decreased from 773 K to 764 K along the length of the reactor. While the temperature should increase again under normal conditions due to the chemical reactions taking place in the reaction side, no temperature increase was observed in the proposed MR because the produced hydrogen and carbon dioxide were constantly leaving the reaction side. It was observed that the temperature in permeation side-1 decreased from 773 K to 770 K, and in permeation side-2 the temperature remained constant at 773 K.

## Conclusion

The main findings derived from this study are given as follows:

- This theoretical investigation has validated the significance of the reaction temperature as a crucial factor that directly influences both the rate of reaction kinetics and the overall performance of the membrane reactor. When the reaction temperature increased from 723 K to 773 K, the methane conversion, hydrogen recovery, and carbon dioxide recovery were raised by 35%, 3%, and 70%, respectively.
- By also examining the impact of increasing the reaction pressure on the system, which is accountable for a favorable effect on the reaction kinetics rate and the flux of hydrogen permeation across the membrane, this theoretical investigation conclusively established that increasing the reaction pressure from 1 bar to 3 bar, the methane conversion was decreased by 21%, whereas, the hydrogen recovery and carbon dioxide recovery were increased by 60% and 100%, respectively.
- At the baseline simulation conditions (773 K and 3 bar), the methane conversion, hydrogen recovery, and carbon dioxide recovery were calculated as 32.43%, 61.78%, and 15.69%, respectively.

## 1. Giriş

Hidrojen (H<sub>2</sub>) üretimi, enerji talebindeki artış, fosil yakıtların tükenmesi ve dezavantajları (küresel ısınma ve karbondioksit (CO<sub>2</sub>) emisyonlarının neden olduğu iklim değişikliği) nedeniyle gelecekte sürdürülebilir enerji için çok önemlidir. Hidrojen kullanım alanına göre temiz bir enerji taşıyıcısı veya kaynağı olarak kullanılabilir [1, 2]. Günümüzde hidrojenin çoğu, termokimyasal yöntemler, özellikle bir buhar-dönüştürücü, iki su-gaz-değişim reaktörü ve bir ayırma ünitesinden oluşan geleneksel reaktörler aracılığıyla buharla dönüştürme işlemi kullanılarak çoğunlukla doğal gazdan üretilmektedir [3, 4]. Ancak geleneksel reaktörlerin hidrojen üretim performansını etkileyen bazı dezavantajları vardır. Bu dezavantajlar, karbon biriktirme, üretilen hidrojenin ortamdan anında ayrılmaması nedeniyle termodinamik denge sınırlaması, yüksek çalışma sıcaklığı koşulları ve daha fazla komponent gereksinimidir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için yenilikçi teknolojilerden biri olan MR teknolojileri umut vadeden bir çözümdür çünkü membran reaktörler, termokimyasal reaksiyon ve membran ayırma işlemlerini tek bir cihaz içinde birleştiren kimyasal reaktörlerdir. Bu birleşim, geleneksel reaktörlere göre çeşitli avantajlar sağlar [3, 4]. En önemli avantajı, reaksiyon bölgesinde katalizör varlığı ile üretilen hidrojenin ayrılma bölgesine bir hidrojen geçirgen membran vasıtasıyla geçişi sebebiyle reaksiyon kinetiğini geliştirmesidir. Ayrıca MR'ler, hidrojen geçirgen membranlar ile ayırma ve saflaştırma adımlarının basitleştirilmesini sağlayarak proses yoğunlaşmasına yol açar ve enerji tüketimini azaltır. Genel olarak, MR'ler geleneksel reaktörlerle karşılaştırıldığında, daha az reaktan kullanımı, geliştirilmiş emniyet, basitleştirilmiş proses, daha düşük çalışma sıcaklığı ve gelişmiş reaksiyon kinetiği gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bu nedenle, MR'ler, proses verimliliğinin ve sürdürülebilirliğinin iyileştirilmesi için umut vadeci potansiyel sunmaktadır [3-5]. Ancak hem MR'ler hem de konvansiyonel reaktörler karbonmonoksit (CO) ve CO<sub>2</sub> içeren sentez gazı üretmektedir, atmosfere düşük/sıfır CO<sub>2</sub> emisyonu hedefine

göre hidrojen üretimi ve enerji süreçleri değiştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, gelecekte, bir MR'de eş zamanlı olarak hidrojen üretimi ve CO<sub>2</sub> yakalama prosesleri, sürdürülebilir ve gelecek vaat eden teknolojilerden biri olabilir [6, 7].

Matematiksel modelleme, dinamik veya kararlı durum koşulları altında MR'lerin sistem davranışını tahmin etmek için kullanılan önemli bir yöntemdir. ve bu sistemlerin yüksek performansını sağlayan çalışma ve tasarım koşullarının seçilmesine yol açabilir. Literatürde çeşitli yakıtlardan hidrojen üretimi için kullanılan MR'lerin matematiksel modellenmesi ile ilgili bazı çalışmalar mevcuttur. Örneğin; Patel ve Sunol [8] üç kanaldan oluşan bir MR'nin matematiksel modelini geliştirmiştir ve kararlı durum için kütle ve enerji denge denklemlerini uygun sınır koşullarını uygulayarak çözmüştür. Bu model ile bazı önemli çalışma parametrelerinin (yakıtın konsantrasyonu, buhar-metan oranı, girişteki gaz sıcaklığı ve girişteki gaz hızı) MR performansı (metan dönüşümü ve hidrojen geri kazanımı) üzerindeki etkilerini incelemiştir. Di Marcoberardino vd. [9] bir MR'nin 1-boyutlu modelini geliştirmiştir ve bu modeli doğrulamak amacıyla farklı çalışma sıcaklıklarında (773, 823, 848 ve 873 K) ve farklı basınçlarda (400-700 kPa) MR performansı (hidrojen geri kazanımı ve yakıt dönüşümü) üzerindeki etkilerini belirlemek için deneysel çalışmalar da yapılmıştır. En iyi çalışma koşulu, %47,4 metan dönüşümü ve %28,1 hidrojen geri kazanım faktörü ile 873 K ve 500 kPa olarak belirlenmiştir. Alavi vd. [10] 1-boyutlu MR modeli geliştirmiştir ve önceden yapmış olduğu başka bir model ile karşılaştırmıştır. Damkahler sayısı, geçirgenlik sayısı ve buhar/karbon oranı gibi bazı parametrelerin MR performansı (metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı ve hidrojen verimi) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada hidrojen geri kazanımının maksimum elde etmek ve reaksiyon bölgelerinde kok oluşumu minimuma indirmek amacıyla optimizasyon çalışması da yapılmıştır. Sonuçlar, metan dönüşümünün ve hidrojen geri kazanımının sırasıyla % 19,8 ve % 6,8 oranında arttığını göstermiştir. Cruz ve Silva [11] hem

geleneksel reaktör hemde MR'nin 2-boyutlu modellerini geliştirmiştir. Geleneksel reaktörde 1250 K çalışma sıcaklığında %97,21 metan dönüşümü gözlenirken; MR'de 923 K çalışma sıcaklığında %99,79 metan dönüşümü gözlenmiştir. Ayrıca hidrojen verimliliği geleneksel ve membran reaktörler için sırasıyla 2,154 ve 3,731 olarak bulunmuştur. Ghasemzadeh vd. [12], yoğun bir Pd-Ag MR'nin ve eşdeğer bir geleneksel reaktörün performanslarını analiz etmek için metanol buhar dönüşümü ile hidrojen üretmek için kullanılan tek boyutlu ve izotermal bir model geliştirmiştir. Hem MR hem de geleneksel reaktörün performansları (metanol dönüşümü ve hidrojen verimi) bazı çalışma parametrelerine (süpürme faktörü, basınç ve gaz saatlik uzay hızı) göre incelenmiştir. Aynı koşullar altında MR ve geleneksel reaktör için metanol dönüşümleri sırasıyla %100 ve %91 olarak bulunmuştur. Ayrıca MR'de CO<sub>x</sub> içermeyen hidrojen üretimi %46 olarak hesaplanmıştır.

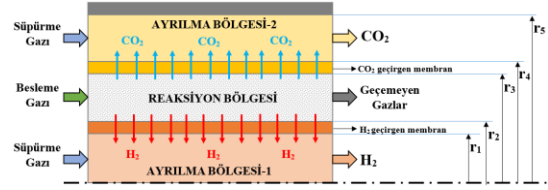
MR'lerin, CO<sub>2</sub> yakalama proses sistemleri ile bütünleştirilmesi ile ilgili olarak literatürde farklı deneysel ve teorik çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, Kian vd. [13], Pd bazlı bir metalik MR kullanarak CO<sub>2</sub> yakalama ile düşük karbonlu hidrojen üretimini deneysel olarak incelemiştir ve 673 K ve 1-4 bar çalışma koşullarında MR performanslarını (metan dönüşümü, hidrojen saflığı ve geri kazanımı, CO ve CO<sub>2</sub>'nin seçicilikleri) araştırmıştır. Sonuçlar, basınç 1 bar'dan 4 bar'a yükseldiğinde metan dönüşümünün %23'ten %42'ye çıktığını; ayrıca 4 bar'da hidrojen geri kazanımı ve saflığın >%99,999 olarak hesaplandığını göstermektedir. Yakalanan CO<sub>2</sub>, Zeolite 13X'in gramı başına 5,96 mmol CO<sub>2</sub> (262,25 mg/g) olarak bulunmuştur, bu da üretilen CO<sub>2</sub>'nin %80'inin yakalanabileceğini göstermektedir. Shirasaki vd. [14], Tokyo Gaz Şirketi'nde MR ve CO<sub>2</sub> yakalama sistemi ile hidrojen üretimi dahil olmak üzere bütünleşik sistem ile ilgili bir vaka çalışması yürütmüştür. Bu şirket, %90 yüksek CO<sub>2</sub> konsantrasyonu ile 40 Nm<sup>3</sup>/h yüksek dereceli hidrojen üreten büyük ölçekli bir MR geliştirdi ve bir gaz-sıvı ayırıcı, bir gaz kompresörü, bir tank ve bir gaz-sıvı ayırıcıdan oluşan bir CO<sub>2</sub> yakalama aparatı tasarlamıştır. Sadece %3 enerji kaybı ile hidrojen üretim sürecinde, CO<sub>2</sub> emisyonları %50 oranında azaltıldığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar, CO<sub>2</sub> yakalama olmadan ve CO<sub>2</sub> yakalama ile hidrojen üretmek için sistem verimliliklerinin sırasıyla %81,4 ve %78,6 olarak hesaplandığını göstermektedir. Nalbant Atak vd. [15], dekarbonize hidrojen üretmek için bir MR ve CO<sub>2</sub> yakalama sistemi içeren bütünleşik bir sistemin termodinamik analizlerini (enerji ve ekserji) içeren bir sistem modeli geliştirmiştir. Sistem performansı (termal verim, metan dönüşümü, hidrojen verimi ve CO<sub>2</sub> verimi) ve her bileşenin ekserji yıkımı üzerinde bazı çalışma parametrelerinin (çalışma sıcaklığı, basınç ve buhar-karbon oranı) etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlar, en iyi metan dönüşümünün, hidrojen veriminin ve CO<sub>2</sub> veriminin sırasıyla %51, %67 ve %22 olarak hesaplandığını göstermektedir. Temel çalışma koşulunda (773 K ve 9 bar) termal verim %51 olarak bulunmuştur. Ovalle-Encinia vd. [16] bir CO<sub>2</sub> geçirgen MR'de eş zamanlı CO<sub>2</sub> giderimi ile hidrojen üretimi için metanın buhar reformasyonu (SRM) deneysel olarak incelemiş ve matematiksel bir modelle analiz etmiştir. Geliştirilen model deneysel veriler ile doğrulanmıştır. Yapılan simülasyon sonuçlarına göre, permeasyon sayısı (θ) ve Damkohler sayısının (Da) (sırasıyla membran CO<sub>2</sub> geçirgenliğini ve kimyasal reaksiyon hızını temsil eder) ve reaksiyon tarafındaki besleme basıncının kimyasal reaksiyon performansı üzerindeki etkileri sunulmuştur. Bu çalışmanın sonuçları, 5 atm'lik besleme basıncında ve MR'nin süpürme tarafında vakum uygulandığında, membran reaktörünün %99'un üzerinde CH<sub>4</sub> dönüşümü, H<sub>2</sub> verimi ve CO<sub>2</sub> geri kazanımı sağlayabildiğini ve sıfır CO ile esasen saf bir H<sub>2</sub> akışı üretebildiğini göstermektedir.

Yukarıda tartışılan literatür araştırmasına göre ve en iyi bilgimize göre, bir MR'lerin CO<sub>2</sub> yakalama sistemleri ile bütünleşik olarak

sistem düzeyinde modelleme üzerine birkaç çalışma olmasına rağmen, dekarbonize hidrojen üretmek için bir MR içinde hem hidrojen üretimi hemde CO<sub>2</sub> yakalama proseslerini içeren sadece bir modelleme çalışması bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında, literatürdeki çalışmadan farklı olarak hem hidrojen üretimi hemde CO<sub>2</sub> yakalama proseslerini içeren bir MR'nin 1-boyutlu matematiksel modeli MATLAB programı kullanılarak geliştirilmiştir. İlaveten bazı önemli çalışma parametrelerinin (reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon basıncı) MR performansı üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

## 2. Matematiksel Model

Şekil 1'de bir MR'de hem hidrojenin üretilip ayrılması hem de CO<sub>2</sub> yakalanması ile ilgili şematik verilmiştir. Literatürden farklı olarak önerilen bu MR'de bir reaksiyon bölgesi iki ayrılma bölgesi olmak üzere eş merkezli tüpler halinde üç farklı bölge bulunmaktadır. Reaksiyon bölgesine, metan (CH<sub>4</sub>) ve sudan (H<sub>2</sub>O) oluşan bir besleme gazı gönderilir ve katalizör (Nikel-bazlı) varlığında Denklem (1)-(3)'te verilen buhar-metan dönüştürme kimyasal reaksiyonları meydana gelerek H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O içeren bir karışım gazı elde edilir. Üretilen H<sub>2</sub>'nin bir kısmı, uygulanan hidrojen geçirgenliği itici kuvvetine bağlı olarak, Reaksiyon Bölgesi'nden Ayrılma Bölgesi-1'e hidrojen geçirgen bir membran vasıtasıyla geçerken, üretilen CO<sub>2</sub> ise Reaksiyon Bölgesi'nden Ayrılma Bölgesi-2'ye karbondioksit geçirgen bir membran vasıtasıyla geçer. Her iki membrandan da geçemeyen gazlar ise reaksiyon bölgesinin çıkışından ayrılır.



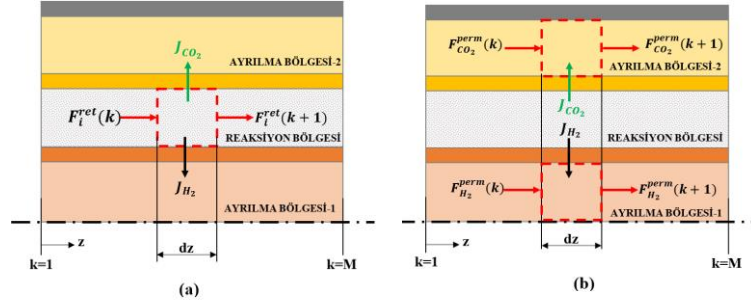
**Şekil 1.** Bir MR'de hem hidrojenin üretilip ayrılması hem de CO<sub>2</sub> yakalanmasını gösteren şematik

**Figure 1.** The schematic of both the production and separation of hydrogen and the CO<sub>2</sub> capture in an MR

Bu bölümde, reaksiyon bölgesi ve ayrılma bölgeleri için ayrıntılı kütle ve enerji korunum denklemleri uygulanarak 1-boyutlu matematiksel model geliştirilecektir. Şekil 2'de MR'deki her bir bölge için sonlu farklar elemanlarını gösteren şematik gösterilmiştir. Burada "dz", kütle ve enerji korunum denklemlerini üretmek için kullanılan akış yönündeki diferansiyel uzunluğu temsil etmektedir. MR boyunca türlerin kompozisyonlarının, sıcaklığın ve basıncın sadece ekstenel yönde değiştiği ve radyal yöndeki değişimlere ilaveten ekstenel difüzyonun da ihmal edildiği varsayılarak, bir tapa akış varsayımı kabul edilmiştir. Tablo 1'de matematiksel modelde kullanılan hem çalışma hem de geometrik parametreler verilmiştir.

Modelde kullanılan temel varsayımlar aşağıdaki gibidir:

- Ekstenel difüzyon, ve radyal taşınım ihmal edilmiştir.
- Sıcaklık değişimi sadece ekstenel yönde dikkate alınmıştır.
- Hidrojen ve karbondioksit difüzyonu sadece radyal yönde gerçekleşir.
- Tüm gazlar ve su buharı için ideal gaz kanunu uygulanır.
- Ayrılma bölgelerindeki basınç sabittir.
- Süpürme gazı ve besleme gazı aynı yönde gönderilir (paralel akım konfigürasyonu).



**Şekil 2.** (a) Kütle ve enerji korunum denklemlerini çözmek için kullanılan sonlu farklar elemanları; (a) reaksiyon bölgesi için ve (b) ayrılma bölgeleri için

**Figure 2.** (a) Finite difference elements used to solve mass and energy conservation equations; (a) for the reaction side and (b) for the permeation side

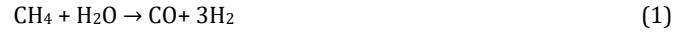
**Tablo 1.** MR modelinde kullanılan çalışma ve geometrik parametreler [10, 16]

**Table 1.** Operating and geometric parameters used in the MR model [10, 16]

Parametre	Değer
Reaktör Uzunluğu, L	0,5 m
Ayrılma Bölgesi-2 dış yarıçapı, $r_5$	0,012 m
Ayrılma Bölgesi-2 iç yarıçapı, $r_4$	0,00875 m
Reaksiyon Bölgesi-2 dış yarıçapı, $r_3$	0,00775 m
Reaksiyon Bölgesi-2 iç yarıçapı, $r_2$	0,0045 m
Ayrılma Bölgesi-1 dış yarıçapı, $r_1$	0,0035 m
Katalizör yoğunluğu, $\rho$	260 kg/m <sup>3</sup>
Reaksiyon Bölgesinin giriş basıncı, $P_{reak\_giris}$	3 bar
Ayrılma Bölgesi-1'in giriş basıncı, $P_{ayr\_1,giris}$	1 bar
Ayrılma Bölgesi-2'nin giriş basıncı, $P_{ayr\_2,giris}$	1 bar
Giriş Çalışma Sıcaklığı, $T_{giris}$	773 K
CH <sub>4</sub> 'ün giriş molar akış debisi, $F_{CH_4,in}$	0,005 kmol/h
H <sub>2</sub> O molar oranı, $X_{H_2O}$	0,73
CO <sub>2</sub> 'nin molar oranı, $X_{CO_2}$	0,01
CO'nun molar oranı, $X_{CO}$	0,002
H <sub>2</sub> molar oranı, $X_{H_2}$	0,034
Buhar-karbon oranı	2
Hidrojen geçirgen membrane kalınlığı, $\delta$	20 $\mu$ m
Karbondioksit geçirgen membrane kalınlığı, $l$	150 $\mu$ m
Hidrojen akışı formülündeki ön üstel faktör, $B_{H_2}^0$	5,04x10 <sup>-6</sup> kmol/(m-h-kPa <sup>0.5</sup> )
Hidrojen akışı formülündeki aktivasyon enerjisi, $E_m$	8700 kJ/kmol
Karbondioksit akı denkleminin iyonik iletim parametresi, $\alpha$	0,26
Karbondioksit akı denklemindeki kısmi basınçların üstel kuvveti, $n_{CO_2}$	0,88

## 2.1. Reaksiyon Kinetiği

Buhar-metan dönüştürme işlemi sırasında meydana gelen reaksiyon mekanizması aşağıda rapor edilmiştir. Denklem (1) buhar-metan dönüşümünü, Denklem (2) su-gaz değişim reaksiyonunu ve Denklem (3) toplam reaksiyonu göstermektedir.



Denklem (1), (2) ve (3)'te verilen buhar-metan dönüştürme reaksiyonları için reaksiyon hızları aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$R_1 = k_{0,1} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \left[ p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_{eq,1}} \right] / (p_{H_2}^{2,5} \cdot DEN^2) \quad (4)$$

$$R_2 = k_{0,2} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \left[ p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{eq,2}} \right] / (p_{H_2} \cdot DEN^2) \quad (5)$$

$$R_3 = k_{0,3} \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \left[ p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_{eq,3}} \right] / (p_{H_2}^{3,5} \cdot DEN^2) \quad (6)$$

burada  $k_{0,i}$ ,  $K_{eq,i}$  ve  $E_i$ , sırasıyla  $i$  reaksiyonu (1, 2, 3) için üstel faktör, denge sabiti ve aktivasyon enerjisidir ve bu değerler Tablo 2'de verilmiştir.  $p_j$ , her türün ( $j$ : CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) kısmi basıncını göstermektedir. Son olarak DEN, reaksiyona giren türlerin aktif katalizör alanlarına adsorpsiyon faktörüdür ve aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$DEN = 1 + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (7)$$

burada  $K_j$ ,  $j$  türünün katalizör yüzeyindeki adsorpsiyon sabitidir ve Tablo 3'te verilen parametreler kullanılarak Van't Hoff denklemi ile hesaplanır.

$$K_j = K_{j,0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta \bar{h}_i}{RT}\right) \quad (8)$$

burada  $K_{j,0}$  ön üstel faktördür.  $\Delta \bar{h}_i$ ,  $i$  türünün adsorpsiyon özgül entalpisidir.  $\bar{R}$  ve  $T$  sırasıyla evrensel gaz sabiti ve sıcaklıktır.

**Tablo 2.** Reaksiyon hızı denklemindeki sabitler [17]

**Table 2.** Constants in the reaction rate equations [17]

Reak. No., i	Ön üstel faktör, $k_{0,i}$ (kmol/(kg <sub>cat</sub> -h))	Aktivasyon enerjisi, $E_i$ (kJ/kmol)	Denge Sabiti, $K_{eq,i}$
1	4,21x10 <sup>15</sup> (bar <sup>0.5</sup> )	240100	$\exp\left(\frac{-26830}{T_{\text{ret}}}\right)+30,114$ (bar <sup>2</sup> )
2	1,95x10 <sup>6</sup> (-)	67130	$\exp\left(\frac{4400}{T_{\text{ret}}}\right)-4,036$ (-)
3	1,02x10 <sup>15</sup> (bar <sup>0.5</sup> )	243900	$K_{eq,1} \times K_{eq,2}$ (bar <sup>2</sup> )

**Tablo 3.** Van't Hoff denklemindeki sabitler [17]

**Table 3.** Constants in Van't Hoff equation [17]

Tür	Ön üstel faktör, $K_{j,0}$	Adsorpsiyon özgül entalpi, $\Delta\bar{h}_i$ (kJ/kmol)
CH <sub>4</sub>	6,65x10 <sup>-4</sup> (bar <sup>-1</sup> )	-38280
CO	8,23x10 <sup>-5</sup> (bar <sup>-1</sup> )	-70650
H <sub>2</sub>	6,12x10 <sup>-9</sup> (bar <sup>-1</sup> )	-82900
H <sub>2</sub> O	1,77x10 <sup>5</sup> (bar <sup>0</sup> )	88680

## 2.2. Kütlelerin Korunumu

Reaksiyon Bölgesi (Denklem (9), (10) ve (11)), Ayrılma Bölgesi-1 (Denklem (12)) ve Ayrılma Bölgesi-2 (Denklem (13)) için kütle korunum denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\frac{d\dot{F}_j^{reak}}{dz} = \rho_b A_c \sum_{i=1}^3 \vartheta_{ij} R_i \quad (j = CH_4, CO, H_2O) \quad (9)$$

$$\frac{d\dot{F}_j^{reak}}{dz} = \rho_b A_c \sum_{i=1}^3 \vartheta_{ij} R_i - J_{H_2} (2\pi r_2) \quad (j = H_2) \quad (10)$$

$$\frac{d\dot{F}_j^{reak}}{dz} = \rho_b A_c \sum_{i=1}^3 \vartheta_{ij} R_i - J_{CO_2} (2\pi r_3) \quad (j = CO_2) \quad (11)$$

$$\frac{d\dot{F}_{H_2}^{ayr.1}}{dz} = J_{H_2} (2\pi r_2) \quad (12)$$

$$\frac{d\dot{F}_{CO_2}^{ayr.2}}{dz} = J_{CO_2} (2\pi r_3) \quad (13)$$

Burada  $\dot{F}_j$  her türün (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>) için molar akış hızıdır, dz reaktörün diferansiyel uzunluğudur,  $\rho_b$  katalitik yatak yoğunluğudur,  $A_c$  kesit alanıdır,  $\vartheta_{i,j}$  i reaksiyonunda j bileşenin stokiometrik oranıdır,  $R_j$  reaksiyon hızıdır, i reaksiyon numarasıdır (1, 2, 3),  $J_{H_2}$  hidrojen geçirgen membrandan geçen hidrojen akısıdır,  $J_{CO_2}$  karbondioksit geçirgen membrandan (Samaryum Katkılı Seryum (SDC)- Erimiş Karbonat Membran) geçen karbondioksit akısıdır ve r membran yarıçapıdır. Hidrojen geçirgen membrandan geçen hidrojen akısı Sieverts-Fick Yasası [3] kullanılarak Denklem (14)'teki gibi hesaplanırken, karbondioksit geçirgen membrandan geçen karbondioksit akısı [19, 20] Denklem (15)'teki gibi hesaplanır.

$$J_{H_2} = \frac{B_{H_2}}{\delta} \left( p_{H_2,reak}^{0,5} - p_{H_2,ayr.1}^{0,5} \right) \quad (14)$$

$$J_{CO_2} = \frac{\bar{R}T}{4n_{CO_2}F^2l} a \left[ p_{CO_2,reak}^{n_{CO_2}} - p_{CO_2,ayr.2}^{n_{CO_2}} \right] \quad (15)$$

burada  $B_{H_2}$  hidrojen geçirgenliğidir (Denklem (16)),  $\delta$  membran kalınlığıdır,  $p_{H_2,reak}$  ve  $p_{H_2,ayr.1}$  sırasıyla Reaksiyon Bölgesi ve Ayrılma Bölgesi-1'deki hidrojenin kısmi basıncıdır.  $\bar{R}$  evrensel

gaz sabitidir, T sıcaklıktır,  $p_{CO_2,reak}$  ve  $p_{CO_2,ayr.2}$  sırasıyla Reaksiyon Bölgesi ve Ayrılma Bölgesi-2'deki karbondioksitin kısmi basıncıdır, F Faraday sabitidir, a karbondioksit akı denkleminin iyonik iletim parametresidir (Denklem (17)) ve  $n_{CO_2}$  kısmi basınçların üstel kuvvetidir.

$$B_{H_2} = B_{H_2}^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{RT}\right) \quad (16)$$

Burada  $B_{H_2}^0$  ön üstel faktördür ve  $E_m$  geçirgenlik için aktivasyon enerjisidir.

## 2.3. Enerjinin Korunumu

Bu modelde, Reaksiyon Bölgesi (Denklem (18)), Ayrılma Bölgesi-1 (Denklem (19)) ve Ayrılma Bölgesi-2 (Denklem (20)) için enerji korunumu denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\sum_{j=1}^5 \dot{n}_j C_{p,j} \frac{dT_{reak}}{dz} = \rho A_c \sum_{i=1}^3 \vartheta_{ij} R_i (-\Delta H_i) + 2\pi [r_3 U_{ayr.2} (T_{ayr.2} - T_{reak}) - r_2 U_{ayr.1} (T_{reak} - T_{ayr.1})] \quad (18)$$

$$\sum_{j=1}^2 \dot{n}_j C_{p,j} \frac{dT_{ayr.1}}{dz} = 2\pi r_2 U_{ayr.1} (T_{reak} - T_{ayr.1}) \quad (19)$$

$$\sum_{j=1}^2 \dot{n}_j C_{p,j} \frac{dT_{ayr.2}}{dz} = 2\pi [r_5 U_{ayr.2} (T_{duvar} - T_{ayr.2}) - r_4 U_{reak} (T_{ayr.2} - T_{reak})] \quad (20)$$

burada  $C_{p,j}$  her j türünün özgül ısıdır,  $\Delta H_i$  i reaksiyonunun entalpisidir, U Reaksiyon Bölgesi, Ayrılma Bölgesi-1 ve Ayrılma Bölgesi-2 için hesaplanan ısı transfer katsayısıdır ve  $T_{duvar}$  duvar sıcaklığıdır ve 950 K'ye eşittir.

## 2.4. Membran Reaktör Performansı

MR'nin performansı burada metan dönüşümü ( $X_{CH_4}$ , Denklem (21)), hidrojen geri kazanımı ( $\varphi_{H_2}$ , Denklem (22)) ve karbondioksit geri kazanımı (Denklem (23)) olmak üzere iki farklı değişken ile tanımlanmaktadır.

$$X_{CH_4} = 100 \left( \frac{\dot{F}_{CH_4,giren} - \dot{F}_{CH_4,çıkan}}{\dot{F}_{CH_4,in}} \right) \quad (21)$$

$$\varphi_{H_2} = 100 \left( \frac{\dot{F}_{H_2,çıkan}^{ayr.1}}{\dot{F}_{H_2,çıkan}^{ayr.1} + \dot{F}_{H_2,çıkan}^{reak}} \right) \quad (22)$$

$$\varphi_{CO_2} = 100 \left( \frac{\dot{F}_{CO_2,çıkan}^{ayr.2}}{\dot{F}_{CO_2,çıkan}^{ayr.2} + \dot{F}_{CO_2,çıkan}^{reak}} \right) \quad (23)$$

burada  $\dot{F}_{CH_4,giren}$  ve  $\dot{F}_{CH_4,çıkan}$ , besleme gazındaki metan giriş molar akış hızı ve geçemeyen gazlardaki metanın çıkış molar akış hızı olarak tanımlanır.  $\dot{F}_{H_2,çıkan}^{ayr.1}$  ve  $\dot{F}_{H_2,çıkan}^{reak}$ , Ayrılma Bölgesi-1'e geçen hidrojenin çıkış molar akış hızı ve geçemeyen gazlardaki hidrojenin çıkış molar akış hızı olarak tanımlanır.  $\dot{F}_{CO_2,çıkan}^{ayr.2}$  ve  $\dot{F}_{CO_2,çıkan}^{reak}$ , Ayrılma Bölgesi-2'ye geçen karbondioksit gazının çıkış molar hızı ve geçemeyen gazlardaki karbondioksit gazının çıkış molar akış hızı olarak tanımlanır.

## 3. Tartışma ve Bulgular

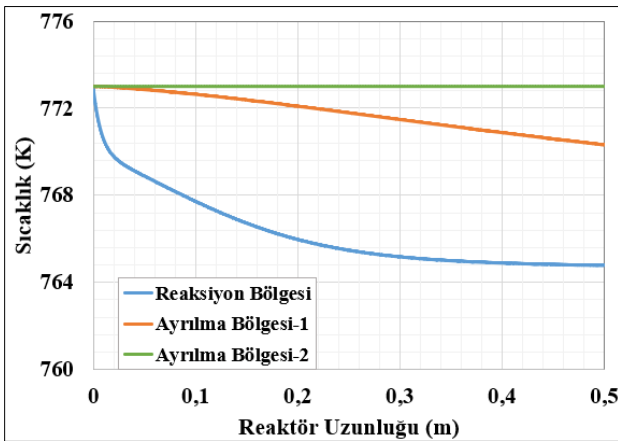
Bu bölümde, membran reaktör uzunluğu boyunca her türün molar akış hızlarının, reaksiyon ve ayrılma bölgelerindeki sıcaklıkların, metan dönüşümünün, H<sub>2</sub> geri kazanımının ve CO<sub>2</sub> geri kazanımının değişimleri verilmektedir. İlaveten bazı önemli çalışma parametrelerinin (reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon basıncı) MR performansı üzerindeki etkileri parametrik olarak incelenmiştir. Tablo 4'te seçilen parametrelerin aralığı ve temel simülasyon için alınan değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.** Modelde seçilen parametreler**Table 4.** Parameters chosen in the model

Parametre	Aralık	Temel Simülasyondaki Değer
Reaksiyon sıcaklığı, $T_{reak}$	723-773 K	773 K
Reaksiyon basıncı, $P_{reak}$	1-3 bar	3 bar

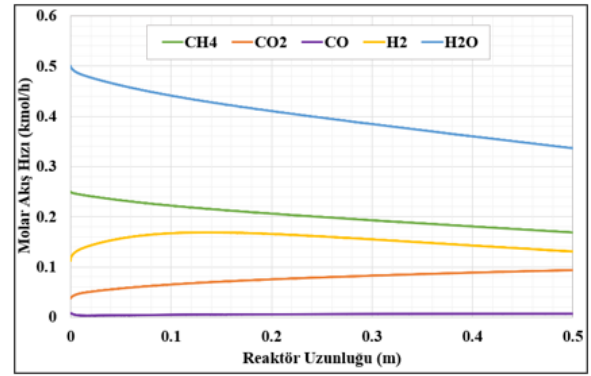
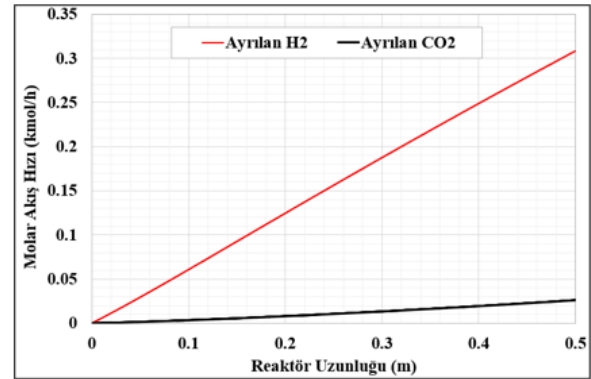
### 3.1. Reaktör Uzunluğu Boyunca Sıcaklık ve Molar Akış Hızı Dağılımları

Bu çalışmada geliştirilen 1-boyutlu MR modeli kullanılarak, reaktör uzunluğu boyunca Reaksiyon Bölgesi, Ayrılma Bölgesi-1 ve Ayrılma Bölgesi-2'deki sıcaklık (Şekil 3) ve molar akış hızı dağılımları (Şekil 4) sunulmuştur. Şekil 3'e göre, Reaksiyon Bölgesindeki sıcaklık, reaktör uzunluğu boyunca 773 K'den 764 K'e düşmüştür. Reaksiyon Bölgesinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sebebiyle normal şartlarda sıcaklığın tekrardan artması gerekirken, önerilen MR'de üretilen hidrojen ve karbondioksit sürekli bir şekilde Reaksiyon Bölgesinden ayrıldığı için sıcaklık artışı gözlemlenmemiştir. Ayrılma Bölgesi-1'de sıcaklığın 773 K'den 770 K'e düştüğü ve Ayrılma Bölgesi-2'de ise sıcaklığın 773 K'de sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi reaktör dış duvarına uygulanan ve reaksiyon sıcaklığından daha büyük sıcaklıkta (950 K) sabit sıcaklık varsayımı uygulanmasıyla açıklanabilir. Ayrılma Bölgesi-2, sabit sıcaklıkta tutulan duvara yakın bölgede olması sebebiyle, reaksiyon bölgesinde gerçekleşen endotermik kimyasal reaksiyonlar için gerek ısı duvar sıcaklığından sağlanmaktadır, bu da Ayrılma Bölgesi-2'nin reaktör uzunluğu boyunca sıcaklık değişiminin sabit olmasını açıklamaktadır. MR içindeki ısı kaybı sırasıyla reaktör duvarı -> Ayrılma Bölgesi-2 -> Reaksiyon Bölgesi-> Ayrılma Bölgesi-1'ne doğru gerçekleşmektedir.

**Şekil 3.** Reaktör uzunluğu boyunca her bölgedeki sıcaklık dağılımı**Figure 3.** Temperature distribution in each region along the reactor length

Şekil 4-(a) incelendiğinde, Reaksiyon Bölgesinde, reaktör uzunluğu boyunca buhar metan dönüştürme reaksiyonu

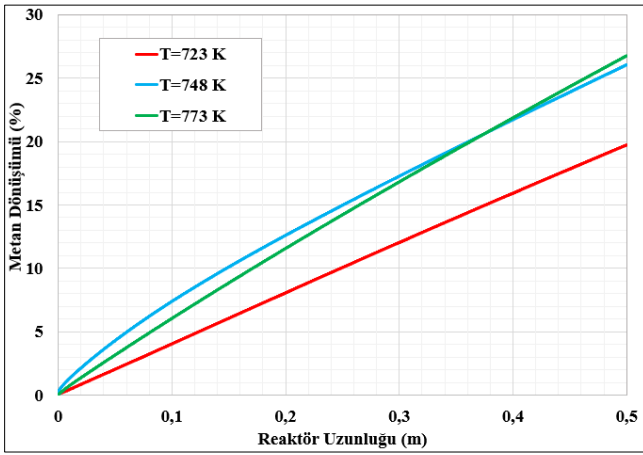
nedeniyle  $CH_4$  ve  $H_2O$  molar akış hızları yaklaşık %7 oranında azalırken, su-gaz değişim reaksiyonu nedeniyle  $CO$  molar akış hızındaki değişiklik ihmal edilebilir. İlaveten,  $CO_2$  ve  $H_2$  molar akış hızlarının kimyasal reaksiyonlara göre artması beklenirken, önerilen membran reaktörde hem  $H_2$  hem de  $CO_2$  gazlarının sürekli Reaksiyon Bölgesinden ayrılmaları sebebiyle,  $H_2$  molar akış hızında önce üretim kaynaklı olarak 0,18 m reaktör uzunluğuna kadar %49 oranında artış gözlemlenirken ardından membrandan Ayrılma-Bölgesi-1'e geçişi sebebiyle %22,44 oranında azalış gözlemlenmiştir. Reaksiyon bölgesinde,  $CO_2$  molar akış hızında ise membrandan geçiş miktarının hidrojene kıyasla daha az olması sebebiyle 0,03844 kmol/h'den 0,09364 kmol/h'ye artış gözlemlenmiştir. Şekil 4-(b) incelendiğinde, Ayrılma Bölgesi-1 için  $H_2$  geçişi incelendiğinde molar akış hızı 0'dan 0,29 kmol/h'e yükselirken, Ayrılma Bölgesi-2 için  $CO_2$  geçişi incelendiğinde ise molar akış hızı 0'dan 0,02 kmol/h'ye yükselmiştir.

**(a)****(b)****Şekil 4.** Reaktör uzunluğu boyunca molar akış hızı dağılımı; (a) Reaksiyon Bölgesi ve (b) Ayrılma Bölgesi-1 için  $H_2$  ve Ayrılma Bölgesi-2 için  $CO_2$ **Figure 4.** Molar flow rate distribution along the reactor length; (a) Reaction Side and (b)  $H_2$  in Permeation Side-1 and  $CO_2$  in Permeation Side-2

### 3.2. Reaksiyon Sıcaklığının Membran Reaktör Performansı Üzerindeki Etkisi

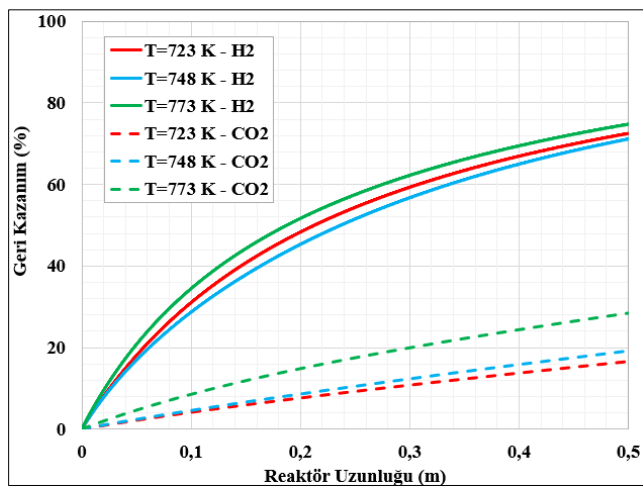
Reaksiyon sıcaklığı, MR'nin performansını doğrudan etkileyen kritik bir parametredir, çünkü MR'de kullanılan reaksiyon kinetik denklemlerinin, membranlardan nüfuz eden  $H_2$  ve  $CO_2$  akış denklemleri büyük ölçüde çalışma sıcaklığına bağlıdır. Genel olarak, sıcaklığın artmasıyla, reaksiyon hızları ve membrandan geçen gaz akışı da artar. Ancak çalışma sıcaklığı, membranın ısı dayanıklılığı dikkate alınarak ayarlanmalıdır. Şekil 5 ve Şekil 6'da reaksiyon basıncı 3 bar'a eşit iken reaksiyon sıcaklığının metan dönüşümü ve hidrojen ve karbondioksit geri kazanımı üzerindeki

etkileri verilmiştir. Tablo 5'te sıcaklığın değişimine göre metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı ve karbondioksit geri kazanımı değerleri verilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde, sıcaklığın 723 K'den 773 K'e yükselirken, metan dönüşümünün yaklaşık %35 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Ancak sıcaklığın 748 K ile 773 K arasında metan dönüşümü üzerindeki etkisinin neredeyse olmadığı görülmüştür. Bu durum metanın katalizör ile teması sonucunda doğrudan reaksiyonların başlaması ve belirli bir sıcaklık üzerinde stabil kalması ile açıklanabilir. Şekil 6 incelendiğinde, sıcaklığın 723 K'den 773 K'e artması ile, H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> geri kazanımları sırasıyla %3 ve %70 oranında artış gözlemlenmiştir. Ancak, H<sub>2</sub> geri kazanımının sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde, 3 bar basınçta ve reaktör uzunluğu 0,20 m olduğunda 723 K'de %48,3 iken 748 K'de %45,3 bulunmuştur. Bunun sebebi matematiksel modelde ele alınan membran tipi ve bu membrana bağlı Denklem 16'da verilen hidrojen geçirgenlik parametrelerinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Genel olarak membran reaktör çalışmaları incelendiğinde sıcaklık artışının membran türüne bağlı olarak belirli bir sıcaklık değerine artarken, H<sub>2</sub> geçirgenliğinin artması gözlemlenmektedir.



Şekil 5. Reaksiyon basıncı 3 bar iken metan dönüşümü üzerinde sıcaklığın etkisi

Figure 5. Effect of temperature on methane conversion when the reaction pressure is 3 bar



Şekil 6. Reaksiyon basıncı 3 bar iken hidrojen ve karbondioksit geri kazanımları üzerinde sıcaklığın etkisi

Figure 6. Effect of temperature on hydrogen and carbon dioxide recoveries when the reaction pressure is 3 bar

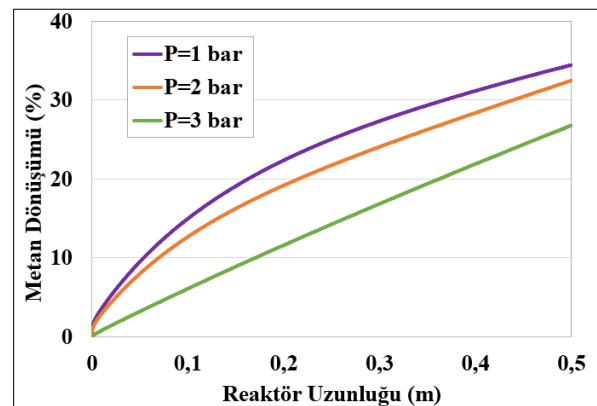
Tablo 5. Sıcaklığın değişimine göre metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı ve karbondioksit geri kazanımı değerleri

Table 5. Methane conversion, hydrogen recovery and carbon dioxide recovery values according to temperature change

T (K)	$X_{CH_4}$ (%)	$\varphi_{H_2}$ (%)	$\varphi_{CO_2}$ (%)
723	19,72	16,59	72,49
748	26,04	19,18	71,12
773	26,75	28,45	74,75

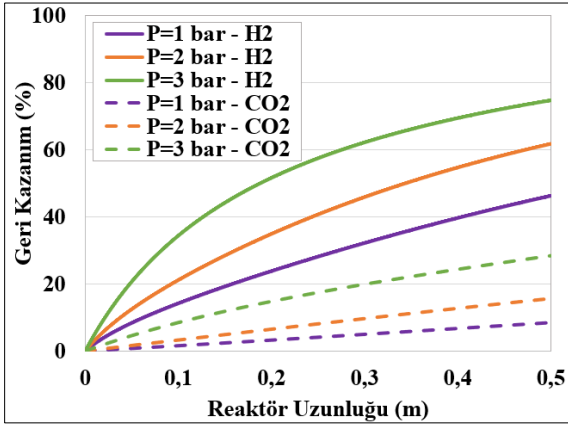
### 3.3. Reaksiyon Basıncının Membran Reaktör Performansı Üzerindeki Etkisi

Reaksiyon basıncı, MR boyunca reaksiyon hızlarını ve membranlardan hidrojen ve karbondioksit geçirgenlik akısını (Denklem (14) ve Denklem (15)) etkileyen önemli bir parametredir. Reaksiyon basıncı yükseldiğinde, membrandan hidrojen ve karbondioksit geçirgenliğini sağlayan itici gücün artması sonucu, geçirgenlik artar. Şekil 7 ve Şekil 8'de reaksiyon sıcaklığının 773 K olduğu durumda metan dönüşümü ve hidrojen ve karbondioksit geri kazanımı üzerinde reaksiyon basıncının etkileri gösterilmiştir. Tablo 6'da basıncın değişimine göre metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı ve karbondioksit geri kazanımı değerleri verilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde, reaksiyon basıncının 1 bardan 3 bara yükselmesiyle metan dönüşümünün %21 oranında düşüş gözlemlenmiştir. 773 K ve 0,20 m reaktör uzunluğunda, reaksiyon basıncı 1 bar'dan 3 bar'a yükseldiğinde, metan dönüşümü %22'den %11,56'ya azalmıştır. Şekil 8 incelendiğinde ise, hidrojen ve karbondioksit geri kazanımının sırasıyla %60 ve %100'ün üzerinde bir artış gözlemlenmiştir. 773 K ve 0,20 m reaktör uzunluğunda, reaksiyon basıncı 1 bar'dan 3 bar'a yükseldiğinde, %23,84'ten %51,64'e artarken, karbondioksit geri kazanımı %3,29'dan %14,84'e artmıştır. Geri kazanım değerlerinde artışın sebebi, reaksiyon basıncının artması ile Reaksiyon Bölgesinden Ayrılma Bölgesi-1 ve Ayrılma Bölgesi-2'ye geçecek hidrojen ve karbondioksitin itici gücünün artması ile açıklanabilir. Reaksiyon basıncının artmasının metan dönüşümü üzerinde olumsuz ancak hidrojen ve karbondioksit geri kazanımları üzerinde olumlu etkisi vardır. Bu durum reaktör tasarımını doğrudan etkilemektedir. Gelecekteki çalışmalarda reaktör tasarlanacağında bu performans değerleri (metan dönüşümü, hidrojen ve karbondioksit geri kazanımları) üzerinde olumlu yönde etkileyecek en uygun parametre değerleri optimizasyon çalışmaları ile belirlenecektir.



**Şekil 7.** Reaksiyon sıcaklığı 773 K iken metan dönüşümü üzerinde basıncın etkisi

**Figure 7.** Effect of reaction pressure on methane conversion when the reaction temperature is 773 K



**Şekil 8.** Reaksiyon sıcaklığı 773 K iken hidrojen ve karbondioksit geri kazanımları üzerinde basıncın etkisi

**Figure 8.** Effect of reaction pressure on hydrogen and carbon dioxide recoveries when the reaction temperature is 773 K

**Tablo 6.** Basıncın değişimine göre metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı ve karbondioksit geri kazanımı değerleri

**Table 6.** Methane conversion, hydrogen recovery and carbon dioxide recovery values according to pressure change

T (K)	$X_{CH_4}$ (%)	$\varphi_{H_2}$ (%)	$\varphi_{CO_2}$ (%)
1	34,42	46,30	8,51
2	32,43	61,78	15,70
3	26,75	74,75	28,45

#### 4. Sonuçlar

Bu teorik çalışmanın temel amacı, dekarbonize hidrojen üretmek için bir MR geliştirmek ve bazı parametrelerin (reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon basıncı) MR performansı (metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı, karbondioksit geri kazanımı) üzerindeki etkisini tanımlamaktır. Böylece, bir membran reaktörün metan buharı reforming reaksiyonu sırasındaki davranışlarını (sıcaklıkların ve molar akış hızlarının dağılımları) açıklamak için üç tarafa (Reaksiyon, Ayrılma-1 ve Ayrılma-2) göre 1 boyutlu bir model geliştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen başlıca bulgular şu şekildedir:

- Bu teorik araştırma, hem reaksiyon kinetik hızlarını hem de MR'nin genel performansını doğrudan etkileyen çok önemli bir faktör olarak reaksiyon sıcaklığının önemini doğrulamıştır. Reaksiyon sıcaklığı 723 K'den 773 K'ye yükseldiğinde metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı ve karbon dioksit geri kazanımı sırasıyla %35, %3 ve %70 arttı.
- Reaksiyon kinetik hızı ve membran boyunca hidrojen geçirgenliği akışı üzerinde olumlu bir etkiden sorumlu olan sistem üzerindeki reaksiyon basıncını artırmanın etkisini de inceleyerek, bu teorik araştırma, reaksiyon basıncını 1 bar'dan 3 bar'da metan dönüşümü %21 azalırken, hidrojen geri kazanımı %60 ve karbondioksit geri kazanımı %100 arttı.
- Temel simülasyon koşullarında (773 K ve 3 bar), metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı ve karbondioksit geri

kazanımı sırasıyla %32,43, %61,78 ve %15,69 olarak hesaplanmıştır.

Gelecekteki araştırma çalışmalarında, sıcaklık ve basıncın, reaktör tasarımında ve çalışma koşullarının belirlenmesinde önemli bir etkisi vardır. Metan dönüşümü, hidrojen geri kazanımı ve karbondioksit geri kazanımını olumlu yönde etkileyecek en uygun parametre değerleri optimizasyon çalışmaları ile belirlenebilir. İlaveten, hidrojen üreten bir MR sisteminin bir karbondioksit yakalama sistemi ile birleştirilmesiyle elde edilen sistemin ayrıntılı ekonomik analizleri gerçekleştirilebilir ve bu çalışmada önerilen yaklaşım ile karşılaştırma çalışmaları gerçekleştirilebilir.

#### Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.

Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

#### Kaynaklar

- [1] Acar, C., Dincer, I. 2020. The potential role of hydrogen as a sustainable transportation fuel to combat global warming, *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt. 45, No. 5, s. 3396-3406, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.149
- [2] Cho, H. H., Strezov, V., Evans, T. J. 2023. A review on global warming potential, challenges and opportunities of renewable hydrogen production technologies, *Sustainable Materials and Technologies*, Cilt. 35, e00567, DOI: 10.1016/j.susmat.2023.e00567
- [3] Amiri, T. Y., Ghasemzadeh, K., Iulianelli, A. 2020. Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: A review. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, Cilt. 157, 108148, DOI: 10.1016/j.cep.2020.108
- [4] Nalbant Atak, Y., Colpan, C. O., Iulianelli, A. 2021. A review on mathematical modeling of packed bed membrane reactors for hydrogen production from methane. *International Journal of Energy Research*, Cilt. 45, No. 15, s. 20601-20633, DOI: 10.1002/er.7186
- [5] Drioli, E., Stankiewicz, A.I., Macedonio, F. 2011. Membrane engineering in process intensification—An overview. *Journal of Membrane Science*, Cilt. 380, No. 1-2, s. 1-8, DOI: 10.1016/j.memsci.2011.06.043
- [6] Wassie, S. A., Medrano, J. A., Zaabout, A., Cloete, S., Melendez, J., Tanaka, D. A. P., Amini, S., Annaland, M. v. S.A., and Gallucci, F. 2018. Hydrogen production with integrated CO2 capture in a membrane assisted gas switching reforming reactor: proof-of-Concept. *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt. 43, No. 12, s. 6177-6190, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.040
- [7] Elavarasan, R. M., Pugazhendhi, Irfan, R., Mihet-Popa, M., L., Khan, I. A., Campaña, P. E. 2022. State-of-the-art sustainable approaches for deeper decarbonization in Europe—An endowment to climate neutral vision. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Cilt. 159, 112204, DOI: 10.1016/j.rser.2022.112204
- [8] Patel, K. S., Sunol, A. K. 2007. Modeling and simulation of methane steam reforming in a thermally coupled membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt. 32, No.13, s. 2344-2358, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.004
- [9] Di Marcoberardino, G., Sosio, F., Manzolini, G., Campanari, S. 2015. Fixed bed membrane reactor for hydrogen production from steam methane reforming: Experimental and modeling approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt. 40, No.24, s. 7559-7567, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.045
- [10] Alavi, M., Eslamloueyan, R., Rahimpour, M. R. 2018. Multi objective optimization of a methane steam reforming reaction in a membrane reactor: considering the potential catalyst deactivation due to the hydrogen removal. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Cilt. 16, No. 2, 20170066, DOI: 10.1515/ijcre-2017-0066
- [11] Cruz, B. M., da Silva, J. D. 2017. A two-dimensional mathematical model for the catalytic steam reforming of methane in both conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the Production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt. 42, No. 37, s. 23670-23690, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.019
- [12] Ghasemzadeh, K., Liguori, S., Morrone, P., Iulianelli, A., Piemonte, V., Babaluo, A. A., Basile, A. 2013. H2 production by low pressure methanol steam reforming in a dense Pd-Ag membrane reactor in co-current flow configuration: experimental and modeling analysis. *International journal of hydrogen energy*, Cilt. 38, No. 36, s. 16685-16697, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.008



- [13] Kian, K., Liguori, S., Pilorgé, H., Crawford, J. M., Carreon, M. A., Martin, J. L., Grimm, R.L., and Wilcox, J. 2021. Prospects of CO<sub>2</sub> capture via 13X for low-carbon hydrogen production using a Pd-based metallic membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*, Cilt. 407, 127224, DOI: 10.1016/j.cej.2020.127224
- [14] Shirasaki, Y., Yasuda, I. 2013. Membrane reactor for hydrogen production from natural gas at the Tokyo Gas Company: A case study. In *Handbook of Membrane Reactors*, Woodhead Publishing, s. 487-507.
- [15] Atak, Y. N., Colpan, C. O., Iulianelli, A. 2022. Energy and exergy analyses of an integrated membrane reactor and CO<sub>2</sub> capture system to generate decarbonized hydrogen. *Energy Conversion and Management*, Cilt. 272, 116367, DOI: 10.1016/j.enconman.2022.116367
- [16] Ovalle-Encinia, O., Wu, H. C., Chen, T., Lin, J. Y. 2022. CO<sub>2</sub>-permselective membrane reactor for steam reforming of methane. *Journal of Membrane Science*, Cilt. 641, 119914, DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119914
- [17] Xu, J., Froment, G. F. 1989. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE journal*, Cilt. 35, No. 1, s. 88-96, DOI: 10.1002/aic.690350109
- [18] Norton, T. T., Lu, B., Lin, Y. S. 2014. Carbon dioxide permeation properties and stability of samarium-doped-ceria carbonate dual-phase membranes. *Journal of membrane science*, Cilt. 467, s. 244-252, DOI: 10.1016/j.memsci.2014.05.026
- [19] Dong, X., Wu, H. C., Lin, Y. S. 2018. CO<sub>2</sub> permeation through asymmetric thin tubular ceramic-carbonate dual-phase membranes. *Journal of Membrane Science*, Cilt. 564, s. 73-81, DOI: 10.1016/j.memsci.2018.07.012