

Biyohidrojen Üretim Sistemlerinde Oluşan Gaz Karışımından Hidrojenin Saflaştırılması

Nevim GENÇ*

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41380-Kocaeli

Özet

Biyolojik olarak üretilen gaz karışımı direkt kullanım için uygun değildir. Çünkü hidrojenin derişimi yakıt hücrelerindeki uygulamalar için yeterli derecede yüksek değildir. Biyogaz karışımı H₂ yanında N₂ (başlangıç aşamasında anaerobik şartları sağlar) ve CO₂ de içerir. Bu yüzden gaz karışımından hidrojen geri kazanılmalı ve deriştirilmelidir. Kimyasal absorpsiyon prosesi, basınç salınımlı adsorpsiyon prosesi, membran sistemler ve membran kontaktör sistemi gerikazanım ve deriştirme işlemlerinde kullanılabilir. Bu makalede genel olarak gaz arıtım sistemleri verildi.

Anahtar kelimeler: *Biyohidrojen, gaz arıtım sistemleri.*

Purification Of Hydrogen From Gaseous Mixture Produced From Biohydrogen Production System

Abstract

Gaseous mixture produced by a biologically is not suitable for direct utilization. Because the concentration of hydrogen is not high enough for application in fuel cells. Biogas mixture contains N₂ (to ensure anaerobic conditions initially) and CO₂ beside H₂. Therefore hydrogen from the gaseous mixture must be recovered and concentrated. Chemical absorption processes, pressure swing adsorption processes, membrane systems and membrane contactor system can be used in the recover and concentrate. In the paper an overview of common gas purification systems is given.

Keywords: *Biohydrogen, gas purification systems*

* Nevim GENÇ, ngenc@kocaeli.edu.tr

1. Giriş

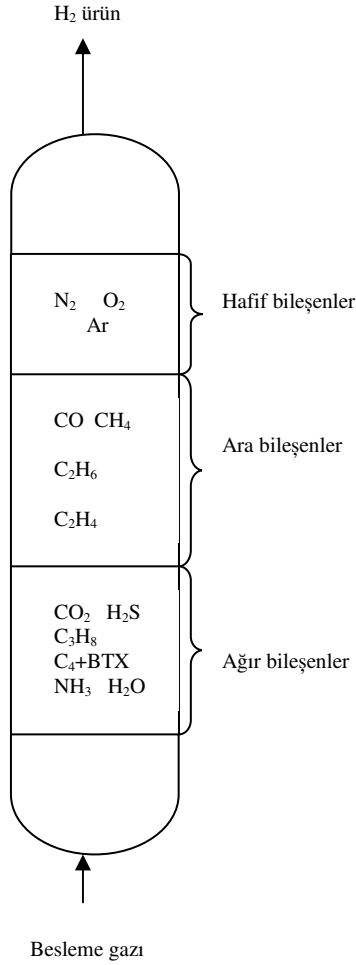
Temiz ve verimli enerji için artan talep, büyüyen enerji krizine potansiyel uzun vadeli bir çözüm olarak önerilen “hidrojen ekonomisi”nin benimsenmesinde etkili olmuştur. Biyokütlelerin biyolojik indirgenmesi ile üretilen gaz karışımı önemli ölçüde CO₂ içerdiği için, daha ileri kullanımlar için belirli özellikleri sağlaması bakımından hidrojen zengin gaz karışımının arıtımı zorunludur. Son zamanlarda özellikle yakıt hücre endüstrisinde saf hidrojen kullanımı zorunluluk haline gelmiştir. Yakıt hücre uygulamaları için %99,99 üzerindeki saflıkta hidrojen gereklidir, bundan dolayı metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve su buharı gibi safsızlıklar giderilmelidir. Özellikle bazı yakıt hücrelerinde kullanılacak saflaştırılmış gaz içinde karbon monoksit derişimi 10 ppm’den daha düşük seviyelere azaltılmalıdır [1]. H₂ her ne şekilde üretilirse üretilsin hidrojeni saflaştırmak için maliyet açısından etkin ve verimli bir aracın varlığına daima ihtiyaç vardır. Şu anda hidrojen üç temel süreçten bir tanesinin veya kombinasyonunun kullanılması ile saflaştırılabilir: 1-basınç salımlı adsorbsiyon (PSA) 2- kriyojenik/fraksiyonel distilasyon 3- membran ile ayırım. Membran ile ayırım şu anda en umut verici olarak düşünülen procestir, çünkü düşük enerji tüketimi, sürekli işletilebilirliği, önemli ölçüde düşük yatırım maliyeti, işletme kolaylığı prosesin avantajlarını oluşturur. Membran reaktörlerinin başarısında en belirleyici özellik yüksek ayırma seçiciliği ve yüksek geçirgenliktir. Diğer önemli özellik ise membranın stabilitesi ve dayanıklılığıdır [2].

Gazın akış hızı oldukça küçük olduğundan ve sık sık değiştiğinden dolayı ve gaz içeriğinin geniş aralıkta değişiminden dolayı membran ve sorbsiyon proseslerinin endüstri ölçeğinde etkili kullanımı çok güçtür. Gaz arıtım proseslerinin enerjik verimini mümkün olduğunca yüksek tutmak için, düşük enerji tüketen sistemler gereklidir. Bundan başka yeterli saflıkta hidrojeni sabit olarak sağlamalı ve yatırım ve işletme maliyeti düşük olmalı [3]. Sistem biyolojik olarak üretilen gaz karışımının nispeten küçük ve değişen akış hızları ve bileşimlerinin üstesinden gelebilmesi gerekir [4]. Aşağıdaki bölümlerde gaz karışımlarından H₂’nin ayırımında kullanılan prosesler anlatılmıştır.

2. Basınç salımlı adsorbsiyon (PSA) prosesi ile gaz karışımından H₂ ayırımı

Adsorbsiyon teknolojileri arasında PSA prosesi, adsorbsiyon ve distilasyon gibi genel ayırım metotlarına kıyaslandığında düşük enerji gereksinimi ve düşük kurulum maliyetinden dolayı gaz karışımından CO₂’i ayırmada ve tutuklamada büyük ilgi çekmiştir. PSA yüksek basınçta poroz (gözenekli) adsorbent üzerine arzu edilmeyen gaz bileşenlerinin tercihli adsorbsiyonu ve düşük basınçta bu bileşenlerin serbest bırakılması sureti ile gerikazanımını esas alır. Daha sonra, gözenekli adsorbent, ardışık adsorbsiyon döngüsünde yeniden kullanılabilir [5]. Ticari olarak mevcut adsorbentler, ham gaz akışındaki neme karşı hassastır, bu yüzden nem giderimini sağlayan ekipmanlar gereklidir [4].

Sabit adsorbsiyon yatağında yüksek kısmı basınçta gaz karışımındaki safsızlıklar adsorbe olur, çok düşük basınçta ise dışarı atılır. PSA prosesi yarı kesikli tipte işletilir, sabit besleme, ürün ve çıkış gaz akışını sağlamak için çoklu adsorberler kullanılabilir [6].



Şekil 1: PSA ile gaz karışımından H₂'nin gerikazanımı [6].

PSA ile yapılan ayırma işlemlerinde üç temel mekanizma esas alınır. Burada selektif (seçici) hız, partikül boyutu ve selektif denge önemlidir. Selektif hızı esas alan ayırma işleminde, ayırmayı yapan ana güç ayırılacak gazda mevcut bileşenlerin adsorpsiyon, desorpsiyon ve difüzyon hızlarındaki farktır. Böylece adsorblanabilir bileşenlerin akışı-adsorbentine içine ve dışına- ayırma prosesini kontrol eder. Partikül boyutunu esas alan ayırma işleminde, besleme gazı bileşenlerinin ayırımında ana mekanizma adsorbent gözeneklerinin boyutuna karşı gaz bileşen moleküllerin boyutuna bağlıdır. Çok büyük moleküller adsorbent dışında tutulur oysa çok küçük veya dar moleküller adsorbe olur. Adsorbent gözenek boyutları hangi moleküllerin adsorblanacağını hangilerinin hariç tutulacağını belirler. Selektif dengeyi esas alan ayırma işleminde, bir bileşenin adsorbente afinitesi (ilgisi) veya diğer bileşenle ilişkisinde relatif adsorpsiyon gücü ayırmayı kontrol eder. PSA prosesinin verimliliğini belirlemek için, mevcut mekanizmaya ilaveten kurulum kapasitesi, bir devir süresi, basınç düşmesi ve adsorbentlerin geometrisini de göz önünde bulundurmak gerekir. Bu tip prosesi optimize etmek için ilk adım, elde edilecek ürünün özellikleri ve besleme akımının özelliklerini göz önünde bulundurup uygun adsorbenti temin etmektir. İkinci adım olarak en iyi işletme değerlerini sağlayacak proses değişkenlerini belirlemektir (bu değişkenler besleme basıncı, etkin safhaların süresi, gazın çizgisel hızı, elüsyon basıncı, safhaların akışları ve besleme sıcaklığı) [6].

4-12 paralel kolon içeren çok kolonlu PSA prosesleri de işletilebilmektedir. Poliyatak prosesi olarak bilinen bu proseste birkaç adsorber aynı anda kullanılabilir. Bu prosesin farklı varyasyonları patent almıştır [7].

Pratikte, hidrojen saflaştırmak için kullanılan PSA birimleri üç farklı adsorbent tabakası kullanır. Besleme karışımının ulaştığı ilk tabaka, koruyucu yatak olarak da ifade edilir, esasen H₂O'yu adsorbe etmek için alümina veya silikajelden oluşur; ikinci tabaka aktif karbondan oluşur, bu tabaka CH₄, CO, CO₂ ve kükürt bileşenlerini adsorblar; ve üçüncü tabaka olarak zeolitler, CO, N₂ ve diğer iz bileşenlerin adsorbsiyonunun geliştirilmesi için kullanılır. Bu nedenle materyal seçimi, tabakaların relatif uzunluğu, besleme gazının bileşimi ve gaz-katı etkileşimi gibi faktörler proses etkinliğini ve verimliliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Adsorbsiyon ile H₂ saflaştırma prosesinde adsorbent yatağı üzerinde kırılma eğrisini simule etmek için basit matematiksel model geliştirilmiştir. Baston-Neto ve diğ., (2011) tarafından yapılan çalışmada H₂ bakımından zengin karışımdan CO giderimi incelenmiştir [8]. Bu amaçla aktif karbon ve ticari zeolitler kullanılmıştır. CO'nun kırılma eğrisi ve adsorbsiyon izotermi verileri kullanılarak oluşturulan model deneysel olarak da doğrulanmıştır. Model öngörülerinin, istatistiksel olarak deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Gaz adsorbsiyonu, CO₂ sıvılaştırma ve membran ayırım prosesleri esasen CO₂ giderebilirken, zeolitler gibi katı adsorbentler üzerine olan adsorbsiyonda, gazdan su, hidrojen sülfid ve silikon bileşikler gibi diğer safsızlıklar ya selektif olarak ya da aynı anda uzaklaştırılır. Alonso-Vicario ve diğ., (2010) tarafından yapılan çalışmada iki sentetik moleküler elek (5A ve 13X) ve doğal zeolit (Clinoptilolite) adsorbent materyal olarak kullanılıp PSA prosesinde CH₄, CO₂ ve H₂S gaz karışımının saflaştırılması ve kalitesinin iyileştirilmesi incelenmiştir [5]. 59,95 (CH₄)/39,95 (CO₂)/0,1 (H₂S) molar bileşime sahip biyogaz aktive edilen zeolitler ile muamele edilmiştir. Zeolitlerin kırılma noktalarındaki adsorbsiyon kapasiteleri 5A, 13X ve Clinoptilolite için H₂S ve CO₂ gazı için sırası ile (0,5 ve 273,7 g_{gaz}/g_{zeolit}), (1,0 ve 298,5 g_{gaz}/g_{zeolit}) ve (1,4 ve 173,9 g_{gaz}/g_{zeolit}) olarak elde edilmiştir. Clinoptilolite'in rejenere edilebilirliği, stabilitesi, bol miktarda ucuz elde edilebilirliği onun kullanımını ekonomik açıdan etkili kılar. Aktif karbon ve zeolit gibi farklı adsorbentler içeren PSA sistemlerinde CO₂, CH₄'ün bir kısmı ve CO ilk aktif karbon tabakasında adsorplanır, CH₄ ve CO ikinci zeolit tabakasında adsorplanır [9].

Lopes ve diğ., (2011) tarafından modifiye olmuş aktif karbonda (AC5-KS) çok bileşenli karışımların adsorbsiyonu ile hidrojen saflaştırılması araştırılmıştır. On kademeli bir vakum PSA kolonunda, %79 H₂, %17 CO₂, %2,1 CH₄, %1,2 CO, %0,7 N₂ içeren gaz karışımından %99,981 hidrojen saflığında akış elde edilmiştir. Burada hidrojen gerikazanımı %81,6 ve adsorbent produktivitesi 101 molH₂/kg_{ads}gün olarak belirlenmiştir [1].

3. Kriyojenik/Fraksiyonel distilasyon ile gaz karışımından H₂ ayırımı

Biyogaz bileşiminde bulunan CO₂ soğutma ve yoğuşma ile ayrıştırılabilir. Bu yöntemde karışım içindeki gazlar yoğuşma sıcaklıklarındaki farklılıklarından yararlanılarak fraksiyonel olarak yoğuşturulurlar ve distile edilirler. CO₂ yoğuşturulurken gaz içindeki nem de yoğuşur. Buz haline gelen nem sistemde tıkanmalara neden olur. Bu yüzden biyogaz karışımından öncelikle nem giderilmeli ve

sonra sıcaklık CO₂'nin yoğuşacağı seviyeye düşürülmeli. 80 bar basınç ve -45°C sıcaklıkta biyogaz içindeki CO₂ yoğuşur ve yoğuşan CO₂ bir ayırıcı yardımı ile gazdan ayrıştırılır [10]. Kriyojenik ayrıştırma sıvı karbondioksitin direk üretimine imkan verir ve aynı zamanda uzun mesafe taşınımı için de uygundur. Dezavantajı ise soğutma amacı ile kullanılan enerjinin yüksek oluşudur [11].

4. Absorbsiyon prosesi ile gaz karışımından H₂ ayırımı

Oluşan biyogazdan CO₂'nin giderilmesinde kullanılan yöntemlerden bir tanesi çözücü absorpsiyonu ve sıyırılması yöntemidir. Bu amaçla su ile temizleme ve polietilen glikol ile absorblama metotları kullanılır. Basıncılı su ile CO₂'nin fiziksel absorpsiyonu ile giderimi basit ve düşük maliyetli bir metottur. Bu metot, H₂'nin sudaki çözünürlüğünün düşük olması üzerine kurulmuştur (20°C'de 1 atm basınçta H₂'nin ve CO₂'nin sudaki çözünürlükleri sırası ile 1,8 cm³/kg su ve 85,1 cm³/kg su). Polietilen glikol ile absorblama yöntemi, su ile ayrıştırma yöntemine benzeyen fiziksel bir işlemdir [10].

CO₂ çeşitli teknolojiler kullanılarak hidrojenden ayrılabilir. Bunların arasında, CO₂ absorblayacak alkali çözeltinin kullanımı, saflaştırılmış hidrojeni elde etmek için en uygun seçeneklerden bir tanesidir. Bu metotla oluşan inorganik karbon çözeltisi yeşil alglerin yetiştirileceği havuzlara beslenir, çözülmüş inorganik karbon fotosentez için karbon dioksit gazından daha iyi kullanılır. Ayrıca üretilen alg biyokütlesi yeni bir enerji kaynağı olarak ilgi çekmektedir. Fukushima ve diğ., (2011) tarafından yapılan çalışmada CO₂ fiksasyonu için kullanılan alg türü olarak cyanobacteria *Thermosynechococcus* sp. CL-1 seçildi. CO₂ gazı ilk olarak 160mM NaOH içeren alkali çözelti tarafından absorplanır. Cyanobacteria alg biyokütlesi üretmek için çözülmüş inorganik karbonu alır. İşletme şartları altında CO₂ alkali çözelti tarafından tamamen absorplanır. Çıkan akımdaki hücre derişimi 1,75 g/L, karbonhidrat, protein ve lipid içeriği sırası ile %25, 55 ve 20 olarak belirlenmiştir [12].

5. Membran prosesler ile gaz karışımından H₂ ayırımı

Hidrojenin gaz karışımından geri kazanımı ve konsantre edilebilmesinde membran ayırım prosesi, ortam şartlarında herhangi bir atık üretimi olmaksızın işletildiği için uygun bir proses olduğu düşünülür. Bu ayırım türünde enerji gereksinimi düşüktür ve proses fermentasyon birimine kolaylıkla bağlanabilir. Basit oluşu ve herhangi bir absorbent kullanımının söz konusu olmaması bu teknolojinin avantajlarını oluşturur. Ayrıca çeşitli uygulamalar için yeni yapılan değişiklikler kolayca uyarlanabilir, modülerize edilebilir ve ölçeği büyütülebilir [13].

Hidrojen saflaştırılmasında kullanılan membranlar organik, inorganik ve organik/inorganik membranların birlikte kullanıldığı hibrid sistemler olarak sınıflandırılabilir. Organik membranlar polimerik ve biyolojik bileşen olarak, inorganik membranlar ise metalik (yoğun metal membranlar) ve seramik (poroz ve non-poroz) membranlar olarak sınıflandırılabilir. Genellikle inorganik membranlar harsh (sert, şiddetli) sıcaklık ve kimyasal şartlar altında uygulanması uygundur [14].

Poroz seramik membranlar, özellikle mikroporoz membranlar, yüksek geçirgenliğe sahiptir ve yüksek seçiciliği azaltır ve kimyasal ve termal olarak stabildir. Bu nedenle hidrojen üretim reaksiyonlarında uygulamalar için etkilidir. Çeşitli tipte poroz membran test edilmiştir. Bunların bir tipi karbon moleküler elek membranlardır. Poroz seramik membranların diğer tipi alümina mesoporoz membranlardır. Silika ve silika fonksiyonlu seramik membranlar hidrojen ayırımı için büyük potansiyele sahip [14].

Helyum hariç tüm diğer moleküllere oranla hidrojenin aşırı derece yüksek difüzyon katsayısından dolayı metan, karbon monoksit ve azot gibi süperkritik gazlardan hidrojen ayırımı polimerik membranlar ile yapmak kolaydır. Çözünürlük faktörleri hidrojen için uygun olmasa bile difüzyonun katkısı önemlidir ve yüksek seçicilik verir. Örneğin yeni rijid polyimide ve polyaramide membranların bir kısmının hidrojen/metan selektivitesi yaklaşık 200 dür [14].

Búcsú ve diğ., (2009), tarafından yapılan çalışmada karanlık fermentasyon ile üretilen H₂, CO₂ ve N₂ gaz karışımından H₂'nin ayırımı iki adımlı gaz ayırımı sistemi (poroz (gözenekli) ve non-poroz (yoğun) membran) kullanılarak incelenmiştir [15]. Gözenekli membranlarda gaz içeriği %16,2 H₂ ve %8,7 CO₂ iken yoğun membranlarda bu değerler %34,3 H₂ ve %12,3 CO₂'e yükseldiği belirlenmiştir.

5.1. Membran ayırım sistemlerinde gaz taşınımı

Membran ayırım sistemlerinde başlıca iki tip gaz taşınım mekanizması vardır. Poroz (gözenekli) membranların kullanılması durumunda gözeneklerin ortalama çapı taşınımı belirler. Gözenek çapı < 0,2 µm olan poroz membranlar gaz ayırımında etkilidir. Gaz ayırımında Knudsen difüzyonunun olduğu membranlar iş görmektedir. Knudsen difüzyonunda önemli olan gazın molekül çapının por (gözenek) çapına oranıdır. Gaz molekül çapı/por çapı < 1 ise poroz membranda gaz ayırımı gerçekleşmeye başlar. Yapısında hiç gözenek bulunmayan polimerik yapıdaki non-poroz veya yoğun membranların olması durumunda ise polimer matriksinde süzüntünün çözünürlüğü ve diffüzivitesi taşınımı kontrol eder. Gaz moleküllerinin yoğun polimer membranından geçmesi çözünerek difüzyon (solution-diffusion) mekanizması ile ilerler. Bu modelde, gaz molekülleri membranların yüksek basınçlı yüzeyinde önce çözünür, membranın düşük basınçlı tarafına yayılır ve yüzeyden desorbe olur.

Gazın bir membranda çözünmesi membranın o gaza karşı olan ilgisine (affinity) bağlıdır. Polimerik membranın bir gaza karşı ilgi duyması hem polimerin yapısına hem de gazın özelliğine bağlıdır. Non-poroz membranların, seçicilik özellikleri poroz olanlara göre daha yüksektir. Fakat membrandan doğru olan kütle transferi (gaz akış hızı) düşüktür. Genelde membranın geçirgenliği artırılırken seçicilik azalır, seçicilik artırılırken geçirgenlik azalır.

Çözünerek difüzyon işlemi membranın geçirgenlik katsayısı P, termodinamik parametre olan çözünürlük katsayısı S, ve kinetik parametre olan difüzyon katsayısı D'ye bağlıdır [16].

Gaz karışımının i bileşimi için geçirgenlik katsayısı P şu şekilde verilebilir

$$P_i = D_i \cdot S_i$$

Burada P_i , D_i , ve S_i , i bileşeni için sırası ile geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük katsayılarını simgeler.

Non-poroz (yoğun) metal membranlar H_2 'nin saflaştırılmasında uygulanan bir yöntem olarak bilinmektedir ve belirli alternatif saflaştırma metotlarına karşı bazı avantajlara sahip. Örneğin saf Pd, H_2 saflaştırma materyali olarak çok iyi kullanılabilen bir materyaldir. Pd membranlarının ticari başarısına rağmen, birkaç faktör onların geniş ölçüde kullanılabilirliğini sınırlar. 573 °K altındaki sıcaklıklarda ve ılımlı H_2 basıncında, saf Pd'den önemli ölçüde farklı Pd hidrid fazı meydana gelir. Bu faz oluşursa membran bütünlüğü tehlikeye girebilir. Saf Pd membranları H_2S ve CO gibi hidrojen olmayan bileşimlere aşırı derecede hassastır, bu çok ciddi bir problemdir, membran içinden geçen hidrojen akışını sıfıra düşürebilir. H_2S ve CO ile membranların zehirlenmesi, bu gaz karışımlarından hidrojen ayırımında için kritik bir konudur [17].

Saf metal membranların performansının geliştirilmesinde, metal alaşımların kullanılması bir yoldur. Pd-esaslı ikili alaşımlarda Pd ana materyali oluşturmakta olup, seryum, bakır, altın, demir, nikel, gümüş ve yttrium içeren elementler ile kombinasyonu yapılmaktadır. Bu ikili alaşımlar arasında, PdCu alaşımı özellikle ilginçtir, çünkü bu membran zehirlenmesine karşı direnç gösterebilir. Hidrojenin geçirgenliği, alaşımdaki Cu derişiminin artması ile azalma gözlenmiştir. PdAg ve PdAu gibi diğer ikili alaşımlar, saf Pd ile kıyaslandığında hidrojenin geçirgenliğini artırdığı görülmüştür. Ling ve diğ., (2011) tarafından H_2 saflaştırma işlemi için membran olarak PdCuAg üçlü alaşımların içinden hidrojenin geçirgenliği tanımlanmıştır [17].

Hwang ve diğ., (2011) tarafından hidrojenin saflaştırılması için basitleştirilmiş plaka tipinde Pd membran modülü tasarlanmıştır. Kurulan membran modülü, membranı sadece modülü hazırlama işlemi ve hava temasından değil ayrıca yüksek basınçlı işlemlerde de koruyarak bazı avantajlar sağlar. Bu sistem kurulumu basit ve kolay olduğundan dolayı da hidrojen saflaştırılması için uygundur [18].

Kimyasal yapı ve geçirgenlik özellikleri arasındaki ilişki çok açık değildir. Bazen kimyasal yapıdaki çok küçük değişimler gaz taşınım özelliklerini büyük ölçüde etkileyebilir. Çeşitli yapıdaki polimerlerin gaz taşınım verileri göz önünde bulundurulduğunda, boş hacim içeriği veya FFV büyüdükçe geçirgenlik katsayısı P 'nin büyüdüğü sonucu elde edilmiştir. $\ln P$ ile FFV^{-1} arasında doğrusal ilişki tespit edilmiştir [16].

Polimerik membranlar birkaç yıldır özellikle düşük sıcaklıktaki uygulamalar için endüstride hidrojen gaz seperasyonu için kullanıldığı halde, yüksek sıcaklıkta stabilite problemi bu membranların hidrojen üreten membran reaktörlerde uygulanmasını sınırlar [14].

Polimerik membranın geçirgenlik özellikleri, polimerin kimyasal mikroyapısına, kristalinitesine ve morfolojisine bağlıdır. Boyut, şekil ve polarite gibi özellikler taşınımı belirler. Geçirgenlik, polimerden süzülen türlerin çözünürlüğü ve difüzyon katsayısına bağlıdır. Yüksek ayırım sağlayabilen (yani yüksek akış ve yüksek seçicilik) membran materyaller endüstriyel uygulamalar için çok önemlidir; ayrıca büyük ölçekli kompozit membran hazırlama işlemi, uygulanabilir ve basit olmalı. Membran hazırlık aşamasında çevre açısından dost solventlerin kullanımı önemli bir faktördür. Car ve diğ., (2008) tarafından yapılan çalışmada CO_2/H_2 , CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz

karışımlarından CO₂'nin ayırımı için Pebax®/polietilen glikol (PEG) karışımı ince film kompozit membranın performansı incelenmiştir [13]. En yüksek CO₂ akışı, %50 (ağırlıkça) PEG'li Pebax®/(PEG) kompozit membranda elde edilmiştir. PEG'in varlığı CO₂'nin aktivasyon enerjisini önemli ölçüde etkilemiştir.

Gaz ayırım uygulamalarında, polimer hem yüksek geçirgenlik hem de yüksek seçiciliğe sahip olmalıdır. Tipik polimer materyallerinde, yüksek geçirgenlik genel olarak düşük seçicilik ile bağlantılıdır. İyi bir membran performansı sağlamak için, polimer ideal olarak iki niteliğe sahip olmalı: yüksek fraksiyonel boş hacim ve sınırlı boş hacim dağılımı. Bu sentez sırasında kimyasal olarak modifiye edilmesi ile veya membran yapısının fiziksel olarak geliştirilmesi ile elde edilebilir. Polimerik membranların geçirgenliği iyon ışınlama ve ardından NaOH ile işleme tabi tutulması ile değiştirilebilir. NaOH ile işleme tabi tutulması ile, CO₂'ye karşı H₂'nin geçirgenliği ve seçiciliği, kritik bazlaştırma süresine kadar artar. Geçirgenlik kritik bazlaştırmadan sonra artar, fakat seçicilik azalır. Bu membranlar hidrojen gaz filtrasyonu için uygulanabilir. CO₂ molekülleri H₂ moleküllerinden daha büyüktür. Kritik bazlaştırma süresinde membran CO₂'den daha büyük miktarda H₂'nin geçişine izin verir [16].

Gözenekli membranda seçicilik, ayrılacak moleküllerin büyüklüğüne ve kütlesine bağlıdır. Seçicilik, membranların gözenekleri içine tutuklanmış özel sıvıların kullanımı ile (desteklenmiş iyonik sıvı membranlar (SILMs)) önemli ölçüde artırılabilir. Son yıllarda iyonik sıvılar (ILs) yeni solventler olarak tanımlanmış olup, oda sıcaklığını da içine alan geniş sıcaklık aralığında etkindir. En ilginç özelliklerinden biri fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Bu özellikler onların yapılarının uyarlanması ile ayarlanabilirler. Bu şekilde oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların (RTILs) aşırı derecede düşük buhar basıncı gibi özelliklerinin büyük ölçüde değişiminden dolayı ve onların farklı moleküller karşısındaki seçiciliğinden dolayı, gerikazanılacak (zenginleştirilecek) belirli gaz bileşeninin özelliğine ve besleme gaz karışımına uygun olarak ayarlanabilir. Gaz ayırımında SILMs kullanımının diğer önemli avantajı, uçuculaşma ile solvent kaybının olmamasıdır, bu ise çok stabil membran elde edilmesini sağlar. Neves ve diğ., (2009) tarafından H₂, CO₂ ve N₂ içeren gaz karışımından hidrojenin ayrılması ve zenginleştirilmesi için desteklenmiş iyonik sıvı membranların kullanımı incelenmiştir [19]. Desteklenmiş sıvı membranlarda (SLMs) 1-*n*-alkil-3-metilimidazolium katyon esaslı oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların (RTILs) kullanımı incelenmiştir. En yüksek geçirgenlik değeri (30.70x10⁻¹¹ m²/s) RTIL [OMIM][PF₆] ile tutuklanmış PVDF membranı için elde edilmiştir. CO₂'ye karşı elde edilen en yüksek seçicilik değeri, 22 ([OMIM][PF₆] için) ve 35 ([BMIM][BF₄] için) arasındaki değer, SILMs'nın bu proses için kullanılabileceğini göstermiştir.

Búcsú ve diğ., (2006) tarafından anaerobik şartlarda üretilen gaz karışımından H₂'ni ayırmak için hollow fiber gaz ayırım membran modülü kullanılmıştır [20]. Yoğun polyethersulphone-polyimide membranın kullanıldığı çalışmada %11 hidrojen içerikli basınçlı besleme gazı, %37'ye zenginleştirilmiştir (0,17 cm³ dakika⁻¹ akış hızında). Polyethersulfone-polyimide hollow fiber membranların permeabilite ve permselektivite katsayılarının oldukça yüksek olduğundan dolayı H₂ ayırımı için uygun olduğu ifade edilir [21].

6. Membran kontaktör prosesi ile H₂ ayırma işlemi

Modüler tabiatından dolayı membran sistemlerin ölçeklerinin büyütülmesi kolaydır, bu yüzden bu sistemler birkaç membran modülünün birleştirilmesi ile olabilecek akış hızı ve bileşim değişimlerine hızlı tepki gösterebilirler. Çünkü membran üzerinden kütle transferinde sürücü güç kısmı basınç farkıdır. En önemli dezavantaj ise gerekli kısmı basınç farkını sağlamak için basınç veya vakum için enerji gerektirmesidir. CO₂/H₂ ayırımı için özellikle madde seçiciliğinin düşük olması probleminden dolayı, gaz ürünün saflığı sınırlı kalır. Kimyasal absorpsiyon prosesleri, endüstriyel uygulamalarda en önemli CO₂ ayırım prosesidir. Absorbent seçimi, çok büyük hacimdeki derişimleri giderebileceği gibi iz miktarları da giderebildiği için çok yüksek saflıkta temiz gaz elde edilebilir. Ana dezavantaj, değişen akış hızlarında sistem esnek olmadığı gibi gaz ve sıvının yoğun temasından dolayı evaporasyonla absorbent kaybıdır [4]. Bazı araştırmacılar tarafından biyolojik olarak üretilen gaz karışımlarının saflaştırılması gereksinimini karşılamak için basınç veya vakum uygulamaksızın membran kontaktör (MC) sistemi önerilmiştir. Bu prosede, bir sistem içinde absorpsiyon teknolojisi ile membran ayırım teknolojisi birleştirilmiştir. Bu proste her bir teknolojinin avantajlarından faydalanılmıştır. Desorber ve absorber birimleri, sürekli absorbent akışlı membran modüllerinden ibarettir (Şekil 2).

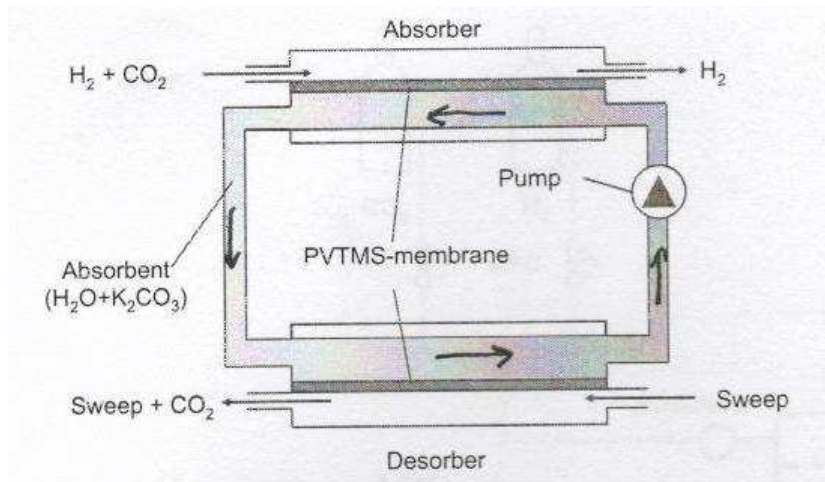
Gerek sıvıyı sirküle eden pompa için ve gerekse absorbent sıcaklığı artırılarak desorpsiyonu sağlamak için enerji kaynağına ihtiyaç vardır. Absorbere giren gaz karışımındaki CO₂ membran içinden geçer ve sıvı faz tarafından absorbe edilir. Diğer bileşenler gaz fazında kalır ve absorber birimini temiz gaz olarak terk eder. Yüklü absorbent, desorbere pompalanır ve ardından rejenere olur. Sürekli işletmeyi sağlamak için absorbere geri döndürülür. MC, taşma ve köpüklenme olmaksızın gaz ve sıvı akış hızlarının bağımsız kontrolüne, hacim başına arayüzey alanının yüksek olmasına ve belirlenmiş kütle transfer alanını gerçekleştirmeye olanak verir. Gaz ve sıvı faz akımı, membranlar ile iyice ayrılmıştır. Membran alanı, kütle transfer alanına tekabül eder. Ticari olarak mevcut MC'ler, gözeneklerde her iki fazın direkt temasını sağlayan gözenekli membranların kullanımını sağlar. Bu yüksek transfer katsayısını oluşturur, fakat fazların sızıntısından kaçınmak için basıncın dikkatli işletilmesine ihtiyaç vardır. Ayrıca direkt temas, yukarıda ifade edilen absorbent evaporasyonunu meydana getirecektir. Bu durum gözenekli membranların yerine yoğun membranların kullanımı ile önlenir. Gaz fazındaki bileşenler, sıvıdaki bir bileşenin seçici absorpsiyonu ile ayırımı yapıldığı için, membran seçiciliği önemsizdir. Bu yeni tip MC'in, absorbent sıvısı olarak 1M K₂CO₃ ve 1M monoetanolamin (MEA) sulu çözeltileri ile H₂, He, CH₄ veya O₂ içeren karışımdan büyük miktarda CO₂'yi seçici olarak giderimindeki etkinlikleri kanıtlanmıştır. Poliviniltrimetilsilan (PVTMS)'nin uygulandığı yeni tip membranlar ile geleneksel membranların CO₂ absorpsiyon durumlarının karşılaştırılmasında, geçirgenlikte hiçbir farklılığın olmadığını göstermiştir. Bu yüzden yoğun membranın, kütle transferine hiç direncinin olmadığı söylenebilir. Ayrıca sıvı absorbent evaporasyonu sadece geleneksel sistemde gözlenmiştir. Bu yüzden, yeni sistem, absorbent seçimi için belli bir derecede özgürlük sağlayarak avantaj oluşturur [4].

Doymuş absorbent desorpsiyonu, sıyırıcı kolonlarında ticari olarak yapılabilir. Membran kontaktör sisteminde, desorpsiyonda ana problem desorpsiyonun sıcaklık seviyesidir, çünkü etkili rejenerasyon sadece yüksek sıcaklıklarda (ortalama 100 °C) meydana gelir. Tipik polimer membran materyaller bu sıcaklıklarda stabil değildir. Bu yüzden seramik hollow fibre uygulaması veya yoğun ve gözenekli polimerik membran birleşik absorpsiyon-desorpsiyon prosesinin uygulaması önerilmiştir. Desorpsiyon

sıcaklığı 29-64°C arasında değişmekte olup en iyi performans yüksek sıcaklıklı proseste görülmüştür. Beggel ve diğ., (2010) tarafından, absorpsiyon ve desorpsiyon birimlerinde yoğun membranların kullanımı ile oluşturulan MCs incelenmiştir [4]. Yeni gaz saflaştırma sistemi CO₂ ayırım verimliliği ile test edilmiştir. Absorpsiyon ortamı olarak piperazine (PZ) ile zenginleştirilmiş potasyum karbonat (K₂CO₃)'in ayırım verimliliği absorpsiyon verimliliği test edilmiştir. Eğer kabul edilen en yüksek yüklemekten 3,7 kat daha çok absorpsiyon solusyonu uygulanırsa MC'deki ayırım verimliliği %99,1 olarak tespit edilmiştir. Yüksek desorpsiyon oranı elde etmek için 60°C sıcaklık gereklidir. Fotofermentörde oluşan H₂/CO₂ karışımının ayırımında denenen sistem iyi sonuçlar vermiştir. 13 günde %99 ayırım oranı ve hacimce %0,01 CO₂ temiz gaz kalitesine ulaşılmıştır.

MC sistemindeki taşıyıcı sıvı a- gaz karışımı bileşenlerine karşı non-spesifik olabilir veya b- sıvıda gaz bileşenlerinin çözünürlüğü önemli ölçüde farklı olabilir veya c- sıvı, bir veya birkaç gaz bileşeni ile tersinir olarak tepkiyebilir. Propilen karbonat, monoetanolinin veya alkali metal karbonatların (Li₂CO₃, Na₂CO₃ ve K₂CO₃) sulu çözeltileri sıvı absorbent olarak kullanılabilir [22]. Desorpsiyon birimi, nispeten yüksek sıcaklıkta işletilir ve süpürme gazı ile gaz MC dışına taşınarak temizlenir. Çözünme işleminden sonra, rejenere olmuş taşıyıcı, sürekli işletmeyi sağlamak için absorber içine gerisirküle edilir. CO₂'nin nüfuz etmesinde sürücü güç kısmı basınç değişim oranıdır [3].

Modülde, polimerik yoğun membranlar kullanılır. Bu membranların özellikleri, biyoteknolojik problemler için spesifik olarak onları avantajlı kılar, ayrıca steril şartlar sağlar, yüksek besleme basınçlarına dayanır ve sıvı faz ile gaz ürünlerin kirliliğini önler. Yüksek dereceden geçirgen polimerik yoğun membranların uygulanması, sıvı fazın uzun süreli stabilitesini sağlar. Poliviniltrimetilsilan (PVTMS) ve politrimetilsilpropen (PTMSP) membran, A. V. Topchiev Rusya Bilim Akademisi Petrokimya Sentez Enstitüsü (TIPS) tarafından sentezlenmiştir. Farklı membranların gaz geçirgenlik özellikleri kıyaslandığı zaman TIPS tarafından geliştirilen PVTMS membran ile 1M K₂CO₃ sıvı taşıyıcıların kullanımı ile en iyi sonuçların elde edildiği belirlenmiştir. Bu sistem ile sadece hidrojen içeren gaz karışımından CO₂ değil, ayrıca CH₄ ve O₂'den de CO₂ giderilmiştir [3].



Şekil 2: Membran kontaktör sistemi ile gaz karışımından H₂'nin ayırımı [4].

TePLYAKOV ve diğ., (2002) tarafından yapılan çalışmada H₂/CO₂ gaz karışımlarının sıvı taşıyıcıların hareketli olduğu aktif membran sistemleri (MC) kullanımı ile ayırımı incelenmiştir [22]. Aktif membran sistemlerin yüksek saflıkta hidrojen ayırımında etkili olduğu saptanmıştır. Bu sistemde CO₂/H₂ (%80/%20) gaz karışımından %90 saflıkta hidrojen elde edilebilmiştir. En iyi sonuçlar desorber biriminin sıcaklığı 60 °C, 3M K₂CO₃ akışkan sıvıda ve poliviniltrimetilsilan (PVTMS) membranların kullanımı ile elde edilmiştir.

7. Sonuç

Biyolojik arıtım sonucu oluşan biyogaz H₂'nin yanı sıra farklı bileşenleri de içerebilir. Gazın H₂ içeriğinin zenginleştirilmesi ve safsızlıkların giderilebilmesi için gazın arıtımı gereklidir. Gaz arıtım proseslerinin enerji tüketimlerinin düşük olması gerekir. Bunun yanı sıra yeterli saflıkta ve sabit akış hızında H₂ sağlayabilmelidir. Yatırım ve işletme maliyeti düşük olmalı, değişen akış hızları ve bileşimlerinin üstesinden gelebilmelidir. Biyogaz karışımından H₂'nin saflaştırılması üç temel süreçten bir tanesinin veya kombinasyonunun kullanılması ile yapılabilir: 1-basınç salınımlı adsorbsiyon (PSA) 2-kriyojenik/fraksiyonel distilasyon 3- membran ile ayırım. Bunun yanı sıra membran prosesi ve adsorbsiyon prosesinin birlikte kullanıldığı membran kontaktör (MC) sistemi de önemli yer tutmaktadır. Adsorbsiyon teknolojisi ve membran ayırımının birlikte kullanıldığı MC sistemi her bir teknolojinin avantajlarından faydalanılmıştır. Adsorbsiyon teknolojileri arasında PSA prosesi, adsorbsiyon ve distilasyon gibi genel ayırım metotlarına kıyaslandığında düşük enerji gereksinimi ve düşük kurulum maliyetinden dolayı gaz karışımından CO₂'i ayırmada ve tutuklamada büyük ilgi çekmiştir. Bu sistemde %81,6 hidrojen gerikazanımı elde edilebilmiştir. Membran sistemler ise hem yatırım maliyeti hem de birim gerikazanım maliyeti bakımından PSA'dan çok daha ekonomik olduğu ifade edilmektedir. Hidrojen ayırımı için farklı membran kompozisyonları ve performansları mevcut olup, ticari uygulamalarda göz önünde bulundurulması gerekmektedir [23]. MC sisteminde ise gaz geçirgen özelliği farklı membranların ve sıvı taşıyıcıların kullanılması ile H₂ ayırımı geliştirilebilir.

Kaynaklar

- [1] Lopes, F.V.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance, **Chemical Engineering Science**, 66, 303-317, (2011).
- [2] Verweij, H., Lin, Y.S., Dong, J.H., Microporous silica and zeolite membranes for hydrogen purification, **MRS Bulletin**, 31, 756-764, (2006).
- [3] Modigell, M., Schumacher, M., TePLYAKOV, V.V., Zenkevich, V.B., A membrane contactor for efficient CO₂ removal in biohydrogen production, **Desalination**, 224, 186-190, (2008).
- [4] Beggel, F., Nowik, I.J., Modigell, M., Shalygin, M.G., TePLYAKOV V.V., Zenkevitch, V.B., A novel gas purification system for biologically produced gases, **Journal of Cleaner Production**, 18, S43-S50, (2010).
- [5] Alonso-Vicario, A., Ochoa-Gómez, J.R., Gil-Río, S., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramírez-López, C.A., Torrecilla-Soria, J., Domínguez, A., Purification and

- upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites, **Microporous and Mesoporous Materials**, 134, 100-107, (2010).
- [6] Tagliabue, M., Delnero, G., Optimization of a hydrogen purification system, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 3496-3498, (2008).
- [7] Sircar, S., Golden, T.C., Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption, **Separation Science and Technology**, 35:5, 667-687, (2000).
- [8] Baston-Neto, M., Moeller, A., Staudt, R., Böhm, J., Gläser, R., Dynamic bed measurements of CO adsorption on microporous adsorbents at high pressures for hydrogen purification processes, **Separation Science and Technology**, 77, 251-260, (2011).
- [9] Yang, S., Choi, D.Y., Jang, S.C., Kim, S.H., Choi, D.K., Hydrogen separation by multi-bed pressure swing adsorption of synthesis gas, **Adsorption**, 14, 583-590, (2008).
- [10] İlkılıç, C., Deviren, H., Biyogazın oluşumu ve biyogazı saflaştırma yöntemleri, **6th International Advanced Technologies Symposium**, 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey.
- [11] Öztürk, M., Özek, N., Yüksel, Y. E., Doğalgazdan hidrojen üretilmesi ve salınan karbon dioksitin tutulması, SDÜ, **International Technologic Sciences**, 2(2), 1-13, (2010).
- [12] Fukushima, Y., Huang, Y.J., Chen, J.W., Lin, H.C., Whang L.M., Chu, H., Lo, Y.C., Chang, J.S., Material and energy balances of an integrated biological hydrogen production and purification system and their implications for its potential to reduce greenhouse gas emissions, **Bioresource Technology**, 102, 8550-8556, 2011.
- [13] Car, A., Stropnik, C., Yave, W., Peinemann K.V., Pebax®/ polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ separation: Performance with mixed gases, **Separation and Purification Technology**, 62, 110-117, (2008).
- [14] Lu, G.Q., Diniz da Costa, J.C., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R.H., Kreutz, T., Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective, **Journal of Colloidal and Interface Science**, 314, 589-603, (2007).
- [15] Búcsú, D., Nemestóthy, N., Pientka, Z., Gubicza, L., Bélafi-Bakó, K., Modelling of biohydrogen production and recovery by membrane gas separation, **Desalination**, 240, 306-310, (2009).
- [16] Vijay, Y.K., Acharya, N.K., Wate, S., Avasthi, D.K., Nanofilter for hydrogen purification, **International Journal of Hydrogen Energy**, 28, 1015-1018, (2003).
- [17] Ling, C., Semidey-Flecha, L., Sholl, D.S., First-principles screening of PdCuAg ternary alloys as H₂ purification membranes, **Journal of Membrane Science**, 371, 189-196, (2011).
- [18] Hwang, K.J., Ryi, S.K., Lee, C.B., Lee, S.W., Park, J.S., Simplified, plate-type Pd membrane module for hydrogen purification, 36, 10136-10140, 2011.
- [19] Neves, L.A., Nemestóthy, N., Alves V.D., Cserjési, P., Bélafi-Bakó, K., Coelho, I.M., Separation of biohydrogen by supported ionic liquid membranes, **Desalination**, 240, 311-315, (2009).
- [20] Búcsú, D., Pientka, Z., Kovács, S., Bélafi-Bakó, K., Biohydrogen recovery and purification by gas separation method, **Desalination**, 200, 227-229, (2006).
- [21] Horváth, R., Orosz, T., Wessling, M., Koops, G.H., Kapantaidakis, G.C., Bélafi-Bakó, K., Application of gas separation to recover biohydrogen produced by *Thiocapsa roseopersicina*, **Desalination**, 163, 261-265, (2004).

- [22] Teplyakov, V.V., Gassanova, L.G., Sostina, E.G., Slepova E.V., Modigell, M., Netrusov, A.I., Lab-scale bioreactor integrated with active membrane system for hydrogen production: experience and prospects, **International Journal of Hydrogen Energy**, 27, 1149-1155, (2002).
- [23] Ockwing, N. W., Nenoff, T. M., Membranes for Hydrogen Separation, **Chem. Rev.**, 107, 4078-4110, (2007).