

*Türkiye 12. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, 23-26 Mayıs 2000, Zonguldak-Kdz. Ereğli, Türkiye
Proceeding of 12th Turkish Coal Congress, 23-26 May 2000, Zonguldak-Kdz. Ereğli, Turkey*

KÖMÜR GAZLAŞTIRMADAN ÜRETİLEN HİDROJENİN AYRIMINDA SİLİKA TEMELLİ İNORGANİK MEMBRANLARIN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

AN INVESTIGATION OF SİLİCA-BASED INORGANIC MEMBRANES USABILITY IN SEPARATION OF HYDROGEN PRODUCED FROM COAL GASIFICATION

Yılmaz YILDIRIM, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Müh. Fak., 67100 Zonguldak*
Bahtiyar ÖZTÜRK, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Müh. Fak, 55150 Kurupelit/Samsun*

ÖZET

Bu çalışmanın amacı inorganik membran ayırma teknolojisi kullanılarak, kömürün gazlaştırılmasından üretilen hidrojenin ayırımında silika-temelli inorganik membranların kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaç için sol-gel proses kullanılarak 'daldırarak kaplama' yöntemi ile $\text{CC-AL}_2\text{O}_3$ üzerine silika temelli inorganik membran hazırlanmıştır. Hazırlanan membrana H_2 , N_2 ve CO_2 gazlarına geçirgenlik ve seçicilik testleri uygulanmıştır. Membranin 470°C de H_2 gazına geçirgenliği $0.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\text{s}.\text{bar}$ ve H_2/CO_2 seçiciliği ise 6,6 olarak bulunmuştur. Membrandaki dominant hidrojen gaz taşınım mekanizması Knudsen ve aktif akım mekanizmalarının birleşimi olarak saptanmıştır. Bu özelliklere sahip bir membranin kömürün gazlaştırma ürünlerinden olan H_2/CO_2 gaz karışımındaki hidrojeni ayırma performansına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT

The aim of this study is the investigation of applicability of silica-based inorganic membranes in separation of hydrogen produced in coal gasification by means of inorganic membrane separation technology. To this aim, a silica based inorganic membrane was prepared on a $\text{CC-AL}_2\text{O}_3$ support using dip coating method via sol-gel process. The membrane prepared were tested for permeability and selectivity of H_2 , N_2 and CO_2 gases. The membrane had hydrogen gas permeability of $0.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\text{s}.\text{bar}$ and a selectivity of 6,6 for H_2/CO_2 pure gases at a temperature of 470°C . The dominant hydrogen gas transport mechanism in the membrane have been found to be combination of Knudsen and activated

flow mechanism. It was concluded that a membrane which has these specifications has the ability for hydrogen separation from a mixture of H₂/CO₂, a coal gasification product.

1. GİRİŞ

inorganik membranların yüksek sıcaklıkta gaz karışımlarını ayırmada kullanılmalarına, artan oranda bir ilgi vardır. Ticari olarak elde edilebilen 01-Al₂O₃ membranlar yüksek gaz geçirgenliğine, fakat düşük seçiciliğe sahiptirler. Oysa, membran proseslerin endüstrilerde uygulama alan bulabilmeleri için yüksek gaz geçirgenliğine ve seçiciliğine sahip olmaları, yüksek sıcaklığa ve korozif ortamlara ise dayanıklılık göstermeleri gerekmektedir. Bu tür membranların gaz ayırımında ve reaksiyonlarında kullanılabilmesi için modifiye edilmeleri gerekmektedir. Birçok araştırmada, inorganik membranlar modifiye edilerek kompozit membranlar haline getirilip, gaz ayırımı işlemlerinde ve yüksek sıcaklık membran reaktör potansiyel uygulamalarında geniş olarak çalışılmıştır (Gobina ve Hughes, 1994; Yildirim, ve diğ., 1997)

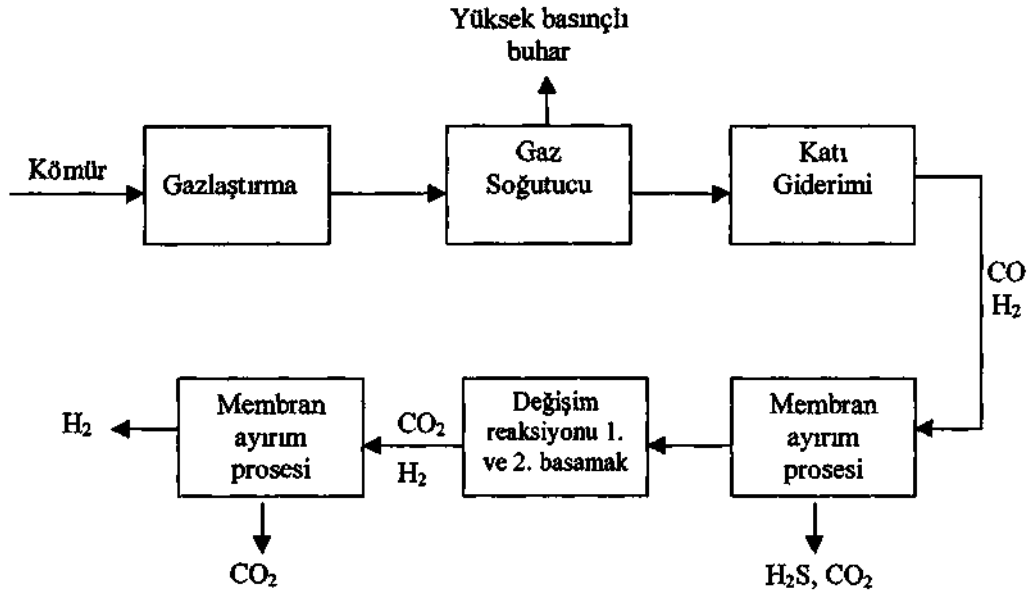
Hidrojen çeşitli potansiyel kullanım alanları ile artarak, yüksek değerli bir ürün haline gelmektedir. Hidrojen fosil yakıtlar (kömür, petrol ve doğal gaz) gibi birincil enerji kaynaklarından, çeşitli kimyasal ara ürünlerden (rafineri ürünlerinden amonyaktan ve metanolden) ve biyokütle, biyogaz ve atık malzemeler gibi alternatif kaynaklardan üretilebilir. Ayrıca, hidrojen suyun elektrolizi yoluyla da üretilmektedir. Alternatif temiz bir yakıt olan hidrojenin üretim kaynaklarından biri de kömürün gazlaştırılmasıdır. Kömür sadece bir enerji kaynağı olarak değil, dolaylı yoldan bir hidrojen kaynağı olarak da, gaz ve sıvı hidrokarbon kaynakları azaldıkça gittikçe artan bir önem kazanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta oluşan kömür gazlaştırma ürünlerinin ayırımında inorganik membranların kullanımına artan oranda bir ilgi vardır. Amerikan Enerji Bakanlığı, kömür gazlaştırma sonucu üretilen hidrojeni saf olarak ayırmak için seramik membranların üretilip geliştirilmesi araştırmalarını maddi olarak desteklemektedir (Fain ve Roettger 1994; Kim ve Gavalas, 1993). İnorganik membran prosesler kömür gazlaştırma ürünlerinin ayrılmasında maliyeti düşürücü olmalarından dolayı, önemlidirler. Bir kuru kömür gazlaştırma gaz ürün akımının yaklaşık birleşimi Çizelge 1 de ve kömürden hidrojen üretiminde kullanılan kömür gazlaştırma prosesinin akış diyagramı Şekil 1 de verilmiştir.

Çizelge 1. Kuru kömür gazlaştırma gaz ürün akımının yaklaşık gaz bileşimi.

Bileşen	% mol
Azot, N ₂	47
Hidrojen, H ₂	20
Karbondioksit, CO ₂	16
Karbonmonoksit, CO	13
Metan, CH ₄	4

CO₂ ayırımı su gazı değişim ürünlerinin ayırımında önemlidir. Bu olay kömürden hidrojen üretimiyle oldukça ilişkilidir. İlk sentez gazı, diğer gazlaştırma ürünlerinden olan CO ve hidrojen, H₂S ve CO₂ in giderilmesiyle üretilir. Bu basamak kükürde duyarlı katalizörün kullanılmasına izin verir. Su gazı değişim reaksiyonunun olduğu yerde CO,

CO₂ e çevrildikten sonra, bu yolla üretilen CO₂ hidrojenen bir inorganik membran yardımıyla değerli bir ürün olarak hidrojen zenginleştirilmek üzere ayrılır.



Şekil 1. Kömürden hidrojen üretiminde kullanılan Kömür gazlaştırma prosesinin akış diyagramı (Pellegrina ve diğ., 1988).

Seramikten üretilen gaz ayırma membranlar, etkin bir ayırma ve uzun bir servis özelliği sağladığından büyük bir ilgi çekmektedir. Amaç olarak, yüksek sıcaklıktaki korozif bir ortamda kömür gazlaştırmadan oluşan gaz karışımından hidrojeni seçici olarak ayırmaktır. Bu amaç için elde edilecek olan ayırıcı membranlar yüksek sıcaklığa ve korozif ortama dayanıklı, yüksek hidrojen geçirgenliğine ve seçiciliğine sahip olmalıdır. En büyük uğraşı seramik membranların yeterli oranda yüksek ayırma özelliğine sahip olarak geliştirilip üretilmesidir.

Yüksek oranda hidrojen seçiciliğine fakat düşük hidrojen geçirgenliğine sahip paladyum temelli membranlara alternatif olan membranlar, silika membranlar ve proton ileten seramiklerdir. Paladyum membranların H₂S e karşı dayanıksız olmaları, yeni membran malzemelerinin araştırılmasına yol açmıştır. Kompozit yoğun silika membranlar hidrojen seçiciliği ve yüksek hidrojen geçirgenliğine sahip inorganik membranlar olarak bilinmektedirler. Bu çalışmada, boru şeklinde olan asimetrik alumina (SCT, Fransa) destek (support) olarak kullanıldı ve malzemenin dış yüzeyi silikon elastomer solüden hazırlanmış silika malzemesi ile kaplandı. Elde edilen kompozit membran, simüle edilmiş kömür gazlaştırma gazlarından oluşan çeşitli gazlar için geçirgenlik ve seçicilik testlerinden geçirildi.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 İnorganik Silika Membranin Hazırlanması

Yaklaşık hacmi 150 mi olan temiz bir deney tüpünün içine önce 90 mi izopentan (2-metil bütan) ve daha sonrada 10 mi Silikon Elastomer (Sylgard®) maddesi ilave edildi. Ağzı sıkıca kapatılan bu karışım renksiz, berrak görünümlü olana kadar karıştırıldı. Oluşan bu karışıma İmi iyileştirme reaktifi (curing agent) ilave edilerek karışım tekrar karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra kaplama işlemi yapılana kadar, karışım tüpü bir soğutucuda saklandı. Silika sol'u oluşturmak için kullanılan alkol, elastomer ve reaktif madde için mol oram sırasıyla şöyledir: 10/1/0.1. silika sol hazırlandıktan sonra, 'slip casting' metodu kullanılarak silika sol'ü tüp şeklinde olan bir seramik malzemenin dış yüzeyine kaplandı. Kaplamayı takiben malzeme bir fırında 65°C ve 24 saat süreyle kurutuldu. Bu çalışmada istenilen miktarda silikatim destek malzemesi üzerinde biriktirilip bir film oluşturması için kaplama işlemi iki defa tekrar edildi. Kaplama ve kurutmayı takiben depolanan membran halindeki malzemenin dönüşümü ve kararlılığını sağlamak için malzeme 1 °C/dak ısıtma hızına sahip hava ortamında, bir fırında 450 °C de kalsine edildi. Deneyin ayrıntıları başka bir kaynakta detaylı olarak açıklanmıştır (Yıldırım, 1998).

2.2. Membranın Çeşitli Gazlara Geçirgenlik ve Seçicilik Testleri

Çeşitli gaz permeabilitelerinin tespiti, çelik bir malzemedan yapılan ve iki ön ısıtma bölgesine sahip bir reaktör ile bu reaktörün dış yüzeyindeki ürünleri almak için süpürme gazına ait giriş ve çıkışlara sahip gaz geçirgenlik test düzeneğinde gerçekleştirildi. Sistemde gaz kaçaklarını önlemek için membran tüp ile çelik reaktör arasına yerleştirilen yüksek ısıdan etkilenmeyen grafit contalar kullanılmıştır. Gaz kaçaklarının olup olmadığını anlamak için membran tüp boyutuna sahip gazlara geçirgen olmayan kuvars cam tüp kullanılmıştır. Çelik reaktör ile kuvars tüp arasındaki bağlantı noktalarında ve bütün boru bağlantılarında sabun çözeltisi kullanılarak gaz kaçağı testi yapılmıştır. Test sırasında normal işletim esnasında kullanılan basıncın iki katı basınca sahip helyum gazı kullanılmıştır. Kullanılan deney düzeneğinin ve membran reaktörün detaylı yapısı Şekil 2 de açıklanmıştır. Destek üzerine kaplanan ve silika filminden oluşan membran, değişik gazların geçirgenlik testlerine tabii tutulmuştur. Bu amaçla hepsi de saf olmak üzere (BOC saflığında) Efe, N& ve CO2 gazları kullanılmıştır. Membranın hangi çeşit bir difüzyona sahip olduğunu anlamak için kaplamadan sonra inert olarak kabul edilen azot gazı ile geçirgenlik testi yapılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

3.1 Makroporoz ve Mikroporoz Ortamda Gaz Taşınımı

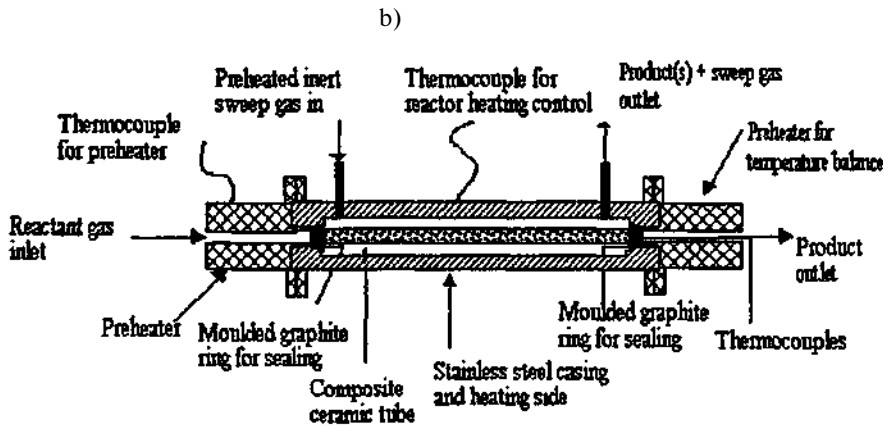
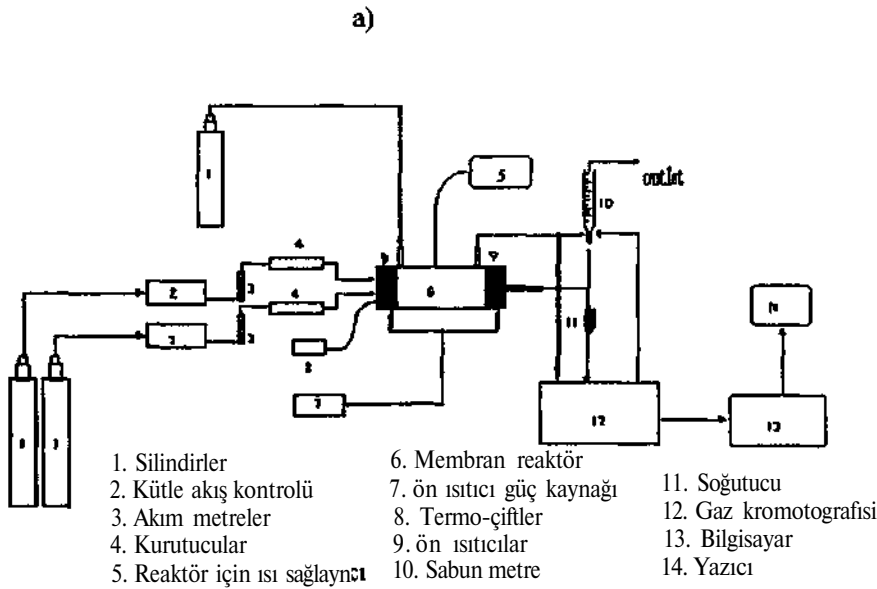
Poroz bir ortamda toplam akış Poiseulle (laminer) ve Knudsen akışının bir kombinasyonundan ibarettir. Homojen bir ortamda ve saf adsorbe olmayan gazlar için toplam geçirgenlik (perméabilité) aşağıdaki denklemle açıklanmıştır (Keizer ve ark., 1988).

$$F_o = F_{ok} + F_{op}P \quad \text{ti}]$$

Bu denklemde F_0 toplam permeability; F_0R Knudsen difüzyonundan dolayı olan permeability ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2.\text{s}.\text{atm}$) ve $\cdot (F_{op}P)$; laminer akımdan dolayı olan kontrübüsyonu göstermektedir. Laminer akış ortalama basınca lineer olarak bağımlı olurken, Knudsen akışı ortalama basınçtan bağımsızdır.

Mikroporoz ($d_p < 2\text{nm}$) bir ortamda flux (gaz akışı) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak artar ve bu olay şu denklemle ifade edilebilir:

$$J = J_0 \exp(-E_{akt}/RT) \quad [2]$$



Şekil 2. Yüksek sıcaklıkta hazırlanan membranin gaz geçirgenlik deney düzeneği: a) deney düzeneğinin geniş bir şekli, b) membran reaktörün detaylı şekli.

Bu denklemde Eakt aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır(kJ/mol). Mikropor çapına ve gaz molekül çapına bağlı olarak aktivasyon enerjisi değeri 2 ile 40 kJ/mol arasında değişir (Post ve ark. 1991). Bu tür gaz transfer mekanizmasının temelleri başka bir kaynakta detaylı olarak verilmektedir(Barrer, 1990).

Eğer gaz transferi yüzey difüzyonu ile gerçekleşiyorsa o zaman aşağıdaki denklem geçerlidir (de Lange ve ark., 1995):

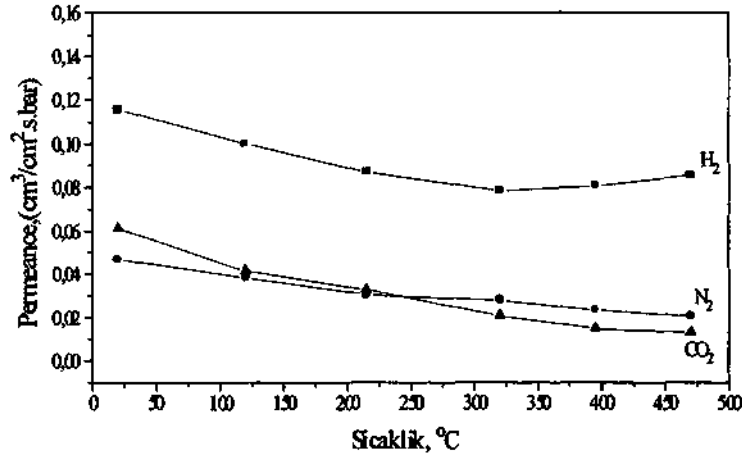
$$J_{s,o} = -\rho_{app} D_s \mu_s dq/dl \quad [3]$$

Burada J_{sjo} bileşenin yüzey difüzyon akısı (mol/m².s); p_{app} yoğunluk(kg/m³), ki bu yoğunluk $(1-e_p)\pi(nst$ olarak tanımlanır; D_s yüzey difüzyon katsayısı(m²/s), U_s tortusitenin tersidir (1/t) ve birimsizdir; dq/dl ise yüzey konsantrasyon gradientidir (mol/kg.m). Difüzyon aktivasyon enerjisi adsorpsiyon ısıyla kuvvetli olarak ilişkilidir. Difüzyon, moleküllerin bir kenardan diğer bir kenara sıçraması olarak kabul edildiğinden, aktivasyon enerjisi adsorpsiyon enerjisinin bir fraksiyonudur. Güçlü adsorbe olan moleküller, zayıf adsorbe olan moleküllerden daha az hareketlidir ve toplam akı azalan sıcaklıkla azalacaktır (Gilliand ve ark. 1974).

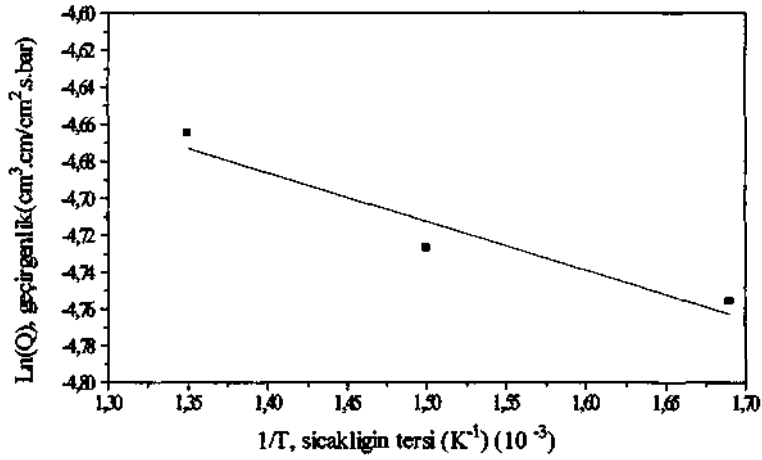
3.2 Membranin Karakterizasyonu

3.2.1 Geçirgenlik ve seçicilik testleri

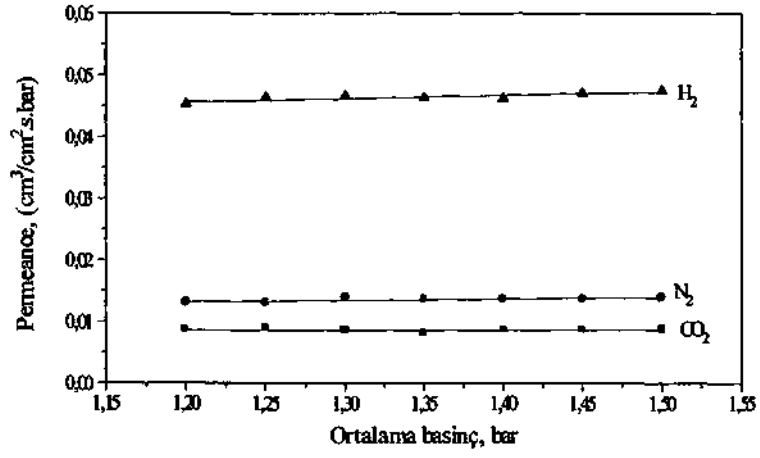
Şekil 3, iki kez silika sol ile dış yüzeyden kaplanmış asimetrik seramik tüpün H₂, N₂, ve CO₂ gazları için sıcaklığın gaz geçirgenliğinin sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir. Bu grafiğe göre, CO₂ gazı 100 °C üe 250 °C sıcaklık aralığında azot gazı ile yaklaşık olarak aynı fakat 250 °C'den sonra azot gazından daha az akış hızına sahiptir ki bu beklenen bir akış rejimidir. Fakat, düşük sıcaklıklarda (100 °C nin altında) CO₂ gazının molekül ağırlığı azot gazından büyük olmasına rağmen akış oram bu gazdan daha fazladır. Bunun sebebi, düşük sıcaklıkta CO₂ gaza, kaplanan silika malzemesi üzerine adsorbe olarak 'adsorpsiyon ile taşınım' rejimini gerçekleştirmesidir. Aynı grafikte hidrojen gazı 20 °C ile 300 °C arasında sıcaklığa karşı azalan (Knudsen akımı), fakat 300°C den sonra sıcaklıkla az bir oranda artan bir akış rejimi göstermektedir. H₂ gazı silika membranda Knudsen akışıyla beraber aktifleştirilmiş akımı da ortaya koymaktadır (Ilias ve Govind, 1989). Bu olay Şekil 4 de sıcaklığın tersine karşı gaz permeabilitelerinin logaritmik değerini gösteren bir grafikte açıklanmaktadır. Bu grafiğe göre sıcaklık arttıkça H₂ permeabiliteleri artmaktadır. Aktifleştirilmiş bir akımda, sıcaklığın artmasıyla gaz akımı artmaktadır. Şekil 5 ise H₂, N₂, ve CO₂ gazlarının ortalama basınca karşı 450 °C de permeabilitelerini göstermektedir. Bu grafiğe göre, bütün gazların sahip olduğu akış rejimi ortalama basıncın değişmesiyle değişmemektedir. Membranın gaz seçiciliğine bakıldığında, 470 °C de hidrojen ve azot gazı permeabiliteleri birbirine oranlandığında 4.17 gibi bir değer ve hidrojen ve CO₂ gazı permeabiliteleri birbirine oranlandığında ise 6.58 gibi bir değer elde edilmektedir. Bu değerler, permeabilitelerin oranının gaz molekül ağırlıklarının birbirine oranının tersinin kare kökü ile orantılı olarak kabul edilen teorik Knudsen değerlerinden (H₂/N₂ =3.74 ve H₂/CO₂ =4.69) çok fazla olup, dominant akışın Knudsen akışı + Aktifleştirilmiş akım olduğunu ortaya koymaktadır.



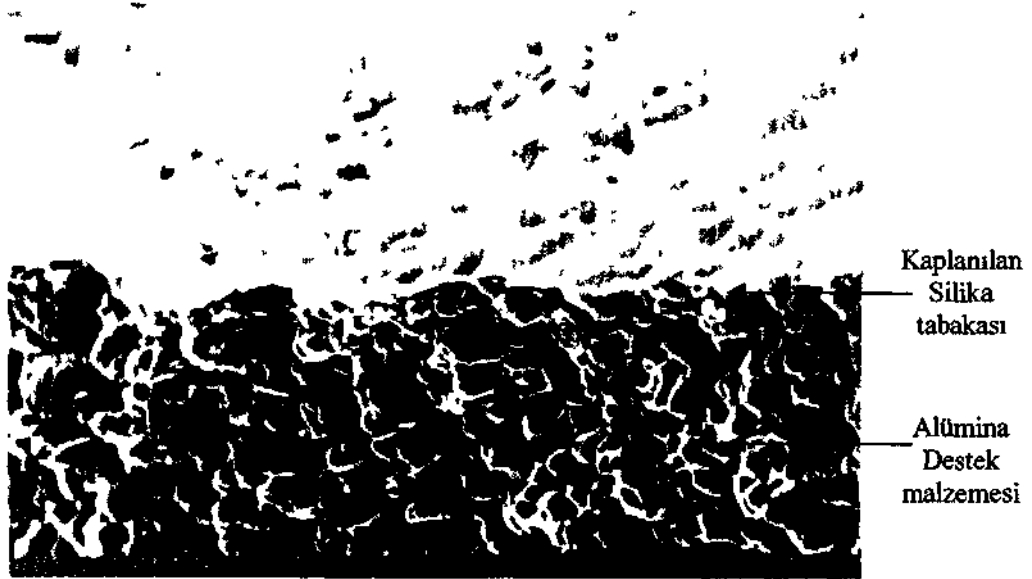
Şekil 3. Silika malzemesinden oluşan membranda, sıcaklığın çeşitli gazların geçirgenliklerine etkisi (Basınç farkı, $A_p=1$ bar; membran kaplama dış yüzeydendir).



Şekil 4. Dış yüzeyden asimetrik alümina üzerine iki defa kaplanmış silika membranda hidrojen taşınımını gösteren Arrhenius grafiği (Eğim=263; $A_p=1$ bar).



Şekil 5. Dış yüzeyden asimetrik alümina üzerine iki defa kaplanmış silika membranda ortalama basıncın çeşitli gazların permeabiliteleri üzerine etkisi (T=450 °C; membran kaplama dış yüzeydendir).



Şekil 6. Asimetrik alümina üzerine kaplanmış silika membranın SEM fotoğrafı (bar:200um).

3.2.2 SEM çalışmaları

Silikon Elastomerden elde edilen ve ısı işlem sonucu Silika haline gelen malzemenin destek tüp üzerine kaplama sonucu elde edilen filminin SEM fotoğrafı Şekil 6 da gösterilmiştir. Bu fotoğraf incelendiğinde silikamın tamamen destek malzemesi alüminanın gözeneklerine girdiğini, yüzeyde ise çok az belirgin bir ayırıcı tabaka oluşturduğunu görmekteyiz. Bunun sebebi destek malzemesinin gözenek çaplarının büyük olmasıdır. Ayrıca, destek malzemesi olan alümina ile kaplanan Silika arasında çok iyi bir yapışma olduğu görülmektedir.

4. SONUÇ

iki kez silika sol'u ile dış yüzeyden kaplanan seramik asimetrik alümina tüp, kompozit bir yapı haline getirildi. Hazırlanan kompozit membran, çeşitli gazların geçirgenlik testlerinden sonra membranın, hidrojen gazı için 'Knudsen + aktifleştirilmiş akım' rejimine sahip olduğu tespit edildi. Hazırlanan kompozit membran 470 °C deki hidrojen gazı geçirgenliği yaklaşık olarak $0.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$ ($A_p=1\text{bar}$ basınç farkında) olarak bulunmuştur. Membranın 470 °C deki gaz seçiciliği hidrojen ve azot gazı geçirgenlikleri birbirine oranlandığında 4.17 gibi bir ayırma etkinliğine ve hidrojen ve CO₂ gazı geçirgenlikleri birbirine oranlandığında ise 6.58 gibi bir ayırma etkinliğine sahip olduğu bulunmuştur. Bir bütünleştirilmiş kömür gazlaştırma kombine dönüşüm (IGCC) ünitesinde proses ekonomisi, hidrojen gazının kömür gazlaştırma akımından etkili olarak ayrıştırılmasıyla iyileştirilebilir. Şekil 1 de açıklanan kömür gazlaştırma prosesinin son ayırma basamağı olan 'membran ayırma prosesinde' yüksek sıcaklıkta H₂ ve CO[^]'in birbirinden ayrılması gerekmektedir. Bu çalışmada hazırlanan inorganik silika membranın hidrojene olan yüksek seçicilik ve geçirgenlik özelliklerinden dolayı, kömür gazlaştırma ürünlerinden olan H₂/CO₂ gaz karışımındaki hidrojeni ayırma performansına sahip olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

Barrer, R.M., (1990), *J. Chem. Soc. Faraday Tras.*, 86, pl 123.

DeLange, R.S.D., Hekking, J.H.A., Keizer, K. and Burgraaf, A.J., (1995), Permeation and separation studies on microporous sol-gel modified ceramic membranes, *Microporous Materials*, 4, 169-186.

Fain, D.E. and Roettger, G.E., (1994), Hydrogen production using inorganic membranes, DOE Contract AC05-84OR21400, in Fossil Energy Program annual report, USA.

Gilliand, E., Baddour, R.F. and Perkinson, G.P., (1974), *Ind. Eng. Fundum.*, 13, p95.

Gobina E. and Hughes R., (1994), Ethane dehydrogenation using a high temperature catalytic membrane reactor, *Journal Memb. Science*, v.90, pl 1-19.

- Ilias, S. and Govind, R.**, (1989), Development of high temperature membranes for membrane reactor: An overview, *AIChE Symposium series*, 85, 268, p. 18.
- Keizer, K., Ulhorn, R.J.R., Van Vuren, R.J and Burgraaf, A. J.**, (1988), Gas separation mechanism in microporous modified Y-Al₂O₃ membranes, *Journal of Membrane Science*, V.39, p285-300.
- Kim, S. and Gavalas, G.R.**, (1993), Preparation of H₂ permselective silica membranes by alternating reactant deposition, DOE contract FG22-92PC92525, Quarterly progress report, USA.
- Pellegrina, J.J., Nassimbene, R., Kirkkopru, A., Noble, R.D. and Way, J.D.**, (1988), Gas separation using ion exchange membranes for producing hydrogen from synthesis gas, in: Proc. US Department of Energy Contractors, Rev. Meeting on Gas. Gas stream Cleanup Systm., Morgantown, WV, USA.
- Saracco, G. and Speccia, V.**, (1994), Catalytic inorganic membrane reactors: present experience and future opportunities, *Cat. Rev. Sei. Engng*, 36,2, p305.
- Yildirim, Y.**, (1998), Inorganic composite membranes preparation, characterisation and applications, PhD thesis, the University of Salford, England.
- Yildirim, Y., Gobina, E. and Hughes, R.**,(1997), An Experimental Evaluation of High Temperature Composite Membrane Systems for Propane Dehydrogenation, *Journal of Membrane Science*, 135,107.