

YAKIT ÜRETİMİNDE MEMBRAN REAKTÖRLERİN KULLANIMI

Sevim YOLCULAR, Tel: 388 40 00 / 1485, e-mail: sevim@eng.ege.edu.tr
Özden OLGUN, Tel: 388 40 00 / 2286, e-mail: oolgun@eng.ege.edu.tr
Ege Üniversitesi, Müh. Fak., Kimya Müh. Böl., 35100 Bornova, İZMİR,

ÖZET

Membran reaktörlerin (MR) fikir olarak oluşturulması 1960'lara dayanmaktadır, ve katalizör, membran bilimi ve kimya mühendisliğinden oluşan bu çok bileşenli konuda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu birleştirilmiş proste membran aktif olarak reaksiyon hızını, seçicilik ve verimi artırmak için kullanılmaktadır. Membran sadece ayırıcı olarak rol oynamamakta, reaktörün bir parçasını da oluşturmaktadır. Genellikle, heterojen katalizin şiddetli reaksiyon şartlarından dolayı birçok MR uygulamalarında inorganik membranlar kullanılmaktadır. İnorganik membranlar, yoğun ya da gözenekli, inert ya da katalitik olarak aktif olabilmektedirler (1). MR'de, kimyasal dönüşme ve ürünün ayırmayla saflaştırılması aynı araç içinde gerçekleşmektedir. Termodinamik denge ile sınırlandırılmış reaksiyonlarda (örneğin, birçok dehidrojenasyon reaksiyonunda), ürünün MR'de ayrılması statik dengenin arkasında dönüşmeyi artırır ve reaksiyon, reaksiyon sistemi ve katalizörle birlikte kinetik olarak sınırlandırılabilir (2). Dehidrojenasyon reaksiyonları sonucunda üretilen H₂'in (örneğin, özellikle metilsikloheksanın H₂ taşıyıcı olması nedeniyle, dehidrojenasyonu reaksiyonu ile) enerjinin mevsimsel depolanmasında taşımacılıkta, ulaşımda, ve sabit uygulamaları katalitik membran reaktörlerde (CMR) incelenmiştir.

1.0. GİRİŞ

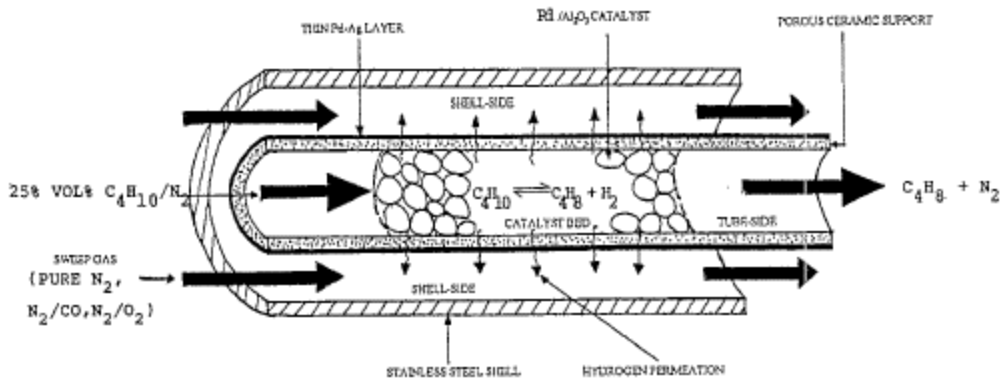
İnorganik MR uygulamalarının başlıca potansiyel adayı, dehidrojenasyon reaksiyonlarıdır. Dehidrojenasyon reaksiyonları endotermiktir, yüksek sıcaklıklarda istenilen dönüşmelere ulaşılabilir, bu da yan reaksiyonların gerçekleşmesine neden olmaktadır. Yan reaksiyonlar ise seçiciliği düşürmekte ve kok oluşumu ile katalizör deaktivasyonuna neden olmaktadır. MR kullanılması ile, benzer dönüşmeler daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilmekte ve istenmeyen yan reaksiyonların oluşmasını engellemektedir. Ayrıca dehidrojenasyon ile sistemdeki toplam gaz moleküllerinin artmasıyla, işletme basıncını düşürerek yüksek dönüşmelere ulaşılabilir, bu da daha yüksek reaktör hacmini gerektirmektedir. MR kullanılması ile yüksek işletme basınçlarında çalışılabildiğinden ve eşit dönüşmelere ulaşılabilir olduğundan hacim düşürülebilmektedir. Ayrıca, membrandan geçirilen reaksiyon ürünü daha saf bir formda elde edilebilecektir (3).

1.1. MEMBRAN VE MEMBRAN REAKTÖRLERİN H₂ ÜRETİMİNDEKİ ROLÜ

Yakıt hücrelerinin kullanıldığı operasyonlarda yüksek saflıkta H₂ gerekmektedir. Taşımacılıktaki uygulamaları bakımından yakıt hücrelerinde araçların uygulamaya konmasındaki birçok problem arasında iki önemli probleme dikkat edilmelidir. Öncelikle oldukça fazla miktardaki gaz ya da sıvılaştırılmış H₂'in aracın içinde

taşınması hiç kolay ve uygun değildir, ikincisi de H₂ yakıt akımındaki CO konsantrasyonunun oldukça düşük bir değerde olması kontrol edilmelidir, genellikle polimer elektrolit tipi yakıt hücrelerinde 20 ppm'den az olmalıdır. H₂'in doğrudan araç içinde taşınması yerine doğal gaz, metanol, nafta yağı.... gibi yakıtlar ilginç alternatifler olarak yakıt hücrelerinde dönüşme prosesi ile birleştirilerek gerekli olan yüksek saflıktaki H₂'in üretilmesi amacıyla kullanılmaktadırlar. MR'lere olan ilgi geniş ölçüde laboratuvar araştırmaları olarak, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, oksidasyon ve bozunma reaksiyonları. Özellikle, katalitik reforming ve kısmi oksidasyon MR'lerle H₂ üretimi uygulamasında yapılan araştırmalarla gelişmekte olan reaksiyonlardır. İnorganik MR'ler düşük sıcaklık, yüksek sıcaklık ve kimyasal açıdan zor çevre şartlarına dayanıklılıkları nedeniyle MR uygulamalarında daha çok tercih edilmektedirler (4).

MR'le ilgili olarak örnek şematik bir çizim, E. Gobina v.d. tarafından kompozit Pd/Ag alaşımı membranlar hazırlanarak, n-bütanın yüksek sıcaklık membran reaktörde katalitik dehidrojenasyonunun incelendiği çalışmadan alınarak verilmiştir (Şekil 1.) (5).



Şekil 1. CMR'ün şematik gösterimi.

1.2. MEMBRAN REAKTÖR KONFİGÜRASYONLARI

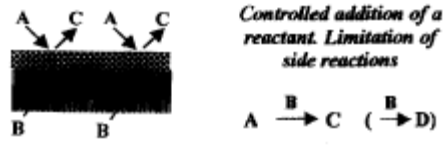
MR ve uygulamaları 1960'lara kadar uzanmaktadır. Katalizör, membran bilimi ve kimya mühendisliği bakımından birçok araştırmaların birleştirilmesi ile bu konudaki gelişmeler sağlanmaktadır. Birleştirilmiş bir proseste membran aktif birleşen olarak, kimyasal transformasyonlarda reaksiyon hızı, seçicilik ve verimi arttırmakta kullanılmaktadır. MR'lerde membranın prosesteki rolüne göre 3 farklı konfigürasyon uygulanmaktadır. Aşağıda verilen şekil oldukça şematiktir, ve birçok ara, oluşmuş ya da birleşmiş kompleks sistemler bulunabilmektedir (Şekil 2, 3, 4). Bu konfigürasyonlar:

- extractor: ürün ya da ürünlerin uzaklaştırılması, reaksiyonun denge dönüşmelerinden daha yüksek dönüşmelere taşınmasını sağlar.



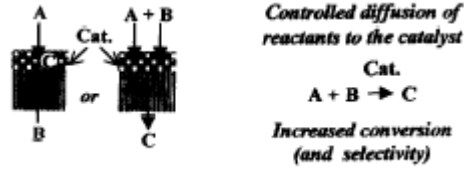
Şekil 2. extractor konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi.

-distributor: Reaktanların kontrol edilerek eklenmesi yan reaksiyonları azaltmaktadır.



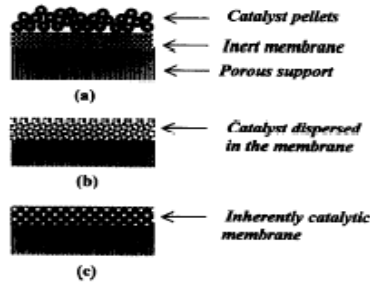
Şekil 3. distributor konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi.

-active contactor: Reaktan(ların) kontrol edilerek katalizöre difüzyonu mühendislik açısından gelişmiş katalitik bölgenin oluşmasını sağlamaktadır.



Şekil 4. active contactor konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi.

MR'de extractor modeli denge limitli reaksiyonların dönüşmelerini arttırmak üzere uygulanmaktadır, bunlara örnek olarak H₂'in seçimli olarak ayırdığı aklan dehidrojenasyonu verilebilir. Diğer H₂ üreten reaksiyonlar, water gas shift reaksiyonu, metanın steam reforming reaksiyonu, H₂S ve HI'ün bozunma reaksiyonları da MR extractor modelinde başarılı bir şekilde incelenmektedir. Membranın H₂ seçimli geçirgenliği ve kendisinin geçirilebilirliği prosesin etkinliğini kontrol eden iki önemli faktördür. Bu MR konfigürasyonlarına ek olarak, bu teknolojinin başlıca bileşenleri olan membran ve katalizörler reaktörlerde aşağıdaki şekilde (Şekil 5.) verilen 3 türde düzenlenebilmektedir: Katalizör fiziksel olarak mebrandan ayrılmıştır, katalizör membran içinde dağıtılmıştır, ya da membran kendisi katalitiktir. Birinci durum, inert membran reaktör (IMR), diğer iki durum ise katalitik membran reaktör (CMR) şeklinde adlandırılmaktadır. Buradan çıkarılabilecek sonuç da katalitik reaktörlerde kullanılan membranların karakteristik özelliklerinin MR konfigürasyon ve modellerinin ihtiyaçlarını sağlaması gerektiğidir(4).



Şekil 5. MR'lerde başlıca 3 membran / katalizör yerleşimi bulunmaktadır. a) inert membranın katalizörle bağlantı halinde olduğu durum; b) membranın içerisinde katalizörün dağıtılmış olarak bulunması; c) katalizör özellikleri taşıyan membran.

1.3. MEMBRAN REAKTÖRLERİN H₂ ÜRETİMİNİN ARTTIRILMASI İÇİN KULLANIMI

Taşımacılıktaki uygulamalarda özellikle yakıt hücrelerinde kullanılacak olan H₂ kayda değer herhangi bir yanma ürünü içermediği için oldukça temiz bir yakıt olarak kabul edilebilmektedir. Fosil yakıtlar, örneğin kömür, petrol, doğal gaz ve biyogazlar H₂ üretimindeki bazı proseslerde kullanılabilir. Bununla birlikte doğal gaz ve petrol sıvıları sülfürden oluşmuş organik bileşenler içermektedir ve bunlar daha ileri yakıt

proseslerinden önce yok edilmelidirler. Yakıtlardaki sülfür seviyeleri tipik olarak 0.1 ppm'in altında tutulmasına çalışılmaktadır (4).

2.0. H₂ ÜRETİMİNE YÖNELİK KATALİTİK PROSESLERDE İNORGANİK MEMBRANLARIN KULLANIMI

MR tasarımında membranların H₂ transferinde kullanılması önemli bir rol oynamaktadır, özellikle syngas üretimi ve H₂ geri kazanımında. H₂, Pd içinde yüksek çözünürlüğe sahiptir (oda sıcaklığında Pd, hacminin 600 katı H₂'i adsorplayabilmektedir), bu nedenle Pd alaşımlı membranlar H₂ saflaştırılmasında henüz çok üstün bir şekilde kullanılmamaktadır. Kendinden destekli Pd membranlar oldukça kalındır (tipik olarak 50 µm ya da daha fazla) bu da düşük H₂ flux (akısına) neden olmakta bu da onların MR'deki uygulamalarını engellemektedir. Sonuç olarak, Pd ve Pd alaşımları gözenekli taşıyıcı (seramik ya da paslanmaz çelik) üzerine ince bir tabaka olarak kaplanarak hazırlanan kompozit membranlarla ilgili gelişmeler üzerinde odaklanılmıştır. Pd bazlı membranlar katalitik reaksiyonda H₂'i uzaklaştırmaktadırlar (extractor). Denge limitli reaksiyonlarda, genellikle yüksek olan katalizör aktivitesi ile uyum sağlayabilmek için yüksek geçirgenlik hızı oldukça önemlidir. Membran karşısındaki H₂ kısmi basınç gradyanının artırılması ile H₂ akısı artırılabilir. Bu da genellikle permeate (geçirilmiş) kısmına vakum uygulayarak ya da süpürme gazı geçirerek elde edilebilmektedir. Bir problemle sık sık karşılaşılabilir, bu da H₂S ya da CO gibi maddelerle Pd membranların zehirlenmesi, yani kirlenmesidir. H₂S'ün uygun koşullarda zararlı etkiye sahip olduğu oldukça açıktır, fakat diğer kirletici gazların etkileri daha az belirgindir. Yapılan testlerde 10% CO, CO₂ ve H₂O eklenmesinin geçirilmekte olan akıma, sadece CO₂ eklenmesinin daha toleranslı bir etkisi olmakta, buna karşılık CO ve H₂O'nun her ikisinin de H₂ geçirilme hızının düşmesine daha şiddetli bir etkileri olmaktadır, özellikle geçirilme hızının 30 – 40 %'e kadar düşmesine buhar neden olmaktadır. Bu da su gazı shift reaksiyonlarında MR'lerin tasarımında kullanılan membranlarda önemli bir sınırlandırma getirmektedir. Fakat, CO ve H₂O'nun zehirlenme, kirlenme etkisi geçicidir, membranın kirlenmesine neden olan maddelerin uzaklaştırılması, membranın orijinal geçirgenliğini korumasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, gelecekte, proton-elektron membranlar, Pd membranlara alternatif adaylar olarak H₂ seçimli transfer işlemlerinde kullanılabilecektir(6).

Mikrogözenekli karbon, zeolit ya da silikon bazlı membranlar, MR'de H₂ geçirilmesi için kullanılabilir (1). H₂ (extraction) ekstrasyonunda seçimlilikleri Pd membranlarla karşılaştırıldığında pek iyi olmasa da bazı durumlarda daha iyi kimyasal ve termal rezistansa (dayanıklılık) sahiptirler.

3.0. KATALİTİK İNORGANİK MEMBRAN REAKTÖRLERİN RAFİNERİ ÜRÜNLERİ ÜZERİNE UYGULAMALARI

CMR'lerin petrol rafinerilerindeki olanak ve uygulamaları review olarak J. N. Armor tarafından incelenmiştir. Birçok inorganik membran H₂ seçimli geçirgendir ve rafinerilerdeki H₂ gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır, bu konuda birçok ilginç proses uygulamaları düşünülmektedir. Pd membranların dehidrojenasyon, oksidehidrojenasyon ve bozunma reaksiyonlarında kullanılması H₂ üretimini arttırabilecektir. Organik

substrate'ların hidrojenasyonunda ve coupled (çift ya da birleştirilmiş) reaksiyonlarda H₂ seçimli geçirgen membranlar kullanılabilir. Bu membranlar ayrıca steam reforming reaksiyonlarında bulk H₂'in üretiminin artırılmasında, su gazı shift reaksiyonlarında ve doğal gazın syngas (sentez gazına) ve sıvı yakıtlara dönüşmesinde kullanılabilir. CH₄'ün syngas'a seçimli oksidasyonu için de yoğun oksit membranlar geliştirilmektedir. Pd membranların ticari uygulamalarının çeşitli proseslere uygulanmasındaki en büyük engel steam reforming ya da dehidrojenasyon reaksiyonlarındaki karbon oluşumudur. Rafineriler yüksek saflıkta H₂ talep etmektedir ve reaktör fabrikasyon engelleri yeni örneklerle çözülebilecektir ve metal membranların kullanılması üretim problemlerinin çözülmesinde yardımcı olabilecektir. Bu tür uygulamalar için, CMR'lerin ticari kullanımı tekrar gözden geçirilip, bu konudaki çalışmalar incelenmiştir (7).

3.1. RAFİNERİ OLANAKLARI

Tipik bir dünya standartlarındaki petrol rafinerisinde birçok reaksiyondan oluşan karmaşık operasyonlar gerçekleşmektedir (8,9). Bunların birçoğu optimal üretilebilirliği düşünülerek, ısı ve kütle dengeleri yoluyla etkin olarak işletilebilir. Membranların mevcut özellikleri kullanılmalarına olanak vermektedir. Yaklaşık 10 yıl öncesine kadar rafineriler H₂'in net üreticisi durumunda iken günümüzde H₂'in net tüketicisi konumuna gelmişlerdir (10). Rafinerilerin yüksek H₂ ihtiyacı için dünya çapında büyük H₂ işletmeleri kurulmuş ve rafinerilerle bağlantıları sağlanmıştır. H₂, yakıtların desulfurisation (kükürt giderme) işleminde tercih edilebilecek bir metottur. Çevre ihtiyaçları daha da çok H₂'e gereksinimi arttırmaktadır. Yıllar önce, dehidrojenasyon reaksiyonlarında aromatiklerin üretilmesi sırasında H₂'in de üretimi, H₂ gereksinimlerini karşılayabilmekteydi. Gazolinin benzen seviyesinde emisyon kontrolleri benzen gereksinimini düşürmektedir, benzen gazolinde oktan sayısını arttırmakta fakat rafineride düşük H₂ üretimine neden olmaktadır (7).

Rafinerilerde membran katalizi olanaklarını tahmin edebilmek için ölçü dağılımının önemini anlamak gerekmektedir. Rafineri operasyonları ölçü ve saha bakımından oldukça geniştir, birçok ünite operasyonları çok yönlü proses ünitelerinden oluşmaktadır., mevcut operasyonlarda ölçek ve operasyonel integrasyon gerektirmektedir. Birçok potansiyel proseslerin ölçeği bu membran operasyonların bir kısmının kabul edilebilir reaktör hacmi ve yüzeyinde olması gerektiğini düşündürmektedir, sonuç olarak da potansiyel kabul edilebilir kapital fiyatı gerektirmektedir. İlk uygulamalar daha küçük pilot üniteleri (kılavuz üniteler) gerektirmiştir, fakat bazı ölçülebilir (kabul edilebilir) ve mühendislik gereksinimleri ile ölçek kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. Enerji yönetimi, ölçek ve kapital fiyatların tanımlanması Lange et. al. tarafından incelenmiştir (11).

Membran bilimi sık sık H₂'in metal membran ya da mikrogözenekli tabaka ile (küçük H₂ moleküllerini kolayca geçirebilen) seçimli ayrılması konusunda odaklanmaktadır. Membran katalizindeki reaksiyonların güzel bir şekilde ele alınması H₂ üreten reaksiyonlarda olmaktadır, örneğin aklanların dehidrojenasyonu ve oksidehidrojenasyon (sonucuda H₂ suya dönüşmektedir). Rafineri içerisinde birçok farklı proses vardır (Tablo 1.) bunlar H₂'i kullanır ya da üretir bu işlemlerde membran reaktörün kullanımı sağlanabilmektedir. Bu prosesler seçimli hidrojenasyon, hidrokarbonların steam

reformingi, su gazı shift reaksiyonu, doğal gazın syngas ve sıvı yakıtlara dönüşmesi şeklindedir. Bu işlemler J. N. Armor tarafından daha geniş detaylarla incelenmiştir. J. N. Armor 10 yıldan daha kısa bir sürede rafinerilerde membran reaktörlerin kullanımının yaygınlaşacağı kanısındadır. Literatürde Ag membranların rafinerilerde özellikle seçimli oksidasyon reaksiyonlarında kullanımı ve fabrikasyonu ile ilgili az da olsa bilgi vardır (7).

Tablo 1. Rafinerilerde gerçekleştirilecek reaksiyonlar.

| |
|--|
| - Dehidrojenasyon Reaksiyonları |
| - Alkanların basit olefinlere dönüşmesi |
| - Alkanların dehydrocyclisation ile reforming |
| - Oksidehidrojenasyon |
| - H ₂ S, HI, H ₂ O katalitik bozunması |
| - Hidrojenasyon reaksiyonları |
| - Membran reaktörlerle steam reforming |
| - Su gazı shift reaksiyonu |
| - Doğal gazın syngas ve sıvı yakıtlara dönüşmesi |

3.2. RAFİNERİLERDE H₂ ÜRETİMİ

Rafinerilerde H₂ gereksinimi artmaktadır ve bu amaçla Pd kullanılarak H₂'e seçimli geçirgenliğinden faydalanılabilmektedir. Fakat gereksinim duyulanın yüksek basınçtaki H₂ olduğunu düşünenecek olursak, compression (sıkıştırma) fiyatları da kabul edilebilecek durumda değildir. Seçimli geçirgen membranların gelecekte çekici olabileceği düşüncesi de saf gaz üretebilmeleri nedeniyledir. Bununla birlikte, H₂'in taşınabilmesi için süpürme gazı kullanılması gerekiyorsa bu durumda H₂'in saflaştırılması gerektiğini ve sıklıkla kabul edilemeyecek proses fiyatları ile H₂'in saflık derecesinin artmasının sağlanabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak, ürünün membran içinden hareketini sağlamak onun retentate stream (geçirilen akım) ile birlikte sızıntı halinde kaçmasını önlemek için oldukça yüksek kütle transferi gerekmektedir. Dehidrojenasyon reaksiyonları her zaman birtakım karbon yan ürünleri üretmektedir, eğer araştırmalarda gelişmeler sağlanamazsa bu durum böyle devam edebilecektir. Steam reforming reaksiyonlarının yüksek sıcaklıktaki uygulamaları membran katalitik reaktör kullanımı ile birçok önemli teknik ve mühendislik zorluklarının çözülmesi ile birlikte ticari uygulamalarda da kullanımları artabilecektir. Yoğun oksit membranların CH₄'ün seçimli oksidasyonundan syngas üretimine kullanımı da oldukça ilgi çekicidir fakat halen düşündürücü zorluklar mevcuttur. Bütün bu önemli uygulamaların ardında daha az şiddetli sıcaklık ve basınç sınırlandırmaları ile çok yakında mümkün olasılıklar vardır(7).

4.0. MEMBRAN REAKTÖRLERDE FİZİBİLİTE ÇALIŞMALARI

Proton Exchange membrane (PEM) yakıt hücreleri ile çalıştırılan taşıtlar enerji tüketimi ve kirlenme etkilerini azaltmaktadır. MR'lerde işletme kısımları ve performans kısıtlamaları ile ilgili M. P. Harold v.d. tarafından derlenen fizibilite çalışmalarına göre:

- H₂'den maksimum yararlanılması: Membrandan geçirilen ürün ile birlikte kaybedilen ya da yan reaksiyonlarda (H₂O oluşumu gibi) kullanılan H₂ mümkün olduğunca düşük miktarda olmalıdır. Çünkü burada asıl amaç H₂'in geri kazanılmasıdır.
- Permeate (geçirilen) kompozisyonu ve basıncı: PEM yakıt hücresine verilen besleme atmosferik basınçta ya da üzerinde olabilir, 100 °C'nin altında olmalı, 10 ppm CO'den daha az içermelidir ve H₂ bakımından baskın olmalıdır.
- Araç hacmi: Bu aracın sıkıştırılmasının doğrudan ölçümüdür ve minimize edilmelidir.
- Araç üretkenliği: Membrandan geçirilmiş H₂'in araç hacmine göre üretilme hızı, yakıt hücrelerinde ihtiyaçları sağlamak üzere H₂'den maksimum yararlanılmasını sağlayacak kısıtlar altında maksimize edilmelidir.
- Pd kullanım miktarı: Pd oldukça pahalı bir madde olduğu için, Pd miktarı hazırlanan membranın ekonomik olması açısından minimize edilmelidir.
- Enerji yeterliliği: Endotermik reaksiyonları gerçekleştirebilmek için enerjiyi sağlayabilecek yeterlilikte olmalıdır (12).

Yakıt hücreleri ile çalışan taşıtlarda MR kullanılmasını sağlayan birçok faktör vardır. Özellikle yüksek saflıkta H₂ üretimine geniş basınç ve yük aralığında çalışarak yoğun metal membranlarla ulaşılabilmektedir. Ayrıca sıkıştırılmış ve düşük ağırlığa sahip olan reaktör termal kütleyi düşürmekte ve turn down ratio (geri dönme oranını) artırmaktadır.

Yakıt hücresine girişte safsızlıkların olmamasını sağlayan yoğun membranlar düşük spesifik ağırlıkta ve yüksek yeterlilikte maksimum güç sağlamaktadırlar. Toplam yeterlilik endotermik reforming reaksiyonunda H₂ kapsayan çıkış gazının katalitik ateşlemesinden elde edilen ısının kullanılması ile artırılabilir (13).

5.0. SONUÇLAR

Daha önce sabit yataklı reaktörde yapılan MCH dehidrojenasyonu reaksiyonu deneylerinin MR'de gerçekleştirilmesi amacıyla, bu ve benzeri konularda yapılan çalışmalar incelenmiş ve konuyla ilgili bilgiler derlenmiştir. Yapılması düşünülen MR deneyleri için ön çalışma yapılmıştır. Dehidrojenasyon reaksiyonları endotermik ve ürün H₂ nedeniyle güçlü denge limitlidir, bu nedenle oldukça yüksek işletme sıcaklıkları gerektirmektedir. Uygun membran içerisinden H₂'in membran yoluyla ayrılması, H₂'in taşımacılıkta, yakıt hücrelerinde enerji depolanması sisteminde kullanılmasını sağlayacaktır (14).

MR'ler uzun yıllardır proses endüstrilerinde biyokimyasal dönüşmelere etki etmek üzere kullanılmıştır. Her ne şekilde kullanılırsa, nispeten son zamanlarda reaktörler seçimli yüksek sıcaklık membranlarla birlikte kullanılarak, katalitik proses uygulamaları için geliştirilmişlerdir. Bir prosesin reaksiyon ve ayırma adımlarını bir üniteye birleştiren katalitik MR'lerin istenilen performansa ulaşması da oldukça kolaylaşmaktadır. Eğer, örneğin denge limitli reaksiyondaki ürünlerden birisi ayrılıp uzaklaştırılırsa, bu proseste reaktan dönüşmesi artar. Böyle bir işleme katalitik dehidrojenasyon reaksiyonlarında rastlanmaktadır, seçimli H₂ geçirgen membran kullanımı ile ürün H₂'in ayrılması geri kalan ürünün veriminin artmasını sağlamaktadır. Alternatif olarak, aynı ürün verimine daha düşük işletme sıcaklıklarında ulaşılabilecektir. Bu ise bir çok hidrokarbon proses reaksiyonlarında oldukça önemlidir, daha düşük işletme sıcaklıklarında kok oluşumu minimize edilmekte ve katalizör

aktivitesi uzamaktadır. MR kullanılarak yapılan katalitik dehidrojenasyon reaksiyonları ile ilgili bir çok çalışmalar yapılmasına rağmen, ticarileşmede ilerlemeden önce daha ileri araştırmalar yapılmasını gerektiren bir çok belirsiz alanlar vardır. Bunlar, membran rejenerasyon stratejileri, verilen membran yüzey alanına göre geçirgenlik hızı ve reaksiyon hızının dengelenmesi, kütle transferi sınırlandırmalarından kaçınmak, membranın besleme ve geçirilen kısımlarındaki optimum basınçların seçimi ve en ekonomik yöntemle geçirilen H₂ yönetimi. Son üç objektife ulaşmak için, genellikle bir vakum ya da süpürme gazı geçirilen kısımda uygulanabilmektedir (5).

Yakıt hücrelerinde kullanılan MR'ler ile çalışan taşıtların geleceği, membranları geçirdikleri ürünün saflığı kadar uygun fiyat ve tüm fazlarda uygun kararlılıkta yüksek akıya sahip olmalarına bağlıdır. Ayrıca, yüksek membran geçirgenliği sistem basıncında ve tüm sistemdeki parazitik kayıplarda düşme sağlamaktadır. Yapılan deneyler verim ve geri kazanım bakımından MR kullanılmasının gerçek avantajlarını göstermektedir. Hassas sıcaklık ve basınç kontrol sistemleri olmaksızın geniş bir aralıkta güvenilir operasyonlar gerçekleştirilmektedir. MR'lerin ağırlık ve yer bakımından tasarruf sağlaması özellikle yakıt hücresi ile çalışan taşıt uygulamalarında önem kazanmasını sağlamaktadır(13).

MR'lerle ilgili araştırmaları yakıt hücrelerinde kullanılacak H₂'in üretilmesini geliştirmeye yardımcı olabilecek kapasitededir. Malzeme, katalizör ve kimya mühendisliğinin birleşiminden oluşan MR'lerle ilgili araştırmalara bağlı olarak bu gelişmeler elde edilmektedir. Bazı ümit verici katalizör ve membran malzemeleri mevcuttur. Bazılarının ise halen MR'lerde termokimyasal rezistans ve yapısal kararlılık bakımından kullanımı ve kullanım süreleri açısından araştırmaları devam etmektedir. Sonuçlar, sentez ve şekillendirme metotlarının bu maddelerin performans ve kararlılıkları üzerinde güçlü etkileri olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yeni katalizör ve membranlar üzerine oldukça aktif devam eden çalışmalar sonucunda R&D çabaları yeni bir yapı oluşumu (tipik olarak nanostructures) ve mevcut malzemelerin şekillendirme metotları bu teknolojilere oldukça faydalı olacaktır (4).

6.0. KAYNAKLAR

1. Julbe, A.; Farrusseng, D.; Guizard, C.; "Porous ceramic membranes for catalytic reactors- overview and new ideas", Journal of Membrane Science, Vol. 181, pp. 3-20, 2001.
2. She, Y.; Han, J.; Ma, Y. H., "Palladium membrane reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", Catalysis Today, Vol. 67, pp. 43-53, 2001.
3. Saracco, G.; Neomagus, H. W. J. P.; Versteeg, G. F.; Swaaij, W. P. M. Van, "High-temperature membrane reactors: potential and problems", Chemical Engineering Science, Vol. 54, pp. 1997-2017, 1999.
4. Anne Julbe, Christian Guizard, "Role of Membranes and membrane reactors in the hydrogen supply of fuel cells", Ann. Chim. Sci. Mat., 2001, 26 (4), pp. 79-92
5. E. Gobina, R. Hughes, "Reaction assisted hydrogen transport during catalytic dehydrogenation in a membrane reactor", Applied catalysis A: General, 137, 1996, 119-127.
6. X. W. Qi, Y. S. Lin, Electrical conducting terbium-doped strontium cerate membranes, solid State Ionics, 120 (1-4) (1998) 85-93.

7. J. N. Armor, "Applications of Catalytic Inorganic Membrane Reactors to Refinery Products", *J. Membr. Sci.*, 147, (1998) 217-233.
8. R. Shreve, J. Brink, Jr., *Chemical Process Industries*, 4th ed., Mc Graw-Hill, New York, 1977.
9. W. Lefler, *Petroleum Refining for the Non-Technical Person*, 2nd ed., Penn Well Boks, Tulsa, OK, 1975.)
10. P. R. Courty, A. Chauvel, "Catalysis, the turntable for a clean future", *Catal. Today*, 29, (1996), 3-15.
11. J. P. Lange, K. De Jong, J. Ansoorge, P. Tijm, *Stud. Surf. Sci.Catal.* 107 (1997) 81.)
12. Michael P. Harold, Balumarali Nair, Gregor Kalios, "Hydrogen generation in a Pd membrane fuel processor: assessment of methanol-based reaction systems", *Chem. Eng. Sci.*, 58, (2003) 2551-2571.
13. Ing. Steffen Wieland, Ing. Thomas Melin, Ing. A. Lamm, "Membrane reactors for hydrogen production", *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 1571-1576.
14. Ali, Jawad K.; Newson, E. J.; Rippin, D. W. T., "Exceeding equilibrium conversion with a catalytic membrane reactor for the dehydrogenation of methylcyclohexane", *Chemical Engineering Science*, Vol 49, No.13, pp. 2129-2134, 1994.