

Hidrogén kinyerés biológiai eredetű gázelegekből membránok segítségével

*Hydrogen recovery from biological gaseous mixtures by
membranes*

**Bakonyi Péter, Nemestóthy Nándor, Bélafiné
Bakó Katalin**

*Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet
Pannon Egyetem, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.*

Summary

Biohydrogen is an emerging energy carrier and expected to play an important role in the future sustainable economy. It can be produced by several ways and is formed in a gaseous mixture containing H₂, CO₂ and trace gases such as H₂S and water vapor. However, end-utilization technology e.g. fuel cells usually demands purified hydrogen gas. Therefore, gas upgrading applications e.g. by membranes are of high importance. In this paper, the main factors determining the efficiency of biohydrogen enrichment using membrane gas separation are described.

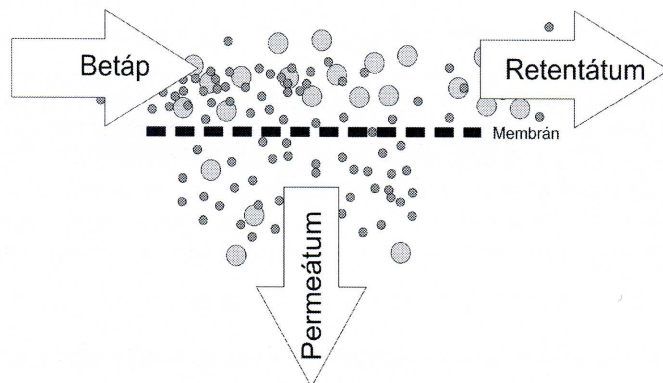
A hidrogénre ma már a világ számos helyén egy olyan alternatívaként tekintenek, mely képes lehet csökkenteni a tradicionális fosszilis energiahordozóktól való függőségünket. Ahhoz azonban, hogy a hidrogén egy fenntarthatóságot segítő energiahordozó lehessen, szükséges annak környezetbarát módszerekkel történő előállítása. Ennek lehetősége a hidrogén biológiai módszerekkel, speciális mikroorganizmusok segítségével való generálása, melyet biohidrogénnek nevezünk. Fontos hangsúlyozni, hogy a biohidrogén nem önmagában, tisztán keletkezik, hanem egy összetett biogázelegy energetikai szempontból értékes komponense. Az említett gázelegek – amennyiben úgynevezett sötét fermentációval állítjuk elő – jellemzően hidrogént (~30-60 vol.%), szén-dioxidot (~70-40 vol.%), valamint alacsony koncentrációban (~1-2 vol.%) egyéb nyomgázokat (pl. H₂S) tartalmaznak, s jellemzően vízgőzzel telítettek.

Látható tehát, hogy a biohidrogén tisztasága igen változatos képet mutathat, s ez jelentősen befolyásolja annak felhasználhatóságát, hiszen a hidrogénnel szemben a hasznosító, felhasználó területtől függően különböző tisztasági követelmények támaszthatók (pl. üzemanyagcella). Ezen okokból, habár a biohidrogén előállítási folyamata (upstream) s annak hatékonyságnövelése is egy fontos szempont, a gáztisztítási lehetőségekre (downstream) is hangsúlyt kell fektetni.

A hidrogén tisztítására, koncentrálására legelterjedtebb szeparációs eljárások a nyomásváltásos adszorpció (PSA), aminos abszorpció, a kriogén desztilláció, s manapság igen divatos a membrános gáz szeparáció alkalmazása.

A membrános eljárások megfelelő, energiahatékony alternatívát kínálnak a hidrogén tisztítására, s más területeken (pl. földgázok minőségjavítása) is igazolták már létjogosultságukat. A gáz szeparáció az egyik legdinamikusabban fejlődő ágazat a

membrános technológiákon belül, hiszen az egyre attraktívabb membránok kifejlesztésével javul a gázok elválasztásának hatásfoka (szelektivitás) és növekszik a gázok fluxusa, amelyek a membrános műveletek két legfőbb jellemző paraméterei [1]. Ez eddigieken túl, a membrános gáz szeparáció biohidrogén tisztításra való alkalmazásának előnye, hogy potenciálisan integrálhatók egyéb műveletekkel, így pl. jól csatolhatók bioreaktorhoz, mert üzemeltetési paramétereik (nyomás, hőmérséklet) – amennyiben polimer alapú membránokat választunk – a biológiai rendszerekben alkalmazott értékekkel azonos nagyságrendben találhatók (20-60 °C, <5 bar nyomás).



1. ábra. A membrán szeparáció folyamat

A hidrogén szeparációs célokat szolgáló membránok lehetnek szervesetlen és szerves anyagúak egyaránt. A szervesetlen membránok között megtalálhatók a fém (pl. palládium) [2, 3], stb. membránok, melyek alapjában véve nagy szeparációs hatékonysággal és kémiai ellenállással rendelkeznek, azonban törékenyek, valamint előállításuk nehézkes és drága.

Ezzel szemben a polimer alapú membránok előnye, hogy előállításuk gazdaságosabb, kezelhetőségük egyszerűbb, s élettartamuk – a körülmények függvényében – jónak tekinthető, vagyis következésképpen elmondható, hogy a membránok körében hidrogén szeparációt pórusmentes, polimer membránok segítségével célszerű megvalósítani.

A bioH₂ szeparációs célra szolgáló polimer membránok lehetnek hidrogénre vagy széndioxidra szelektívek attól függően, hogy melyik gáz dúsul a permeátum oldalon, így az első esetben a hidrogénben dúsabb permeátumot, míg a másodikban hidrogénben töményebb koncentrátumot (v. retentátumot) kapunk [1,4].

A H₂ szelektív membránok között jellemzően a merev szerkezettel jellemezhető „üvegszerű” polimereket találjuk, melyek képviselői pl. a poliimid, poliéterimid, poliéterszulfon, poliéterketon jellegű anyagok.

A CO₂ szelektív membránok esetén a polimerek rugalmasabb szerkezettel rendelkeznek. Ide tartoznak többek között a poliéter, poli(dimetil-sziloxán), poli(etilén-oxid) tartalmú (ko)polimerek, poli(propilén-oxid), poli(amid-6-b-etilén-oxid) vagy másnéven Pebax[®], poli(etilén-oxid)/poli(etilén-glikol), stb. anyagok.

Ahogy a már említett hidrogén tartalmú gázelegy összetételét tekintjük, a szén-dioxidtól való elválasztása a legfontosabb feladat, azonban szintén fontos a vízgőz és kén-hidrogén eltávolítása.

A CO_2 -tól való elválasztást nehezíti, hogy magas nyomások alkalmazásakor (ennek értéke membránanyag függő, de jellemzően 5 bar felett) ún. plaszticizációs hatás léphet fel, melynek során a membrán modulon keresztüli gázfluxus megnő, azonban a szelektivitás lecsökken. Továbbá, a biohidrogén magas nyomáson történő elválasztása – mivel biológiai rendszerben, atmoszférához közeli nyomáson keletkezik – a megnövekedő kompressziós igény miatt energetikai szempontból kedvezőtlen.

A kén-hidrogén eltávolítás szintén szükségszerű, hiszen az korrozív tulajdonságú, s az üzemanyagcellákban található katalizátorra nézve mérgező hatást fejthet ki. Habár a H_2S tartalom csökkentése egy fontos kérdés, membránok segítségével történő eltávolításának irodalma meglehetősen korlátozott. A membránon keresztüli migrációs tulajdonságait jellemzően hidrogént nem tartalmazó gázelegyekkel, úgymint földgáz illetve biogáz tanulmányozták, ezért ennek kutatása jövőbeli kutatások célpontja lehet. Továbbá, mint említésre került, a biohidrogén vízgőz tartalma is egy fontos szempont, hiszen az csökkenti pl. a gáz fűtőértékét. A kén-hidrogénhez hasonlóan, a vízgőz hidrogén szeparációt befolyásoló tulajdonságát vizsgáló szakirodalom sem teljesen kiforrott, limitált azon tanulmányok száma, ahol nem csupán száraz (jellemzően biner H_2/CO_2) gázelegyeket vizsgáltak volna [4,5].

Az eddigieket összefoglalva, a biohidrogén koncentráálásának egyik kulcskérdése a gázösszetétel. Emellett azonban még további faktorok azonosíthatók, melyek a szeparációs folyamat hatékonyságát befolyásolják. Általában véve elmondható, hogy ebben a relációban egy membrános művelet teljesítőképességét három fő tényező határozza meg: 1, membrán anyagának megválasztása; 2, membrán modul kialakítása; 3, a membrán üzemeltetése.

A membrán anyagának megválasztásával, s megfelelően tervezett modulba történő beépítésével jelentősen befolyásolható a hidrogén elválasztás hatékonysága mind az elérhető permeabilitások, mind a szelektivitások tekintetében. Ezen túlmenően azonban a műveleti paraméterek, úgymint hőmérséklet, nyomásviszonyok, kitermelés (retentát/permeátum áram és a betáp gázáram egymáshoz viszonyított aránya, amely megmutatja, hogy a betáplált gázáram hányad része nyerhető ki terméként) nagymértékben képes a szeparáció hatékonyságának befolyásolására [6-10].

Mindezen paraméterek figyelembevételével célunk gáz szeparációs membránok tesztelése tiszta- és kevert gázok kísérletekben, mellyel a modulok valós hidrogénkoncentráló képessége értékelhető.

Köszönetnyilvánítás

Bakonyi Péter köszönetet mond a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást

biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program” című kiemelt projektnek, mely az Európai Unió és Magyarország támogatásával, s az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Nemestóthy Nándor köszöni a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Ösztöndíj támogatását.

Referenciák

- [1] Robeson LM. The upper bound revisited. *J Membr Sci* 2008;320:390-400
- [2] Shao L, Low BT, Chung TS, Greenberg AR. Polymeric membranes for the hydrogen economy: contemporary approaches and prospects for the future. *J Membr Sci* 2009;327:18-31
- [3] Yun S, Oyama ST. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review. *J Membr Sci* 2011;375:28-45
- [4] Bakonyi P, Nemestóthy N, Bélafi-Bakó K, 2013. Biohydrogen purification by membranes: An overview on the operational conditions affecting the performance of non-porous, polymeric and ionic liquid based gas separation membranes. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38: 9673-87
- [5] Wang H, Paul DR, Chung TS. Surface modification of polyimide membranes by diethylenetriamine (DETA) vapor for H₂ purification and moisture effect on gas permeation. *J Membr Sci* 2013;430:223-33
- [6] Car A, Stropnik C, Yave W, Peinemann KV. Pebax®/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ separation: performance with mixed gases. *Sep Purif Technol* 2008;62:110-7
- [7] David OC, Gorri D, Urtiaga A, Ortiz I. Mixed gas separation study for hydrogen recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane. *J Membr Sci* 2011;378:359-68
- [8] Lin H, Freeman BD. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide). *J Membr Sci* 2004;239:105-17
- [9] Reijerkerk SR, KnoefMH, Nijmeijer K, Wessling M. Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): combining their advantages into efficient CO₂ gas separation membranes. *J Membr Sci* 2010;352:126-35
- [10] Reijerkerk SR, Nijmeijer K, Ribeiro CP, Freeman BD, Wessling. On the effects of plasticization in CO₂/light gas separation using polymeric solubility selective membranes. *J Membr Sci* 2011;367:33-44