



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Misure di sperimentali di permeabilità per processi di rimozione
della CO₂ mediante tecnologie a membrane polimeriche

*V. Calabrò, A. Iulianelli, S. Liguori, A. Basile, A. Gugliuzza,
A.Saraceno, S. Curcio*

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Dipartimento di MODELLISTICA
PER L'INGEGNERIA



Report RdS/2011/310

MISURE DI SPERIMENTALI DI PERMEABILITÀ PER PROCESSI DI RIMOZIONE DELLA CO₂
MEDIANTE TECNOLOGIE A MEMBRANE POLIMERICHE

V. Calabrò, A. Iulianelli, S. Liguori, A. Basile, A. Gugliuzza A. Saraceno, S. Curcio
(Dipartimento di Modellistica per l'Ingegneria, Università della Calabria)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

Introduzione

Uno degli obiettivi della ricerca è stato valutare le potenzialità di membrane polimeriche nanocomposite in processi di separazione di CO₂ e CH₄. Particolare attenzione è stata rivolta allo sviluppo di film polimerici densi isotropici partendo da miscele di un copolimero elastomerico con particolare affinità per la CO₂ e nanofiller organici ed inorganici in grado di influenzare il trasporto tanto da un punto di vista termodinamico quanto cinetico.

Target della ricerca è stata l'individuazione dei materiali più idonei a:

1. ottenere film nanostrutturati funzionali in cui integrazione e compatibilizzazione di materiali appartenenti a classi chimiche differenti potessero essere diretti e controllati attraverso interazioni intermolecolari di tipo *host-guest* (Figure 1a).
2. diversificare la selettività della matrice polimerica nanocomposita verso un singolo gas permeante privilegiando come fattore discriminante l'assorbimento della singola specie gassosa all'interno della matrice polimerica, senza però trascurare eventuali effetti sulla componente diffusiva del trasporto (Figure 1b).

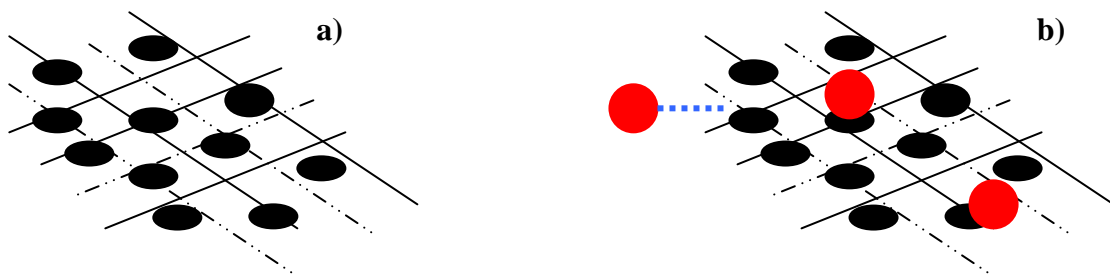


Figure 1. Rappresentazione schematica di nanofiller distribuiti in network polimerici (a) e specifico assorbimento di una molecola permeante in una matrice chimicamente modificata (b)

Sintesi e caratterizzazione di membrane polimeriche nanocomposite

I nanofiller sono stati dispersi in soluzione polimerica fino ad ottenere una miscela colloidale stabile. Le miscele sono state trasferite successivamente in capsule di vetro Petri all'interno di una camera climatica pre-equilibrata (T=20°C e RH~50%) e membrane dense ed isotropiche con diametro utile di circa 6 cm e spessori variabili tra 40 e 70 µm sono state preparate per evaporazione controllata del solvente mediante 'dry casting process'(Figura 2)

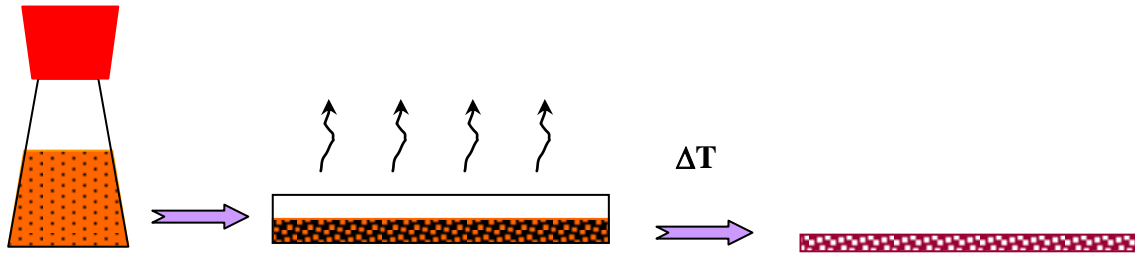


Figura 2. Rappresentazione schematica di un processo ‘dry-casting’ per la preparazione di membrane dense

Tutte le membrane, prima di essere testate in celle di permeazione, sono state sottoposte ad una serie di cicli termici in tempi diversi e sotto vuoto al fine di rimuovere eventuali tracce di solvente. Immagini digitali confermano l’omogeneità ed uniformità delle diverse membrane che assumono una colorazione diversa in funzione del nanofiller inglobato nella matrice polimerica (Figure 3)

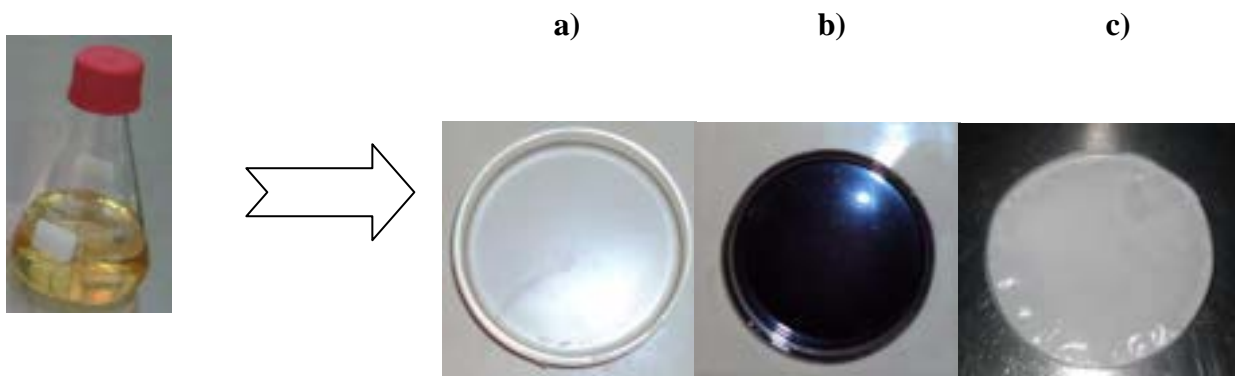


Figure 3. Membrane nanocomposite caricate con differenti nanofiller organici (a, NS10200511) ed inorganici (b, AP210611; c, TP0230611)

Indicazioni morfologico-strutturali circa la distribuzione delle nanoparticelle in matrice sono state fornite da immagini SEM acquisiti con un Quanta-FEI. Le nanoparticelle appaiono su scala microscopica uniformemente distribuite, mentre su nanoscala piccoli aggregati possono essere apprezzati (Figure 4).

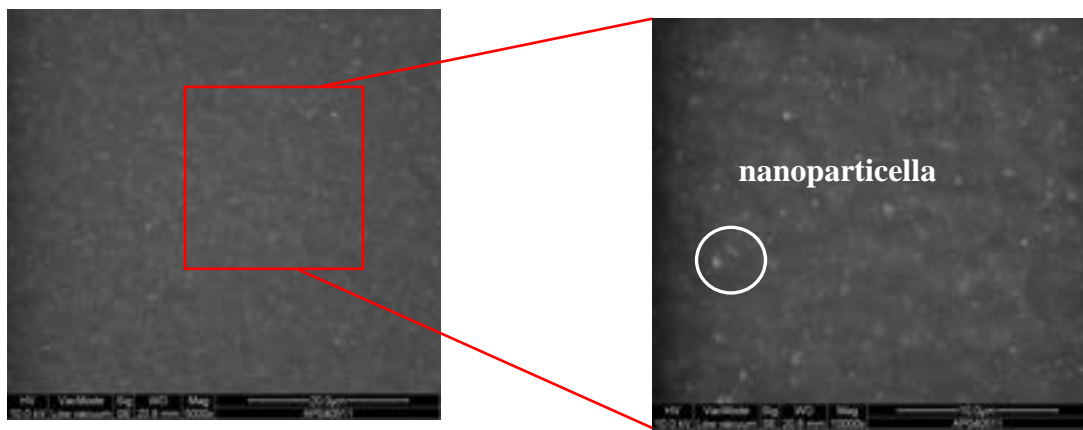


Figura 4. Immagine SEM acquisita sulla superficie attiva di una membrana nanocomposita ibrida AP210611

In questo caso sembrerebbe che il polimero svolga il ruolo di scaffold offrendo al nanofiller una distribuzione spaziale idonea a garantire dispersione uniforme della componente inorganica.

Test di permeazione a gas puri

Di seguito, sono proposti i risultati della campagna sperimentale volta a definire l'uso di membrane polimeriche per la separazione della CO₂ da correnti di bio-gas. In particolare, si è progettato un sistema atto allo svolgimento di prove di permeazione a gas puri e miscele di interesse, basato sull'uso di una celletta in acciaio adeguatamente adattata in modo da ospitare membrane polimeriche.

1. Impianto sperimentale e definizioni

Le condizioni sperimentali utilizzate per l'esecuzione dei test sono le seguenti:

$$T = 25 - 30 \text{ } ^\circ\text{C}$$

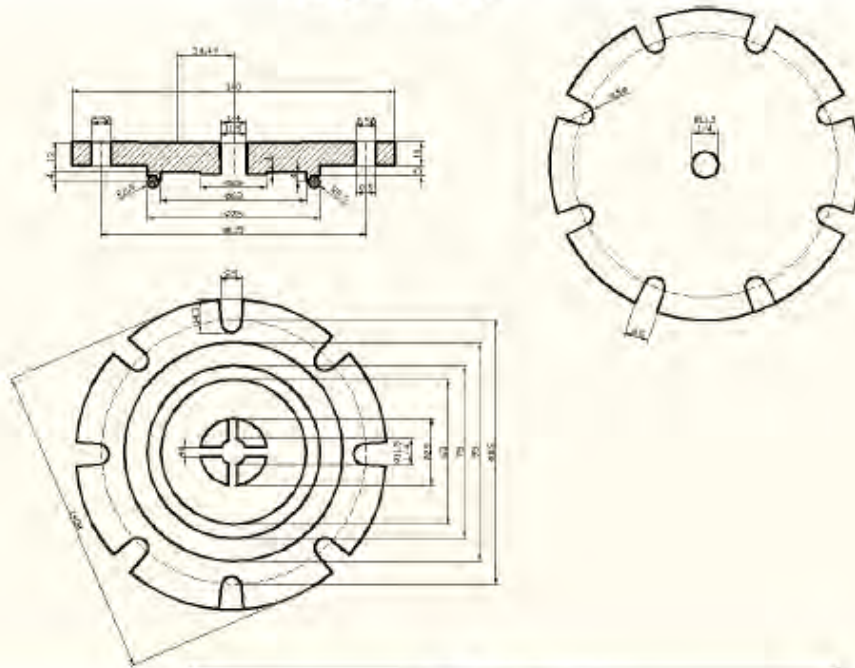
$$\Delta P = 100 - 600 \text{ kPa}$$

Gas puri utilizzati = CO₂, N₂, CH₄

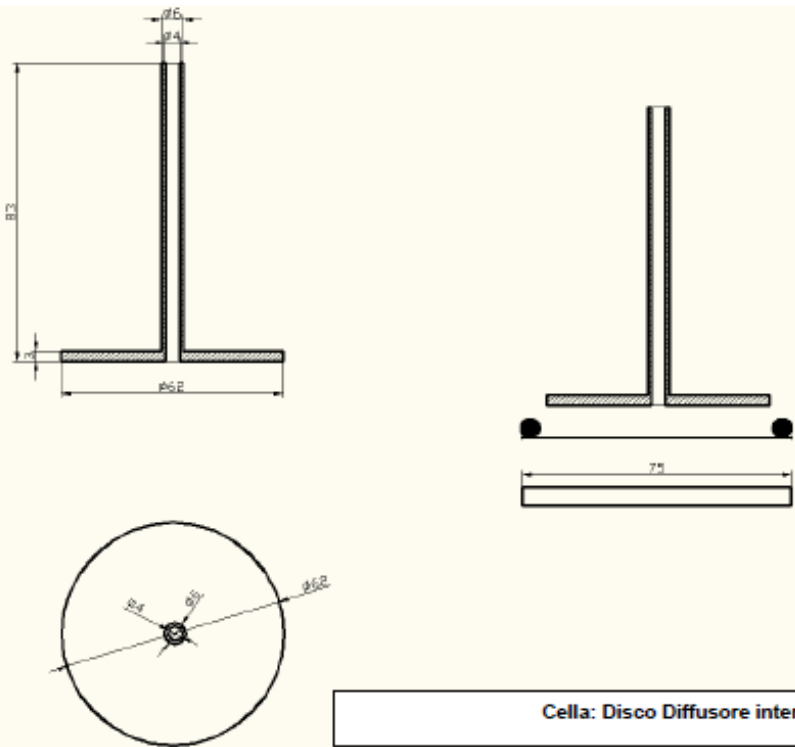
Miscele di gas utilizzate = CO₂/CH₄ in rapporto molare 50/50, 40/60, 30/70.

L'impianto sperimentale utilizzato durante lo svolgimento della campagna sperimentale è costituito da una cella in acciaio AISI 316L atta ad ospitare membrane polimeriche di tipo piano, progettata e realizzata secondo le specifiche di cui agli schemi di Figura 5.

Allegato Tecnico



Cella: Parte Superiore



Cella: Disco Diffusore interno

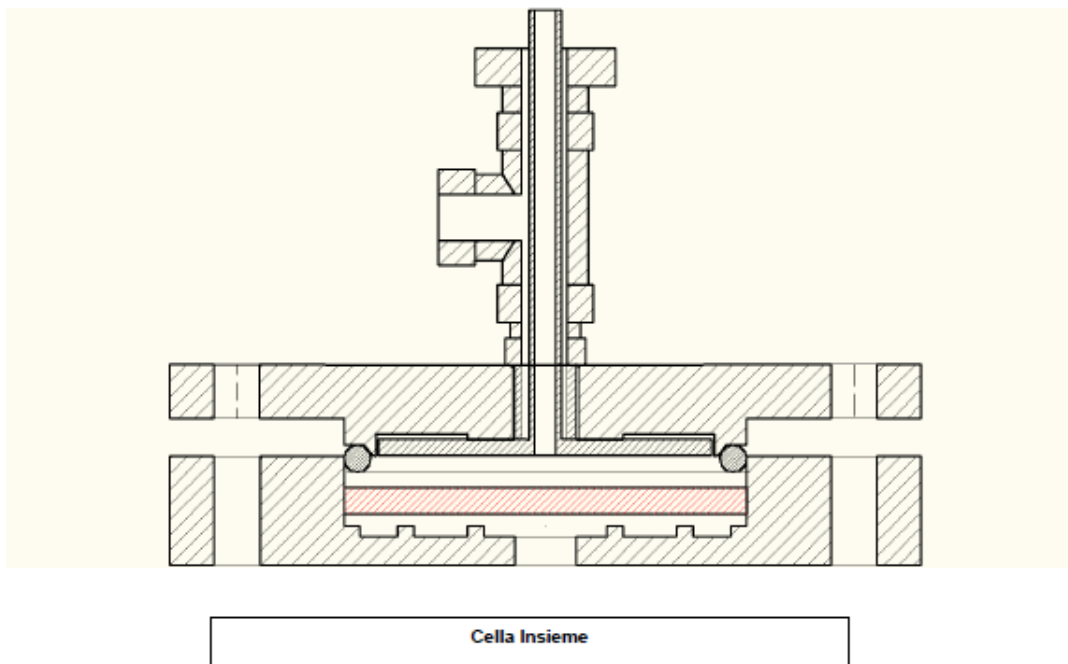
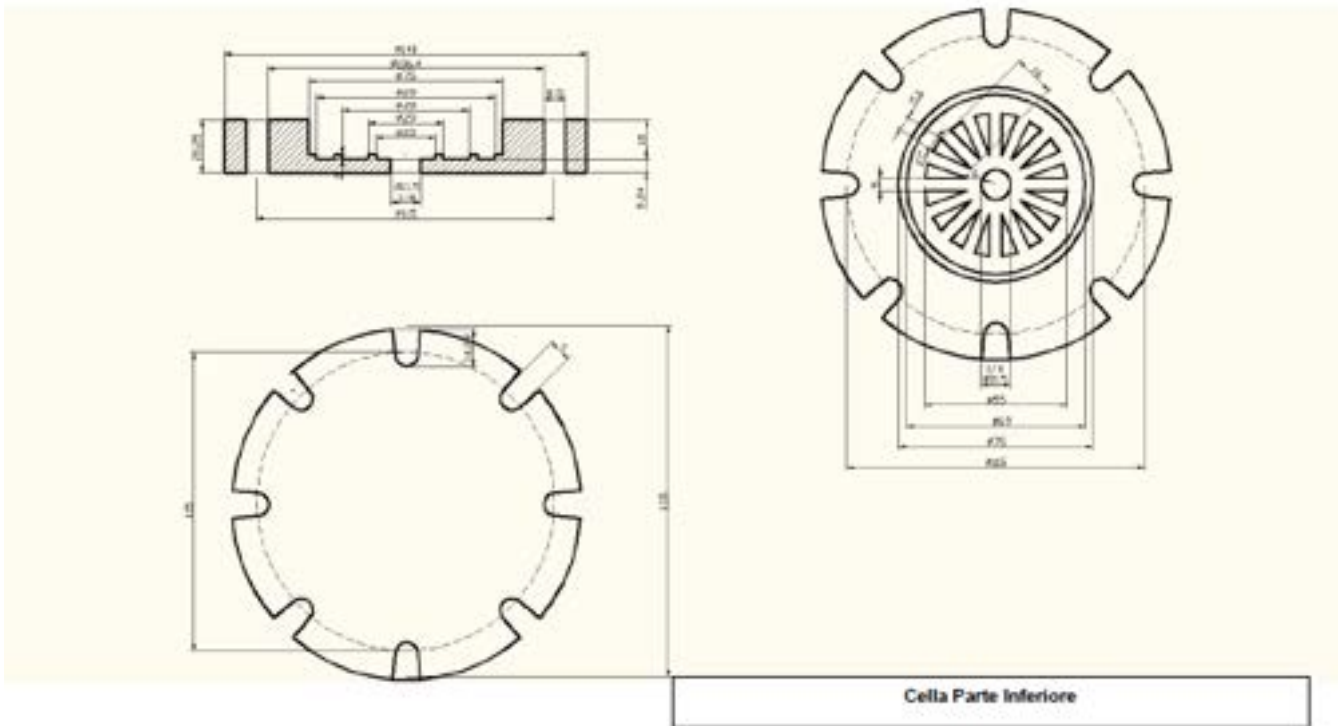


Figura 5. Schemi progettuali della cella in acciaio inox AISI 316L per misure di permeabilità a gas puri e miscele di interesse mediante l'uso di membrane polimeriche.

La membrana P23611 formata dal solo polimero gommoso presenta tradizionalmente una maggiore affinità alla CO₂ (Figura 5a), sebbene i fattori di separazione ideali per la coppia di gas CO₂/CH₄ siano piuttosto bassi, soprattutto quando si opera in un range di pressione di 450-600 kPa (Figura 5b). Un incremento, pur lieve, in selettività tra 4 e 5 si apprezza per valori di pressione maggiori di 600 kPa ascrivibile ad un decremento più marcato della permeabilità al Metano (Figura 6 a,b).

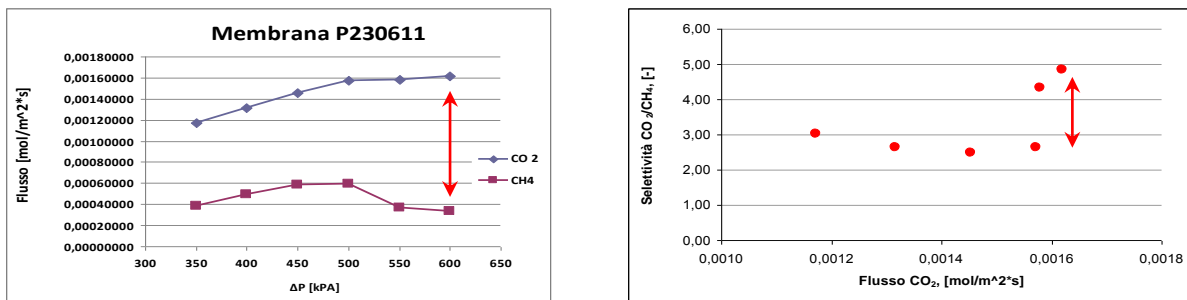
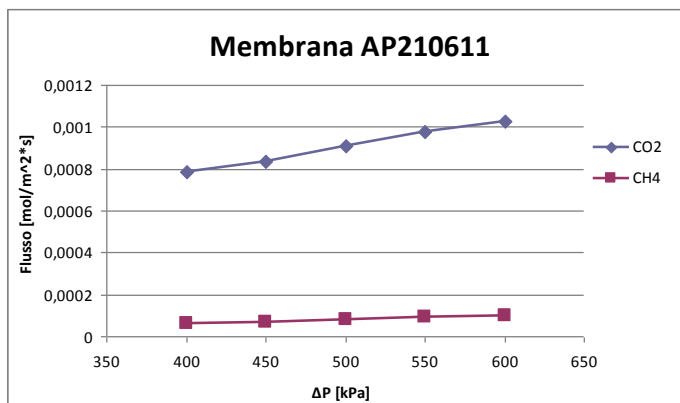
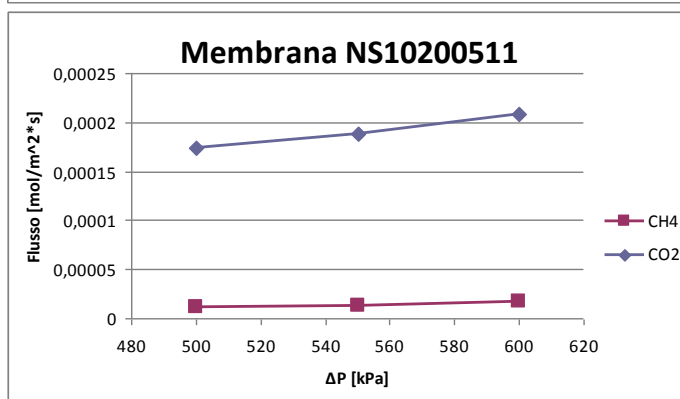


Figura 6. Flusso transmembrana di CO₂ e CH₄ (a) e selettività di CO₂/CH₄ misurati per membrane di polimero puro 230611 (T=25°C; P=400-700 kPa)



ΔP kPa	$\alpha(CO_2/CH_4)$ [-]
400	12,5
450	11,8
500	11,0
550	10,8
600	10,1



ΔP kPa	$\alpha(CO_2/CH_4)$ [-]
500	15,19
550	15,10
600	12,17

Figure 7. Flussi transmembrana e selettività ideali stimati per membrane nanocomposite contenenti nanofiller inorganici (a) e nanofiller organici ad alto peso molecolare (b) a pressioni transmembrana crescenti

Particolarmente significativo appare l'incremento di selettività CO₂/CH₄ quando detto polimero è caricato con nanofiller inorganici (AP210611) ed organici (NS10200511) ad alto peso molecolare (Figura 7). A pressioni di 600 kPa la selettività ideale per la coppia CO₂/CH₄ passa da 2,5 per

membrane di polimero puro P230611 a 11 per membrane nanocomposite AP210611 e 15,10 per membrane NS10200511, rispettivamente. In questo caso, la differenza tra i flussi transmembrana a più alta pressione (700kPa) diventa più piccola per effetto di un più marcato incremento della permeabilità del metano rispetto alla anidride carbonica, determinando un lieve decremento nella selettività. I dati di selettività stimati per le due membrane nanocomposite sono comparabili a quelli stimati per membrane di poliimmide (BPDA-ODA: $\alpha_{CO_2/CH_4}=10,4$ e BDA-ODA: $\alpha_{CO_2/CH_4}=11,7$) a 25°C 0,25 mPa¹ e di poli(2,6-difenil-1,4-fenilene ossido) bromurato (BPPOdp) caricato con silice ($\alpha_{CO_2/CH_4}=15.6$ per membrane di BPPOdp pure e $\alpha_{CO_2/CH_4}=14,3$ per membrane nanocomposite di BPPOdp con 9wt% di silice)², sebbene in questo caso a parità di selettività si ottenga una più elevata permeabilità alla CO₂ in presenza di silice, e di gran lunga superiori a quelli misurati attraverso membrane di acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) contenenti carbone attivo ($\alpha_{CO_2/CH_4}=3,35$ per AC1(C10%) e $\alpha_{CO_2/CH_4}=1,57$ per AC2(C24-40%))³. In questo caso appare rilevante l'influenza del nanofiller sulla permselettività del polimero nativo, tradizionalmente molto affine alla CO₂. Un aumento del fattore di separazione CO₂/CH₄ di 300-500 volte, a cui però corrisponde un decremento simultaneo della permeanza (Figura 8), può essere apprezzato:

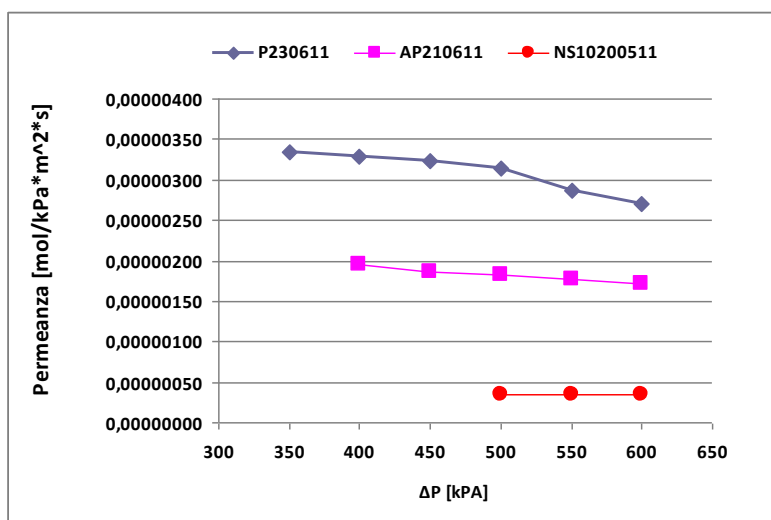


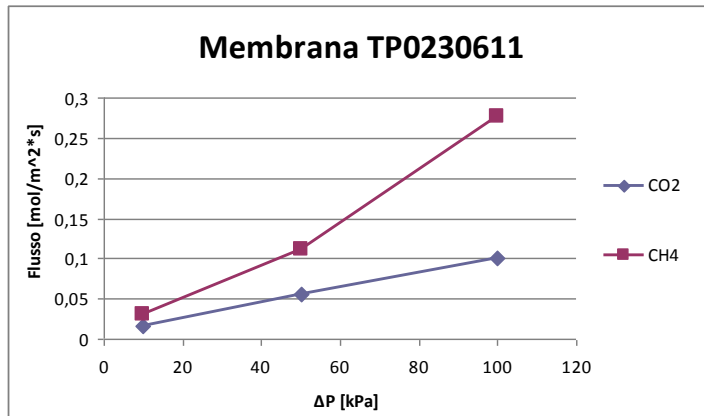
Figura 8. Permeanza della CO₂ al variare del nanofiller incorporato nella matrice polimerica a pressioni transmembrana crescenti

Un'inversione nella selettività α con valori intorno a 2 si osserva per membrane TP0230611 caricate con nanofiller inorganici capaci di interagire selettivamente con CO₂ (Figura 9).

¹ J. Zhang, J. Lu, W. Liu, Q. Xue, *Thin Solid Films* **340** (1999) 106

² H. Cong, X. Hu, M. Radosz, Y. Shen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 2567

³ M. M. Ansona, J. Marchese, E. Garis, N. Ochoa, C. Pagliero, *J. Membr. Sci.* **243** (2004) 19



ΔP kPa	$\alpha(CH_4/CO_2)$ [-]
10	2,04
50	1,98
100	2,75

Figura 9. Inversione dei flussi di metano ad anidride carbonica misurati a pressioni transmembrana crescenti attraverso membrane nanocomposite contenenti nanofiller inorganici

In questo caso si passa da un polimero lievemente permselectivo all'anidride carbonica ad un polimero lievemente permselectivo al metano ($CO_2/CH_4 \rightarrow CH_4/CO_2$). Sebbene in questo caso il fattore di separazione ideale non sia elevato, va sottolineata comunque la capacità del nanofiller di invertire il trasferimento di massa attraverso la membrana secondo meccanismi che potranno essere meglio compresi alla luce di ben definite correlazioni struttura-trasporto.

Test di permeazione di anidride carbonica e metano in miscela

Test di permeazione con miscele di anidride carbonica e metano a concentrazione crescente di metano sono stati implementati al fine di valutare e comparare le permselectività del polimero puro con quella di una delle membrane nanocomposite con valori di selettività ideale e permeanza più interessanti secondo l'equazione 1. Le misure di permeazione (25°C e ΔP di 600 kPa) sono state condotte in presenza di 'stream' contenenti miscele di anidride carbonica e metano nei seguenti rapporti: 50/50; 40/60; 70/30.

$$\alpha = (Q_{CO_2}/Q_{CH_4})_p / (Q_{CO_2}/Q_{CH_4})_r$$

eq. 1

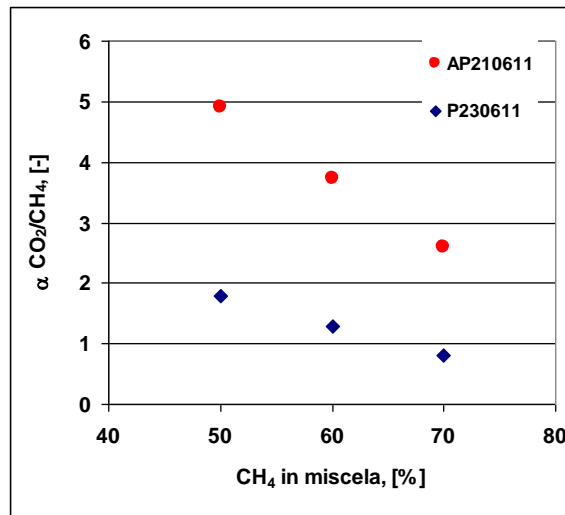


Figura 10. Variazione della selettività al variare della concentrazione di metano in miscela misurata per membrane di polimero puro P230611 e caricato con nanofiller inorganico AP210611

In entrambi i casi, all'aumentare della concentrazione di metano si osserva un decremento del fattore di separazione rispetto a quello ideale del 50-70% circa per la membrana nanocomposita AP210611 e del 60-80% circa per il polimero puro P230611, Figura 10. Mentre il polimero puro perde completamente selettività all'aumentare della concentrazione di metano in miscela, la membrana nanocomposita continua a mostrare un certa azione discriminante tra anidride carbonica e metano. Un incremento nel fattore di separazione potrebbe essere ottenuto attraverso una mirata funzionalizzazione del nanofiller.

Conclusioni

Sulla base dei risultati discussi si evince come la presenza di nanofiller inorganici ed organici possono ottimizzare in modo rilevante ed, in taluni casi, addirittura invertire le proprietà di trasporto in termini di selettività di un copolimero gommoso. Sebbene nella separazione della coppia di gas CO₂/CH₄ si prediligano matrici vetrose come MATRIMID, nel presente lavoro di ricerca si è voluto dimostrare come anche polimeri gommosi tradizionalmente più permeabili possono diventare permselectivi verso coppie di gas condensabili, pur continuando a mantenere permeabilità apprezzabili.

Prospettive

I risultati ottenuti evidenziano la possibilità di cambiare in maniera efficace le proprietà di trasporto di polimeri attraverso un cambiamento morfologico e chimico delle matrici polimeriche indotto da nanofiller diversi per chimica e struttura. Considerando che l'aggiunta di nanofiller tende a distruggere l'impaccamento delle catene polimeriche favorendo la formazione di nuovo volume libero e/o addizionali siti di adsorbimento per i gas, l'attività di ricerca sarà nel futuro anche tesa ad una caratterizzazione morfologico-strutturale e chimico-fisica delle membrane nanocomposite con migliore performance, con il precipuo scopo di identificare quelle correlazioni struttura-proprietà capaci di determinare su scala macroscopica l'evento desiderato. Attraverso suddette correlazioni sarà possibile individuare il ruolo di parametri cinetici e termodinamici nel processo di separazione di anidride carbonica e metano, attraverso una ottimizzazione della chimica, della dimensione e della stechiometria dei nanofiller rispetto alle matrici polimeriche. Tanto, al fine anche di garantire un elevato rapporto (area di superficie attiva)/(contenuto di nanofiller) ed una migliore adesione polimero-nanofiller.

Nel contempo, è stato avviato uno studio teorico-modellistico basato sull'utilizzo di sistemi neurali ibridi (Saraceno et al., 2011), grazie ai quali si può integrare il modello rigoroso di trasporto con l'utilizzo di reti neurali artificiali atte a simulare il comportamento della membrana, si potrà predire l'evoluzione del processo al variare delle condizioni di alimentazioni. Attualmente è anche in fase di ultimazione la simulazione della produzione di biogas da digestori a biogas di qualsivoglia alimentazione, sempre con modelli ibridi (Calabro' et al. 2011). Sarà così possibile far dialogare i due sistemi, così da programmare la produzione di metano sin dalla fase di digestione anaerobica.

Riferimenti

Saraceno A., Curcio S., Calabro' V.
How Hybrid Neural Model might help on the optimization of biofuels product.
17th European Biomass Conference & Exhibition From Research to Industry and Markets, June 2011 Berlin, Germany

Calabro' V., Curcio S., Ferraro F., Saraceno A.
BIOGAS PRODUCTION WITH BIOCONVERSION OF ORGANIC SOLID WASTES (MANURE) AND HUSKS RESIDUAL FROM OLIVE OILS MILLS.
17th European Biomass Conference & Exhibition From Research to Industry and Markets, June 2011 Berlin, Germany