



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

TEST DI PERMEAZIONE MISCELE GASSOSE SIMULANTI CON MODULO A MEMBRANE CERAMICHE TUBOLARI MODIFICATE

Vincenza Calabrò, Adolfo Iulianelli, Simona Liguori, Angelo Basile

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Dipartimento di MODELLISTICA
PER L'INGEGNERIA



TEST DI PERMEAZIONE MISCELE GASSOSE SIMULANTI CON MODULO A MEMBRANE
CERAMICHE TUBOLARI MODIFICATE

Vincenza Calabrò, Adolfo Iulianelli, Simona Liguori, Angelo Basile
Dipartimento di Modellistica per l'Ingegneria, Università della Calabria

Luglio 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

In tale report, si riportano i dati sperimentali relativi alla separazione gassosa della CO₂ da altri gas di interesse mediante membrane inorganiche. In particolare, saranno confrontate le prestazioni in termini di selettività della CO₂ rispetto ad altri gas quali H₂, CH₄ etc. utilizzando membrane composite a base di palladio depositato su supporti ceramici di allumina e membrane ceramiche commerciali in assenza di trattamenti di deposizione di palladio. La sperimentazione dimostrerà che l'utilizzo di membrane inorganiche per la cattura della CO₂ non risulta essere, al momento, efficace per raggiungere gli standard di separazione desiderati, ponendo in maggior rilievo la necessità di utilizzare membrane polimeriche per i medesimi intenti. Nonostante tutto, il presente report sottolinea la maggior efficacia delle membrane composite preparate in laboratorio rispetto alle membrane commerciali di tipo inorganico genericamente utilizzate per altre separazioni.

Pertanto, i risultati proposti rappresentano un termine di confronto per quanto attiene al sequestro di CO₂ da correnti di biogas tra le membrane inorganiche e le membrane polimeriche, più adatte le seconde a perseguire gli obiettivi prefissi e di cui si darà maggior rilievo nel corso delle future attività sperimentali.

1. Impianto sperimentale e definizioni

Nel seguito, si riporta lo schema (Fig. 1) del modulo a membrana utilizzato per le prove sperimentali relative alla permeazione di gas puri di interesse al fine di determinare le selettività ideali che saranno definite nel seguito.

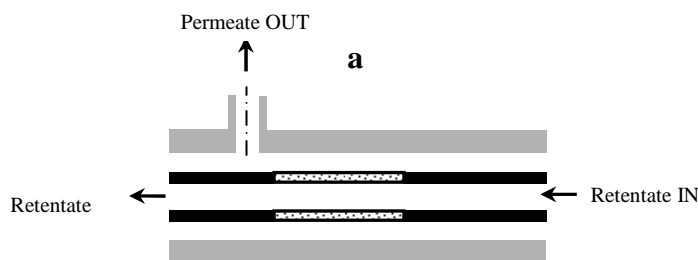


Figura 1. Schema del modulo a membrana inorganica utilizzato per prove di permeazione a gas puri

Il modulo a membrana è in acciaio stainless steel e presenta forma tubolare. Esso è lungo 18 cm con un diametro interno di 2 cm. Le membrane oggetto di testing sono anch'esse tubolari, lunghe circa 13 cm e con un diametro esterno di 1 cm. Le membrane composite sono alloggiare nel modulo mediante utilizzo di due anelli in grafite (99.53% C e 0.47% S; 2.8 g ciascuna) - Gee Graphite Ltd. (England) - per assicurare che il lato permeato e retentato della membrana siano perfettamente isolati.

Considerato che la separazione dei gas mediante le membrane composite a base di palladio-argento depositato su un supporto ceramico non possono essere utilizzate a temperatura ambiente al fine di esprimere le migliori prestazioni in termini di selettività ideale e separation factor, il modulo a membrana è posto all'interno di un forno equipaggiato di un controllore di temperatura PID. I gas puri vengono alimentati mediante l'uso di controllori di portata (Brooks Instruments 5850S), gestiti da un software (Lira - Italy).

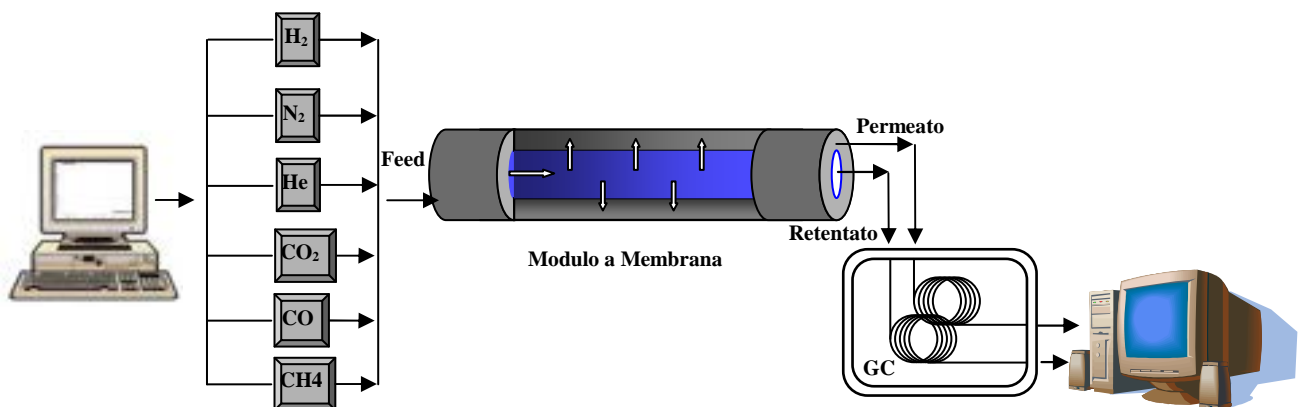


Figura 2. Schema del setup sperimentale per le prove di permeazione mediante modulo a membrana inorganica.

La differenza di pressione tra il lato retentato e quello permeato è controllata da un regolatore di pressione posto all'uscita della corrente di retentato del modulo a membrana. In caso di misure sperimentali su miscele gassose, è stato fatto uso di un gascromatografo (GC) HP 6890 con due thermal conductivity detector (TCD) a 250 °C con Ar quale gas di carrier. Il GC è equipaggiato da tre colonne impaccate: Porapak R 50/80 (8 ft × 18 in) e Carboxen 1000 (15 ft × 18 in), connesse in

serie, ed una molecular sieve 5 °A(6 ft × 18 in). Una termocoppia è utilizzata per il controllo della temperatura all'interno del modulo a membrana. Lo schema del setup sperimentale è mostrato in Fig. 2. Tutti i test di permeazione sono stati condotti su gas puri e miscele di interesse nell'intervallo di temperatura 200 – 400 °C e pressioni di retentato pari a 1.3 bar e permeato di 1.0 bar. Nelle misure sperimentali relative a miscele gassose binarie, sono state utilizzate le seguenti percentuali: 25%, 50% and 75% di H₂, rispetto a gas quali CH₄, CO, CO₂ e N₂.

Di seguito si riportano le definizioni di permeanza e selettività ideale:

$$P_i = \text{permeanza dell'i-esimo gas puro di interesse} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}] \quad (1)$$

$$\alpha_{ij} = P_i/P_j = \text{selettività ideale della coppia di gas i e j,} \quad [-] \quad (2)$$

calcolata come rapporto delle permeanze dei due gas puri

$$\text{SF} = \frac{[H_2]_p / [Q_i]_p}{[H_2]_r / [Q_i]_r} \quad [-] \quad (3)$$

Dove [H₂] indica la composizione molare dell'idrogeno e [Q_i] la composizione molare del gas i-esimo tra CH₄, CO, CO₂ e N₂, mentre i pedici "p" ed "r" indicano rispettivamente la composizione molare nel permeato e nel retentato.

1.1 Tipologia di membrane inorganiche composite non commerciali

Le due membrane di tipo composito (Pd-Ag/ceramico) non commerciali utilizzate durante la sperimentazione in test di permeazione a gas puri sono state prodotte presso il CNR-ICCOM e da questi gentilmente fornite per la sperimentazione sulla separazione di miscele gassose. Esse sono costituite da un supporto ceramico in Al₂O₃-TiO₂ (per comodità indicate con le sigle M1 e M2), trattato successivamente mediante deposizione di uno strato di palladio-argento.

Per quanto riguarda la membrana M1, il deposito di palladio è stato realizzato a partire da una soluzione di Pd/mesitilene, 1-esene (concentrazione in Pd pari a 2 mg/ml) impiegando due porzioni

da 3 ml ciascuna di soluzione, operando sotto idrogeno ad 1 atm e per circa 24 ore. L'argento è stato depositato mediante l'impiego di 2 porzioni da 3 ml ciascuna di una soluzione Ag/acetone (concentrazione in Ag pari a 0,5 mg/ml). La deposizione è stata ottenuta per evaporazione sotto vuoto dell'acetone. La membrana con i due metalli depositati (12 mg di Pd e 3 mg di Ag) è stata lavata con 3 porzioni da 3 ml ciascuna di acetone distillato e seccata sotto vuoto.

Al contrario, per la membrana M2, il deposito di palladio è stato realizzato a partire da una soluzione di Pd/mesitilene, 1-esene (concentrazione in Pd pari a 2.0 mg/ml), ottenuta per reazione tra vapori di Pd e vapori di mesitilene e di 1-esene (1/1 in volume). In dettaglio, la membrana è stata trattata con due porzioni da 6 ml ciascuna di soluzione, operando sotto idrogeno (1 atm) per circa 24 ore. In una seconda fase, è stato depositato argento mediante l'impiego di due porzioni da 6 ml ciascuna di una soluzione Ag/acetone (concentrazione in Ag pari a 0,5 mg/ml), ottenuta per reazione tra vapori di Ag ed acetone. La deposizione è stata ottenuta per evaporazione sotto vuoto dell'acetone. La membrana con i due metalli depositati (24 mg di Pd e 6 mg di Ag) è stata lavata con 3 porzioni da 6 ml ciascuna di acetone distillato e seccata sotto vuoto.

2. Test di permeazione a gas puri e miscele su membrane composite M1 e M2

I test realizzati sulle membrane composite M1 e M2 sono stati realizzati nell'ottica della pre-combustion capture, da estendersi al caso del biogas. La differenza più rilevante è insita nelle condizioni operative in cui si lavora. In fase di pre-combustion si opera a temperature elevate, più favorevoli alla separazione con il dato tipo di membrane, nel caso di biogas sarebbe preferibile lavorare a temperature minori, altrimenti occorre prevedere un riscaldamento della corrente di biogas. La rilevanza di tali dati è quindi quella di fornire un quadro ben chiaro sulla eventuale percorribilità nell'utilizzo di membrane inorganiche nella cattura e separazione della CO₂.

In Fig. 3, si riportano le permeanze dei gas puri misurati tra 200 e 400 °C per la membrana M1.

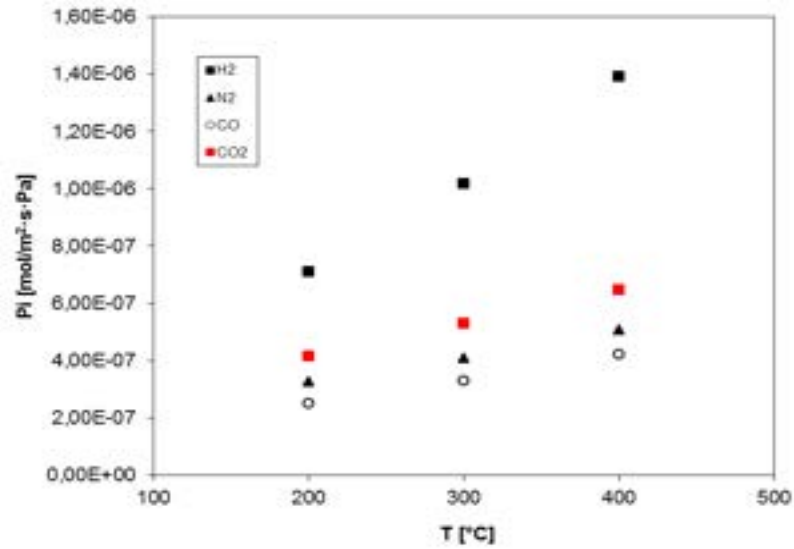


Figura 3. Permeanze di gas puri di interesse vs T ottenute su membrana M1.

Come mostrato in grafico, le permeanze dei gas puri aumentano all'aumentare della temperatura. E' quindi ipotizzabile che il meccanismo di permeazione che governa il processo di permeazione dei gas puri non sia solo quello relativo a Knudsen ma anche di altra tipologia.

In Fig. 4, sono mostrati i valori di selettività ideale, ottenuti sulla base delle permeanze dei gas puri di interesse:

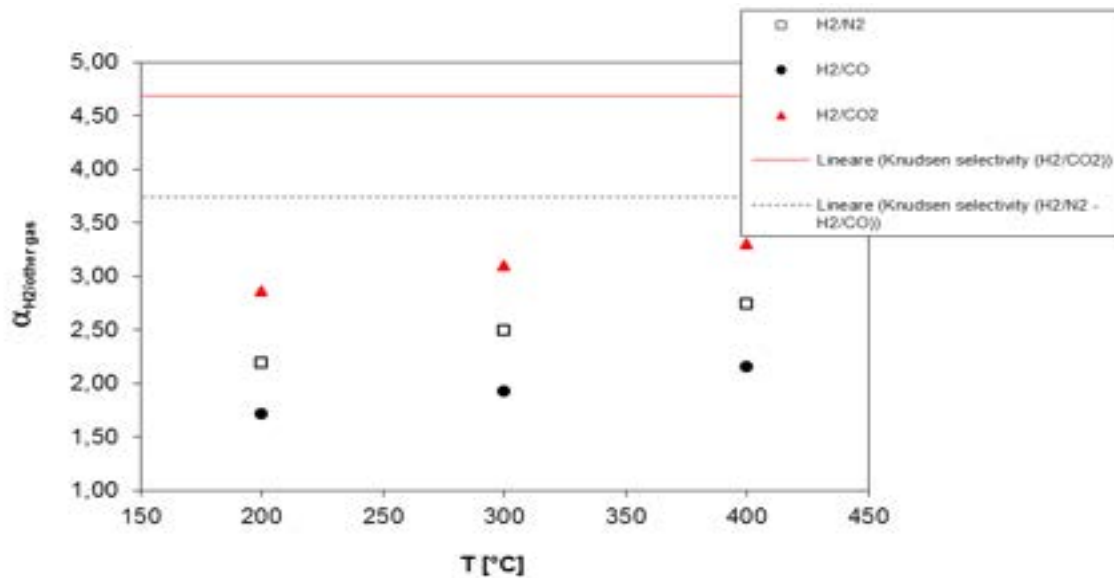


Figura 4. Selettività ideali per gas di interesse al variare di T mediante uso della membrana composita M1.

Inoltre, in Fig. 4 è evidenziato anche il valore della selettività di Knudsen per le coppie di gas di interesse.

In Tab. 1, si riportano i valori di SF per miscele gassose binarie a varie concentrazioni di alimentazione e temperature.

Mix	Composizione di alimentazione	T [°C]	SF
H ₂ /CO ₂	75:25	200	1,20
H ₂ /CO ₂	75:25	400	1,38
H ₂ /CO ₂	25:75	400	1,23
H ₂ /N ₂	75:25	200	1,23
H ₂ /N ₂	75:25	400	1,44
H ₂ /N ₂	25:75	400	1,16
H ₂ /CO	25:75	200	1,05
H ₂ /CO	75:25	400	1,25

Tabella 1. Dati di separation factor per miscele gassose binarie a varie temperature mediante utilizzo di membrana composita M1.

Come evidenziato dai dati mostrati in Tab. 1, il valore di SF per tutte le miscele binarie testate mostra valori molto bassi. Ciò è da addurre probabilmente alle basse pressioni utilizzate nel lato retentato (1.3 bar).

Facendo uso della membrana M2, un maggior contenuto di palladio fa sì che la permeanza di idrogeno sia di poco superiore a quella misurata facendo uso della membrana M1, Tab. 2.

H ₂ permeance [mol/m ² ·s·Pa]		
T [°C]	M1	M2
200	7,11·10 ⁻⁷	9,28·10 ⁻⁷
300	1,02·10 ⁻⁶	1,20·10 ⁻⁶
400	1,39·10 ⁻⁶	1,50·10 ⁻⁶

Tabella 2. Confronto di permeanze dell'H₂ a varie T tra la membrana composita M1 e M2.

In Tab. 3, i valori di selettività ideale si riferiscono ai risultati dei test sperimentali effettuati mediante l'utilizzo della membrana M2.

T [°C]	α_{H_2/N_2}	$\alpha_{H_2/CO}$	α_{H_2/CO_2}	α_{H_2/CH_4}
200	2,97	4,37	2,93	2,11
300	3,54	4,83	3,29	2,38
400	3,70	5,13	3,40	2,61

Tabella 3. Selettività ideali per gas di interesse al variare di T mediante uso della membrana composita M2.

In ultimo, in Tab. 4 si riportano i valori di SF ottenuti dai test sperimentali su miscele di gas di interesse realizzati mediante la membrana M2.

Mix				
H ₂ /N ₂		SF [-]		
H ₂ -feed concentration [%]	T = 200 °C	T = 300 °C	T = 400 °C	
25	1,14	1,20	1,24	
50	1,23	1,40	1,49	
75	1,37	1,55	1,64	
H ₂ /CO		SF [-]		
H ₂ -feed concentration [%]	T = 200 °C	T = 300 °C	T = 400 °C	
25	1,08	1,14	1,23	
50	1,10	1,17	1,37	
75	1,12	1,25	1,43	
H ₂ /CO ₂		SF [-]		
H ₂ -feed concentration [%]	T = 200 °C	T = 300 °C	T = 400 °C	
25	1,12	1,17	1,24	
50	1,13	1,23	1,38	
75	1,29	1,37	1,58	
H ₂ /CH ₄		SF [-]		
H ₂ -feed concentration [%]	T = 200 °C	T = 300 °C	T = 400 °C	
25	1,20	1,23	1,30	
50	1,25	1,31	1,46	
75	1,27	1,34	1,52	

Tabella 4. Dati di separation factor per miscele gassose binarie a varie temperature mediante utilizzo di membrana composita M2.

Tuttavia, anche facendo uso della membrana M2, i valori sia di selettività ideale sia di SF non risultano di particolare interesse nel campo di applicazione oggetto del contratto.

L'evidenza che le membrane inorganiche composite, sebbene utili nell'ottica della pre-combustion capture, non siano la migliore soluzione da percorrere per la separazione e cattura della CO₂ se

confrontata con le potenzialità delle membrane polimeriche è anche confermata da ulteriori dati sperimentali ottenuti presso il CNR-ITM e riportati in letteratura [1]. Essi si riferiscono all'utilizzo di membrane composite di palladio depositato su un supporto in acciaio poroso, prodotte da R.S.E. Spa [2], nell'ambito del contratto tra R.S.E. SpA e CNR-ITM n° 2500 Rev 0 del 13/09/2010.

Tuttavia, l'utilizzo di membrane composite non commerciali mostra come i risultati sperimentali ottenibili nell'ottica del sequestro della CO₂ siano comunque superiori a quelli riscontrabili facendo uso di membrane inorganiche commerciali, di cui nel seguito si riportano i dati più salienti in termini sia di selettività ideale sia di SF.

3. Test di permeazione con membrana ceramica commerciale

A differenza di quanto proposto nel precedente paragrafo, dove sono stati presentati i principali risultati di test di permeazione a gas puri e miscele gassose mediante l'utilizzo di membrane inorganiche non commerciali, operanti a medie/alte temperature (200 - 400 °C), in questo paragrafo vengono proposti i risultati sperimentali ottenuti facendo uso di una membrana ceramica tubolare di tipo commerciale.

Essa è stata acquistata presso la Inoceramic e presenta le seguenti caratteristiche:

lunghezza = 10 cm;

diametro esterno = 1 cm

materiale = α -Al₂O₃

Sulla presente membrana sono stati effettuati test di permeazione a gas puri quali CO₂ e CH₄, calcolandone le relative selettività ideali a T = 27 °C

I risultati di tali test di permeazione sono riportati in Tabella 5, la quale riporta che le selettività ideali mostrate nelle predette condizioni operative sono molto esigue e nell'ordine di circa 1.2.

Inoltre, considerati i limiti dell'impianto sperimentale, non è stato possibile aumentare la pressione dal lato retentato.

Considerati gli scarsi risultati della membrana ceramica commerciale, si è preferito non testare la medesima utilizzando miscele CO₂/CH₄.

P _{pretentato}	P _{permeato}	P _{media}	Permeanza _{CO₂}	Permeanza _{CH₄}	Selettività ideale α _{CO₂/CH₄}
[kPa]	[kPa]	[kPa]	[mol /s·m ² ·kPa]	[mol /s·m ² ·kPa]	[-]
101.3	101.3	101.3	2.89·E-06	2.38·E-06	1.22
111.4	101.3	106.4	9.61·E-06	7.95·E-06	1.21
121.6	101.3	111.4	2.84·E-05	2.95·E-05	1.16

Tabella 5. Selettività ideale per gas puri CO₂ e CH₄ in test di permeazione su membrana ceramica commerciale (Inocermic) condotti a T = 27 °C

Quale commento parziale ai risultati sopra proposti, si può affermare che la tipologia di membrana ceramica commerciale di cui si è fatto uso nella sperimentazione relativa al presente report mostra bassi valori di fattore separativo della CO₂. Di conseguenza, l'opzione relativa all'utilizzo di membrane inorganiche ceramiche modificate in laboratorio sembra tuttavia più efficace per un loro utilizzo nell'ottica della separazione e cattura della CO₂.

Infine, nelle prossime attività di laboratorio saranno utilizzate membrane polimeriche al fine di confrontare le prestazioni separative con quelle ottenute dall'uso delle membrane inorganiche.

Bibliografia

1. S. Liguori, P. Pinacci, P.K. Seelam, R. Keiski, F. Drago, V. Calabrò, A. Basile, A. Iulianelli, Performance of a Pd/PSS membrane reactor to produce high purity hydrogen via WGS reaction, *Catalysis Today*, 193 (2012) 87-94.
 2. P. Pinacci, M. Broglia, C. Valli, G. Capannelli, A. Comite, Evaluation of the water gas shift reaction in a palladium membrane reactor, *Catalysis Today*, 156 (2010) 165 – 172.
-