



Ricerca di Sistema elettrico

## Sintesi, caratterizzazione e prova di membrane per la separazione della CO<sub>2</sub> e la purificazione del Synthetic Natural Gas (SNG)

M. G. De Angelis, M. Giacinti Baschetti, M. Minelli, L. Olivieri  
P. Deiana, C. Bassano

## SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROVA DI MEMBRANE PER LA SEPARAZIONE DELLA CO<sub>2</sub> E LA PURIFICAZIONE DEL SYNTHETIC NATURAL GAS (SNG)

M. G. De Angelis, M. Giacinti Baschetti, M. Minelli, L. Olivieri (Università di Bologna)  
P. Deiana, C. Bassano (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente"

Progetto: B.2 "Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili"

Obiettivo: b. "Studi e sperimentazioni concernenti la produzione di SNG da CO e CO<sub>2</sub>"

Responsabile del Progetto:

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte dal DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MATERIALI (DICAM) ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA con oggetto "Sintesi, caratterizzazione e prova di membrane per la separazione della CO<sub>2</sub> e la purificazione del synthetic natural gas (SNG)" nell'ambito di un Contratto di Ricerca stipulato nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione 2014

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico Università di Bologna : Prof. Maria Grazia De Angelis

Si ringraziano : B. Comesaña G, A. Lozano, L. Ansaloni.

## Indice

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| SOMMARIO.....                                                                                                    | 4  |
| 1 INTRODUZIONE .....                                                                                             | 5  |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....                                                            | 6  |
| 2.1 SEPARAZIONE DI GAS CON MEMBRANE POLIMERICHE: PARAMETRI CARATTERISTICI .....                                  | 6  |
| 2.2 MEMBRANE POLIMERICHE PER LA PURIFICAZIONE DEL SYNTHETIC NATURAL GAS (SNG) E LIMITE SUPERIORE DI ROBESON..... | 10 |
| 2.3 MEMBRANE CON PROPRIETÀ CHE SUPERANO IL LIMITE DI ROBESON: TR MEMBRANES.....                                  | 12 |
| 2.4 MEMBRANE TR UTILIZZATE IN QUESTO STUDIO .....                                                                | 13 |
| 2.5 METODOLOGIA SPERIMENTALE .....                                                                               | 15 |
| 2.5.1 Assorbimento di gas ad alta pressione .....                                                                | 15 |
| 2.5.2 Assorbimento di umidità.....                                                                               | 16 |
| 2.5.3 Permeazione di gas a umidità controllata .....                                                             | 17 |
| 2.6 PIANO SPERIMENTALE .....                                                                                     | 19 |
| 2.7 PREPARAZIONE DEI POLIMERI E SINTESI DELLE MEMBRANE .....                                                     | 19 |
| 2.8 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE .....                                                                       | 21 |
| 2.8.1 Solubilità di gas ad alta pressione.....                                                                   | 21 |
| 2.8.2 Diffusività di gas ad alta pressione .....                                                                 | 22 |
| 2.8.3 Assorbimento e diffusione di umidità .....                                                                 | 23 |
| 2.8.4 Permeabilità di gas secchi ed effetto dell'umidità .....                                                   | 24 |
| 2.8.5 Selettività ideale .....                                                                                   | 26 |
| 2.8.6 Selettività in condizioni reali (gas miscelati ) e plasticizzazione .....                                  | 26 |
| 2.8.7 Invecchiamento (ageing) .....                                                                              | 27 |
| 2.9 LA PRESTAZIONE DELLE MEMBRANE ALL'INTERNO DEL DIAGRAMMA DI ROBESON .....                                     | 27 |
| 2.10 LA SIMULAZIONE DI UN PROCESSO DI SEPARAZIONE DI SNG .....                                                   | 30 |
| 2.11 FUTURE LINEE DI SVILUPPO .....                                                                              | 31 |
| 3 CONCLUSIONI.....                                                                                               | 31 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....                                                                                | 33 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....                                                                                 | 35 |
| 6 CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA: .....                                                                        | 36 |

## Sommario

E' stata condotta un'attività di selezione, preparazione e caratterizzazione di membrane polimeriche per la applicazione nel processo di purificazione del Synthetic Natural Gas (SNG). A conclusione di una ricerca bibliografica sulle proprietà dei vari materiali esistenti, si è deciso di optare per lo studio di poliimidi aromatiche a base fluorurata, (PI) e dei materiali ottenuti, a partire da queste, con un processo di trattamento termico sulla membrana solida, le cosiddette membrane termicamente riarrangiate, che chimicamente corrispondono a dei polibenzossazoli (PBO). Le PI di partenza sono di per sé dei materiali molto selettivi ai componenti del SNG, ma hanno modesta permeabilità; il riarrangiamento termico e la trasformazione in PBO consentono di aumentare significativamente la permeabilità, e quindi la produttività del processo, senza sacrificare troppo l'efficacia della separazione. La conversione inoltre conferisce migliore resistenza generale rispetto al materiale poliimidico di partenza. Dalla letteratura si evince in particolare che i materiali PBO: i) possiedono eccellenti valori di permeabilità e selettività per i componenti del SNG, giacendo al di sopra del limite superiore stabilito per le membrane polimeriche; ii) hanno ottima resistenza termica; iii) sono resistenti all'aggressione chimica, poiché una volta riarrangiate sono insolubili nei solventi; iv) sono ottenibili nella forma di film sottili e fibre cave, e quindi possono essere prodotte su larga scala. Il materiale scelto per il presente lavoro appartiene a questa categoria, è semi commerciale nei suoi componenti costitutivi (monomeri), ed è stato finora oggetto di una caratterizzazione puramente preliminare in letteratura, che però ha mostrato una elevata permeabilità alla CO<sub>2</sub> (720 Barrer) e ottima selettività CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (23).

Le membrane sono state ottenute nella forma di film sottili (circa 50 micron) con una superficie di circa 10 cm<sup>2</sup>, e la caratterizzazione è stata condotta sia sul materiale PI di partenza che sul PBO, per valutare la variazione delle proprietà legata al riarrangiamento, e ha consentito di ottenere solubilità e diffusività dei gas componenti il SNG, a varie pressioni fino a 30 bar. Il riarrangiamento induce un discreto aumento della solubilità, e un significativo aumento della diffusività a tutti i gas, per via dell'aumento del volume libero associato alla conversione. Di conseguenza la permeabilità aumenta di quasi due ordini in seguito al riarrangiamento, attestandosi intorno ai 500-700 Barrer per la CO<sub>2</sub>.

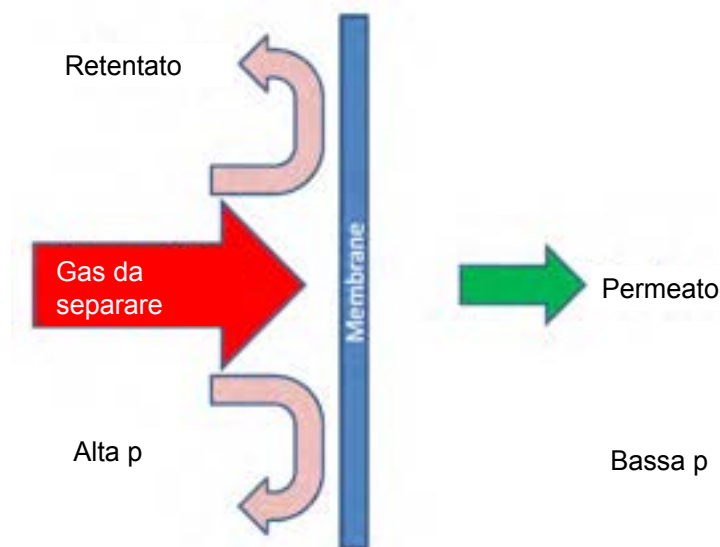
Si è poi studiato l'effetto dell'umidità sulle prestazioni delle membrane, poiché è noto che questa riduce la permeabilità. Le prove di assorbimento di umidità dirette hanno mostrato che le membrane riarrangiate sono molto meno idrofile delle PI di partenza, e coerentemente si è poi osservato in queste membrane un minore calo della permeabilità a parità di umidità.

E' stato poi quantificato l'invecchiamento fisico, legato alla natura vetrosa delle membrane: si ha un calo di circa il 30% della permeabilità alla CO<sub>2</sub> dopo sei mesi, accompagnato da un aumento di selettività del 20%. Le proprietà comunque, anche a seguito di questo deterioramento rimangono molto competitive; va detto inoltre che le PI di partenza mostrano un calo di permeabilità più elevato, pari al 50%, dopo 6 mesi.

In conclusione, le membrane riarrangiate termicamente da poliimidi aromatiche costituiscono una promettente soluzione per la purificazione del SNG, e sono un materiale maturo per una fase successiva di sperimentazione su impianti di scala maggiore e con miscele reali.

## 1 Introduzione

La crescente domanda di gas naturale ha portato la ricerca a considerare metodi di produzione, in aggiunta all'estrazione, che permettano di rendere più sicuro l'approvvigionamento energetico. Tra i diversi metodi risulta di particolare interesse la conversione del carbone, che è attraente dal punto di vista economico, specialmente nelle regioni dotate di giacimenti di carbone non pregiati o troppo costosi per uno sfruttamento diretto. Il gas sintetico naturale (SNG) è una versione, prodotta per via chimica, del gas naturale, che può essere ottenuto a partire da carbone (ma anche da biomassa, rifiuti, o altro materiale contenente carbonio) tramite la gassificazione della materia di partenza, e la successiva metanazione del gas di sintesi prodotto. Il SNG ha dimostrato di poter costituire un importante contributo alla sicurezza energetica e alla sostenibilità ambientale, in primo luogo perché è un combustibile che può essere utilizzato nelle centrali elettriche in modo più pulito rispetto al carbone, e secondariamente perché può essere distribuito con le attuali infrastrutture. Inoltre, esso permette di ridurre la dipendenza dai paesi estrattori grazie alla generale maggiore disponibilità del carbone rispetto al gas naturale e al petrolio.



Tuttavia, a valle del processo di metanazione, la miscela gassosa contiene, oltre al componente principale di interesse cioè il metano, anche una serie di altri gas, tra cui  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , vapore acqueo e tracce di idrocarburi più pesanti che devono essere separati per sfruttare a pieno le potenzialità del SNG. In tal senso, l'attività di ricerca oggetto del contratto ha come obiettivo quello di purificare la miscela contenente metano in modo da contribuire a raggiungere i livelli di purezza fissati per il gas di rete.

**Figura 1: Schema semplificato del processo a membrana**

Le membrane sono elementi solidi, in forma di film sottili, aventi la capacità intrinseca di separare i componenti di una miscela gassosa, sulla base delle dimensioni molecolari e della natura chimica degli stessi, quando si abbia una sufficiente forza motrice, rappresentata solitamente da un gradiente di pressione. Nel processo in esame, alla membrana viene alimentata una corrente di data portata, pressione e composizione (e temperatura), che in parte viene respinta e forma il cosiddetto retentato, che è circa alla stessa pressione dell'alimentazione, e in parte permea attraverso la membrana a formare il permeato, che è a pressione atmosferica o inferiore (Vedi Figura 1). Una volta fissate le caratteristiche della corrente alimentata, le caratteristiche del permeato e, di conseguenza, del retentato (portata, pressione e composizione) dipendono solo dal tipo di membrana utilizzata, dalla sua area e dal suo spessore, e dalle condizioni operative (pressione, temperatura, eventuale presenza di impurità).

Le membrane polimeriche sono utilizzate in diverse aree per le intrinseche proprietà permeo-selettive, che consentono di risparmiare sui costi energetici ed impiantistici dei processi tradizionali. Sebbene abbiano una minore resistenza termica e chimica delle membrane inorganiche e metalliche, sono di gran lunga preferibili sotto molti punti di vista. In particolare, il costo di fabbricazione delle membrane polimeriche è estremamente inferiore e consente una produzione su larga scala. Tra i vantaggi del processo a membrana rispetto a processi tradizionali quali l'assorbimento vi è sicuramente quello di un minore ingombro, la facile scalabilità data la modularità degli elementi a membrana, una maggiore sostenibilità ambientale per l'assenza di scarti tossici del processo.

Data la complessità della miscela da separare, e l'innovatività del processo considerato, per realizzare il processo è opportuno procedere inizialmente utilizzando miscele semplici: in particolare si è considerata la

rimozione della CO<sub>2</sub> dalla miscela binaria CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Questi due composti sono infatti quelli presenti in maggiore quantità nella miscela da separare, e comunque quelli più difficili da separare con tecnologie tradizionali. Nelle membrane, il composto più permeabile è la CO<sub>2</sub>, ed è quindi attraverso il permeato che si raccoglie la CO<sub>2</sub> rimossa, mentre il CH<sub>4</sub> rimane principalmente nel retentato. Il problema principale da affrontare nella scelta del materiale più idoneo è di trovare un optimum tra la permeabilità, che garantisce un elevato flusso di permeato, e quindi un'alta rimozione della CO<sub>2</sub>, e la selettività, che si traduce in un'elevata purezza in CO<sub>2</sub> del permeato, e di CH<sub>4</sub> nel retentato, e in una ridotta perdita di CH<sub>4</sub> attraverso la membrana.

Oggetto del contratto, coerentemente con quanto contenuto nell'allegato tecnico dell'accordo di collaborazione, è lo svolgimento di attività di selezione e caratterizzazione di membrane in termini di valutazione delle proprietà di solubilità e permeabilità dei singoli gas componenti la miscela da purificare con particolare riferimento alle condizioni operative (pressione, umidità) e alla stabilità temporale delle grandezze caratteristiche misurate. Tra i diversi supporti sottoposti alla fase di screening preliminare vi sono materiali a base poliidmidica, quali Matrimid, fluorurati (come il Teflon Amorfo), nonché membrane perfluorosulfonate (tipo Nafion® e affini) che presentano buona permeabilità e selettività in presenza di umidità relative elevate, e membrane a trasporto facilitato.

Oltre alla proprietà di selettività e permeabilità, che verranno confrontate con i valori di letteratura per i migliori materiali attualmente disponibili, si considereranno la resistenza chimica, termica, la plasticizzazione, l'invecchiamento fisico.

L'attività di ricerca svolta si è incentrata su:

1. Analisi preliminare con ricerca bibliografica per selezione della membrana ottimale (commerciale o sperimentale) per la separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> nelle condizioni ottimali per la purificazione di SNG, tra quelle elencate nell'allegato tecnico
2. Preparazione delle membrane selezionate
3. Caratterizzazione della performance di separazione delle membrane selezionate, in condizioni secche e a umidità variabile e in particolare:
  - a. Misura della solubilità e diffusività di vari gas (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>) a varie pressioni fino a 30 atm nelle membrane
  - b. Misura dell'assorbimento di vapore d'acqua, a varie umidità relative a temperatura ambiente nelle membrane
  - c. Misura della permeabilità di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in condizioni secche e a varie umidità relative.
  - d. Studio della stabilità temporale delle proprietà (ageing)
4. Confronto con diagramma di Robeson
5. Stima preliminare del grado di purificazione nel processo di separazione

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Separazione di gas con membrane polimeriche: parametri caratteristici

Un parametro molto importante nella caratterizzazione delle membrane è il cosiddetto volume libero frazionario, un coefficiente adimensionale (in inglese fractional free volume, **FFV**) che esprime la frazione di volume interna alla membrana non occupata da catene polimeriche, e quindi disponibile alla diffusione dei gas. Questo volume viene calcolato come la differenza relativa tra il volume totale del polimero  $V$  (macroscopico, misurato), e il volume occupato dalle catene polimeriche,  $V_{occ}$  che viene stimato con alcuni metodi di letteratura. Si può infatti calcolare il volume occupato con metodi ai contributi di gruppo, noti i gruppi funzionali della molecola polimerica, per poi stimare FFV:

$$FFV = \frac{V - V_{occ}}{V} \quad (1)$$

La permeabilità  $P_i$  di un gas  $i$  all'interno di una membrana polimerica è definita come la densità di flusso molare del componente,  $J_i$ , divisa per il gradiente di pressione parziale di gas,  $p_i$ , attraverso la membrana di spessore  $l$ :

$$P_i = \frac{J_i}{(Dp_i / l)} \rightarrow J_i = P_i (Dp_i / l) \quad (2)$$

Poiché il trasporto di gas nella membrana è un processo di diffusione pura con trascurabile termine convettivo, data l'elevata diluizione del gas nel polimero, esso è legato al coefficiente di diffusione medio del gas nel polimero,  $\bar{D}_i$ , e al gradiente stazionario di concentrazione  $C_i$  di gas nella membrana dalla legge di Fick:

$$J_i = \bar{D}_i (DC_i / l) \quad (3)$$

A sua volta, essendo il gas permeante un componente disciolto nella membrana densa, esso è legato univocamente alla pressione parziale del gas a contatto con la membrana da un coefficiente di solubilità  $\bar{S}_i$ , che è una grandezza termodinamica:

$$DC_i = \bar{S}_i \times Dp_i \quad (4)$$

Combinando le relazioni enunciate sopra, si ottiene una semplice relazione tra permeabilità, diffusività e solubilità

$$P_i = \bar{D}_i \times \bar{S}_i \quad (5)$$

Che esprime matematicamente il cosiddetto meccanismo di **soluzione-diffusione**, in base al quale il trasporto di gas attraverso una membrana è legato a un contributo di natura cinetica,  $\bar{D}_i$ , ed uno di natura termodinamica,  $\bar{S}_i$ .

Esiste anche una grandezza, utile nel campo della separazione di gas con membrana, detta permeanza  $\mathcal{P}$  e definita come:  $\mathcal{P}_i = J_i / \Delta p_i$ . Questa grandezza, a differenza della permeabilità, non è una proprietà materiale. Infatti, per uno stesso materiale nelle stesse condizioni operative si hanno permeanze maggiori al diminuire dello spessore, secondo la relazione  $\mathcal{P}_i = P_i / l$ . La permeanza viene espressa spesso in GPU, il cui valore numerico coincide con il Barrer se lo spessore della membrana è 1 micrometro

Quando si voglia valutare la selettività, è noto che ogni processo di separazione ha una selettività per la coppia di gas  $i$  e  $j$ ,  $\alpha_{ij}$ , esprimibile in funzione della frazione del composto  $i$  e  $j$  nel lato di valle e di monte:

$$a_{ij} = \frac{y_{v,i} / y_{m,i}}{y_{v,j} / y_{m,j}} \quad (6)$$

Che in condizioni di pressione nel lato valle della membrana trascurabile rispetto a quella del lato monte si riduce, nel caso di membrane polimeriche dense, al rapporto tra le permeabilità dei due gas:

$$a_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (7)$$

Si parla di selettività ideale, se le permeabilità dei due gas sono valutati in fase pura, o reale, se in condizioni reali, cioè multicomponente. Di solito la selettività ideale è una buona stima della selettività reale per pressioni non troppo alte e per polimeri sufficientemente rigidi.

Ora, ricordando il meccanismo di soluzione-diffusione, si ottiene:

$$a_{ij} = \frac{\bar{D}_i \bar{S}_i}{\bar{D}_j \bar{S}_j} = a_{ij}^D a_{ij}^S \quad (8)$$

Che consente di identificare una selettività per diffusione  $a_{ij}^D$  e una selettività per solubilità  $a_{ij}^S$ . La diffusività diminuisce con le dimensioni del gas, quindi il primo termine è  $>1$  se il composto  $i$  è di dimensioni minori rispetto al composto  $j$ . Il secondo termine è legato alla condensabilità del gas e alla sua affinità chimica col polimero, ma di solito il primo fattore prevale, poiché l'assorbimento di un gas in un polimero è essenzialmente una condensazione. Quindi, se il composto  $i$  è più condensabile del composto  $j$  (è più lontano dalle condizioni critiche), allora  $a_{ij}^S > 1$ .

I polimeri gommosi di solito hanno una selettività per solubilità elevata e i composti più condensabili (solubili) sono anche i più permeabili. Nei polimeri vetrosi, le caratteristiche dipendono dal volume libero FFV: se è basso o medio la membrana agisce come un setaccio e quindi è selettiva per i composti più piccoli e meno condensabili; per elevati FFV si osserva il comportamento opposto, perché la membrana presenta grandi vuoti e setaccia meno efficacemente sulla base delle dimensioni. Sono questi materiali quelli caratterizzati da elevata permeabilità, ma di solito basse selettività. Questa considerazione assume un carattere piuttosto generale nelle membrane polimeriche e si riassume così: membrane con elevata permeabilità, e quindi in grado di smaltire elevati flussi di miscela gassosa da purificare, sono caratterizzate da bassa selettività; viceversa, membrane con elevata efficacia di separazione, cioè in grado di purificare maggiormente il gas, sono di solito meno permeabili. Esiste quindi un tradeoff tra permeabilità e selettività. Nel 1991 Robeson ha per primo espresso questo fenomeno con dei diagrammi, detti Robeson's plot,[1] che riportano in una scala log-log, per ogni miscela gassosa binaria, la permeabilità del gas in ascissa, e la selettività in ordinata. Riportando i dati di tutti i polimeri noti in letteratura, Robeson è stato in grado di tracciare una curva di upper bound (limite superiore di Robeson), per ciascuna coppia di gas, che definisce, per ogni permeabilità, la massima selettività che si può ottenere con le membrane polimeriche esistenti, e viceversa.

### ***Plasticizzazione delle membrane***

A volte, le selettività misurate sulla base della permeabilità dei gas puri (selettività ideali) non sono confermate dai test in miscela: questo può avvenire quando un gas rigonfiante come la CO<sub>2</sub> **plasticizza** la membrana polimerica vetrosa, rendendo le catene polimeriche più mobili e più permeabili alle molecole degli altri gas. Questo fenomeno è di particolare rilevanza nel caso della separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, diventa tanto più evidente quanto maggiore è la pressione del gas da trattare,[2] ed è favorito se la temperatura è vicina alla temperatura di transizione vetrosa (T<sub>g</sub>) della membrana. Indicativamente, l'insorgenza di plasticizzazione si verifica alla pressione di CO<sub>2</sub> a cui corrisponde un minimo nella permeabilità della CO<sub>2</sub>. La plasticizzazione si può evitare usando polimeri rigidi e ad alta T<sub>g</sub> o con modifiche chimico-fisiche della membrana.

### ***Invecchiamento (ageing) delle membrane polimeriche vetrose***

E' noto in letteratura che i polimeri vetrosi, che sono strutture di non equilibrio, hanno proprietà che evolvono nel tempo, più o meno velocemente, poiché il sistema tende a riportarsi in uno stato di equilibrio. Nel campo delle membrane, questo vuol dire che materiali con volume libero inizialmente molto elevato, ma che in gran parte è dovuto a una rapida solidificazione della struttura amorfa, tendono a riarrangiarsi andando a ridurre il volume libero, e conseguentemente la permeabilità ai gas.[3] Questo fenomeno è detto invecchiamento (ageing) fisico, perché non è dovuto a una variazione della struttura chimica del materiale, ma solo a una redistribuzione delle catene polimeriche volta a occupare meno spazio possibile. L'ageing può essere accelerato portando il sistema ad alte temperature, come dimostrato nel caso del Matrimid®,[4] ed arrivando a uno stato di pseudo equilibrio con proprietà stabili. Nella performance delle membrane, l'invecchiamento fisico implica un calo di permeabilità, e un aumento della selettività, secondo una linea che nel diagramma di Robeson è pressappoco parallela alla retta del limite superiore.

### ***Effetto dell'umidità***

Solo di recente si è posta l'attenzione sull'effetto dell'umidità nelle membrane polimeriche per la separazione di gas, un fattore che prima veniva trascurato poiché le membrane polimeriche sono di solito idrofobe e assorbono poca umidità. Tuttavia, molti studi hanno mostrato che le membrane poliimidiche risentono, in senso negativo, della presenza di umidità, con cali anche drastici della permeabilità ai gas.[5 - 7]

### ***Geometrie di membrana***

Nelle applicazioni industriali, le membrane sono contenute all'interno di moduli e processate in geometrie che consentono di massimizzare l'area superficiale. Le due principali geometrie di membrana industriali

sono quella a fibra cava e a spirale avvolta, riportate in Figura 2a e b rispettivamente. La geometria a fibra cava consente di avere una maggiore superficie di membrana a fissato volume esterno del modulo di separazione, rispetto a quella a spirale: gli ultimi sviluppi parlano di rapporti pari a  $10000 \text{ m}^2$  di superficie per  $\text{m}^3$  di modulo contro i  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  dei moduli a spirale avvolta. Nella Figura 2a si osservano le micrografie SEM che mostrano la struttura cilindrica della fibra, la cui sezione consta di uno strato poroso e di uno strato denso, che costituisce la parte selettiva. Il gas da purificare scorre all'interno della fibra: parte di esso permea attraverso la membrana lungo la lunghezza della fibra, il rimanente esce dall'interno della fibra alla fine del modulo. Ciascun modulo contiene una serie di fibre disposte in parallelo ed ha una uscita per il permeato ed una per il retentato. La geometria a spirale è riportata in Figura 2b: in questo caso il modulo contiene una lunga membrana rettangolare piana, adeguatamente supportata, avvolta a spirale attorno a un tubo collettore centrale che raccoglie il gas permeato.

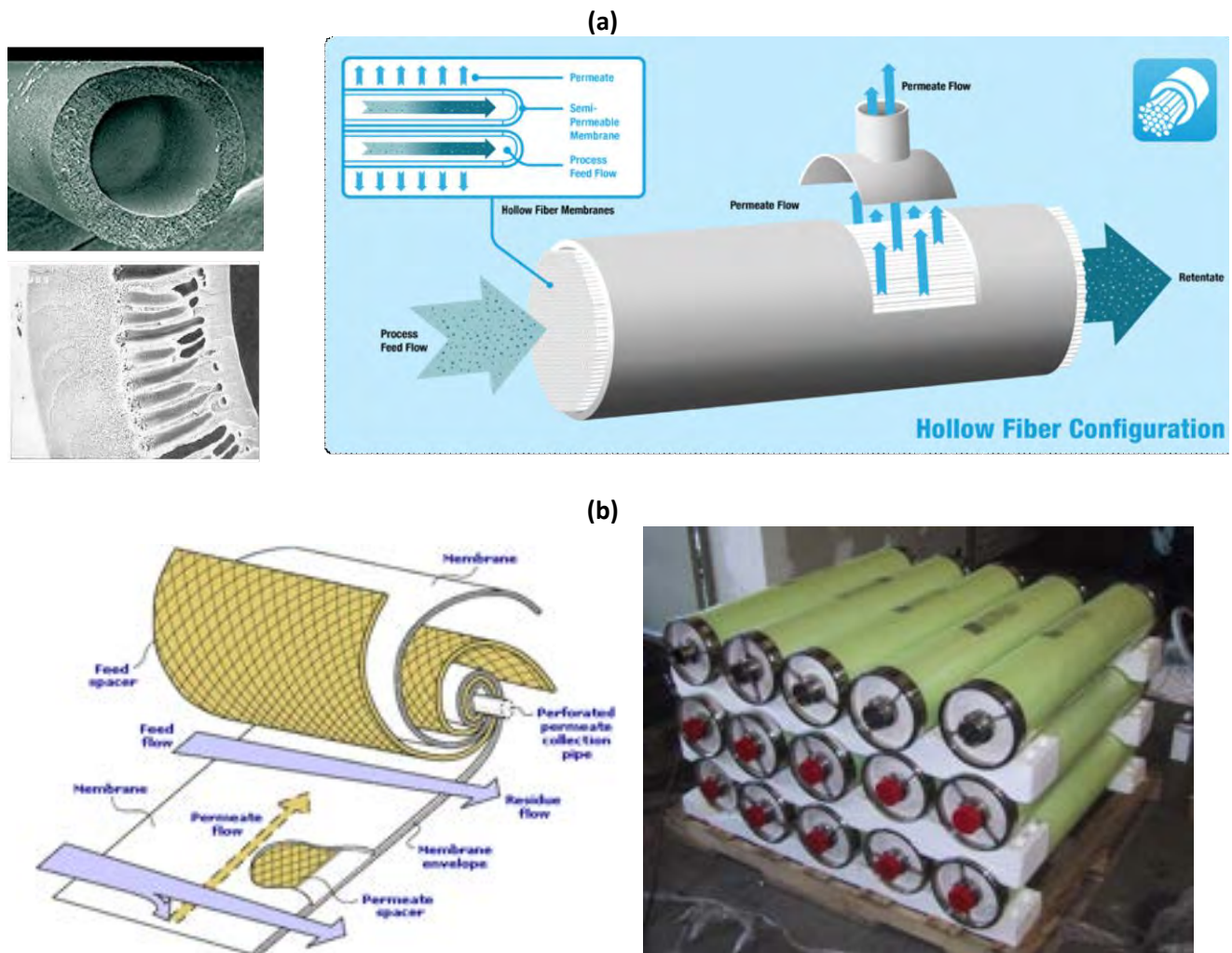


Figura 2: (a) Immagine SEM della sezione di una membrana a fibra cava (sinistra) e schema di un modulo a membrana a fibre cave (destra). (b) Schema di funzionamento di una membrana piana a spirale avvolta (sinistra) e foto di moduli a membrana a spirale avvolta pronti per il montaggio (destra). Foto contenuta nel [report](#) dei progetti NETL DOE T43085 e NT05312.

## 2.2 Membrane Polimeriche per la purificazione del Synthetic Natural Gas (SNG) e limite superiore di Robeson

Tra i vari processi di separazione di gas, quelli in cui si richiede la rimozione selettiva di CO<sub>2</sub> (da CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, o N<sub>2</sub>) sono ultimamente i più studiati, per esigenze che vanno dalla purificazione dei gas, alla produzione di combustibili, alla cattura di CO<sub>2</sub> per scopi ambientali. La rimozione di CO<sub>2</sub> da CH<sub>4</sub>, in particolare, che è di interesse per il presente progetto in quanto questi sono i due componenti chiave della miscela del SNG, è stata effettuata usando membrane polimeriche sin dai primi anni '60, per l'addolcimento del gas naturale, e i primi impianti industriali sono stati installati negli anni '80 (Kvaerner-GMS, Universal Oil Products e Cynara). Tra le diverse membrane usate per questa applicazione, quelle polimeriche sono largamente le più diffuse. In particolare, industrialmente si usano le poliimidi (PI) e l'acetato di cellulosa (CA).[8-9]

La separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> presenta delle caratteristiche peculiari perché la permeazione della CO<sub>2</sub> è favorita rispetto a quella del CH<sub>4</sub> sia da un fattore termodinamico (la CO<sub>2</sub> è più solubile del CH<sub>4</sub>, data la sua maggiore condensabilità e affinità coi polimeri) che di mobilità, in quanto il diametro cinetico della CO<sub>2</sub> è inferiore rispetto a quello del CH<sub>4</sub> (3.3. contro 3.8 Å) e quindi ha una maggiore diffusività. Le selettività però di solito sono più basse rispetto alla separazione di una miscela quale quella CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> perché la differenza tra i valori di S e D di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> non è così marcata.

Le membrane **poliimidiche** in particolare, risultano tra quelle vetrose le più idonee alla separazione della miscela CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, grazie a una spiccata selettività, in particolare quelle fluorurate che contengono il gruppo **6FDA** (2,2'-bis-(3,4-dicarbossifenil) esafluoropropano dianidride).[10-11] Tale gruppo contiene a sua volta il gruppo, molto ingombrante, esafluoropropano C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> che inibisce la mobilità intramolecolare del polimero, impedisce l'impacchettamento denso delle catene lasciando ampie regioni di volume libero disponibile per la diffusione dei gas,[12] e conferisce rigidità. Pertanto le membrane poliimidiche a base di 6FDA sono tra le più idonee per la separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Un'altra poliimide interessante e ampiamente studiata è la Matrimid®, che tuttavia non è permeabile quanto le PI a base di 6FDA.

Un quadro comparativo delle proprietà di vari materiali per la separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> è riportato nella **Tabella 1**, dove oltre ai valori di permeabilità alla CO<sub>2</sub> e selettività CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sono riportati altri fattori utili a determinare l'idoneità della membrana, quali la presenza di fenomeni di plasticizzazione, invecchiamento, la T<sub>g</sub> che determina stabilità termica, la solubilità in solventi che determina la processabilità. In questa Tabella non sono incluse le membrane selezionate per questo lavoro, che sono le più recenti (dal 2008 in poi) e sono trattate nel dettaglio nel seguito.

Anche per la miscela CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, come per molte altre di interesse industriale, è stato tracciato un diagramma di Robeson, che è riportato nella Figura 3. Il limite superiore (upper bound) per la coppia CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> è stato tracciato per la prima volta nel 1991 raccogliendo i dati di tutti i polimeri conosciuti a quel tempo, e poi ritracciata nel 2008, grazie alla sintesi di nuovi materiali. Il limite superiore del 2008 è infatti circa parallelo, ma superiore rispetto a quella del 1991.[13] Matematicamente la relazione del limite superiore è esprimibile come:

$$a_{ij} = k \times P_i^n \quad (9)$$

Dove i valori di  $k$  ed  $n$  valgono, per la separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, 1.073×10<sup>6</sup> Barrer e -2.626 (1991); 5.369×10<sup>6</sup> Barrer e -2.636 (2008).[13]

Va specificato che questo limite vale per le membrane che usano esclusivamente il meccanismo di soluzione-diffusione, senza ricorrere al cosiddetto trasporto facilitato. Questo meccanismo, molto studiato di recente, prevede l'aggiunta di gruppi carrier basici, mobili (ossia sali disciolti nella matrice come per esempio il KOH) o fissi (solitamente gruppi amminici attaccati alla catena polimerica), alla membrana polimerica: tali gruppi in presenza di acqua reagiscono con la CO<sub>2</sub> permettendone la diffusione non solo come gas disciolto ma anche in complesso con il carrier. Si ha, quindi, un meccanismo di diffusione con reazione chimica che aumenta notevolmente il flusso di CO<sub>2</sub> rispetto a quello di tutti gli altri gas, portando ad un contemporaneo aumento di permeabilità e selettività che permette a queste membrane di posizionarsi nettamente al di sopra del limite di Robeson.[14-15] Tuttavia questi materiali, seppur studiati da diversi anni, non hanno ancora raggiunto una maturità tale da renderli sviluppabili su larga scala. Essi

presentano infatti diverse criticità che devono essere ancora superate. Le membrane devono sempre operare in condizioni di elevata umidità, che possono creare problemi di resistenza meccanica e di durata. Inoltre si va incontro a progressiva perdita del carrier, che viene espulso dalle membrane a causa della pressione che ad esse è applicata o perché dilavato da eventuali condense di vapore acqueo. Oltre a questo, le membrane a trasporto facilitato risultano poco adatte per separazioni a pressioni elevate a causa di una progressiva perdita di performance dovuta alla perdita di carrier già menzionata, al compattamento della membrana ed a fenomeni di saturazione dei carrier da parte della  $\text{CO}_2$  disciolta.[16] Per tali criticità, le membrane a trasporto facilitato possono essere una buona soluzione in separazioni di miscele gassose, quali ad esempio quella  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ , per le quali le selettività delle membrane polimeriche tradizionali sono basse.

Quando Robeson diede alla stampe il suo lavoro, era stato da poco pubblicato un articolo che riportava le eccezionali proprietà di una classe di nuovi materiali,[17] i cosiddetti thermally rearranged (TR) polymers, che eccedevano il limite appena tracciato. Robeson pensò quindi di disegnare, con una linea tratteggiata, il nuovo ipotetico limite superiore, in attesa di conferme sperimentali alle performances dei TR polymers. Dal 2008 molti gruppi di ricerca hanno iniziato a lavorare su questi materiali dalle proprietà sorprendenti, che sono stati di recente ottenuti anche nella forma pre-commerciale di fibre cave (hollow fibers).[18]

Nel presente lavoro, abbiamo pertanto deciso di concentrarci su questa categoria di membrane, che risulta estremamente promettente da diversi punti di vista, in quanto combina eccellenti proprietà di separazione a ottima robustezza termica e chimica. Nelle sezioni successive verranno illustrate le caratteristiche delle membrane TR in generale, e di quella scelta per questo progetto.

**Tabella 1: Proprietà di varie membrane polimeriche idonee per la separazione del SNG**

| Membrana               | P (bar) | T (°C) | P $\text{CO}_2$ (Barrer) | $\alpha$ ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) | Plastic. | Ageing | T <sub>g</sub> (°C) | Sol.              | Comm. | Rif. |
|------------------------|---------|--------|--------------------------|----------------------------------------|----------|--------|---------------------|-------------------|-------|------|
| Matrimid®              | 34.5    | 35     | 10                       | 35.7                                   | Si       | Parz.  | 338                 | si                | si    | [19] |
| PDMS                   | 2-4     | 23     | 3800                     | 3.17                                   | no       | No     | -125                | si                | si    | [20] |
| PEBAX                  | 2       | 30     | 24                       | 15.6                                   | no       | No     | -53                 | si                | si    | [21] |
| PC                     | 20      | 30     | 2                        | 27.2                                   | si       | No     | 150                 | si                | si    | [22] |
| Nafion® (secco)        | 2       | 35     | 2.43                     | 23.8                                   | si       | No     | 125                 | si                | si    | [23] |
| Nafion® (umido)        | 2       | 35     | 185 (UR75%)              |                                        | si       | No     | 125                 | si                | si    | [24] |
| Poliammidi             | 2       | 35     | 11                       | 36.3                                   | si       | Parz.  | 300                 | si                | si    | [25] |
| Poliimide 6FDA-1,5-NDA | 10      | 35     | 22.6                     | 49                                     | si       | Parz.  | 320                 | si                | No    | [26] |
| PTMSP                  | 2       | 30     | 28000                    | 2.15                                   | no       | si     | n.d.                | si                | Si    | [27] |
| PMP                    | 2       | 25     | 11000                    | 3.7                                    | no       | si     | n.d.                | si                | si    | [28] |
| PIM-1                  | 2       | 25     | 5300                     | 16.1                                   | no       | si     | n.d.                | si                | no    | [29] |
| PSf                    | 5       | 35     | 5.4                      | 27                                     | no       | no     | 186                 | si                | Si    | [30] |
| PES                    | 5       | 35     | 3.2                      | 24.6                                   | no       | no     | 225                 | si                | Si    | [30] |
| CA                     | 1       | 35     | 3                        | 35.3                                   | si       | no     | 190                 | si                | Si    | [31] |
| TBPC                   | 1       | 35     | 5.5                      | 34                                     | no       | no     | 263                 | si                | Si    | [32] |
| PPO                    | 2       | 35     | 85                       | 5.3                                    | no       | no     | 220                 | si                | Si    | [33] |
| PVTMS                  | 2       | 25     | 180                      | 11                                     | no       | si     | n.d.                | si                | No    | [34] |
| 6FDA-6FpDA             | 1       | 35     | 76                       | 36                                     | si       | no     | 320                 | si                | No    | [6]  |
| Teflon Amorfo AF2400   | 1-15    | 35     | 2200                     | 6.5                                    | no       | no     | 260                 | si, perfluorurati | si    | [35] |

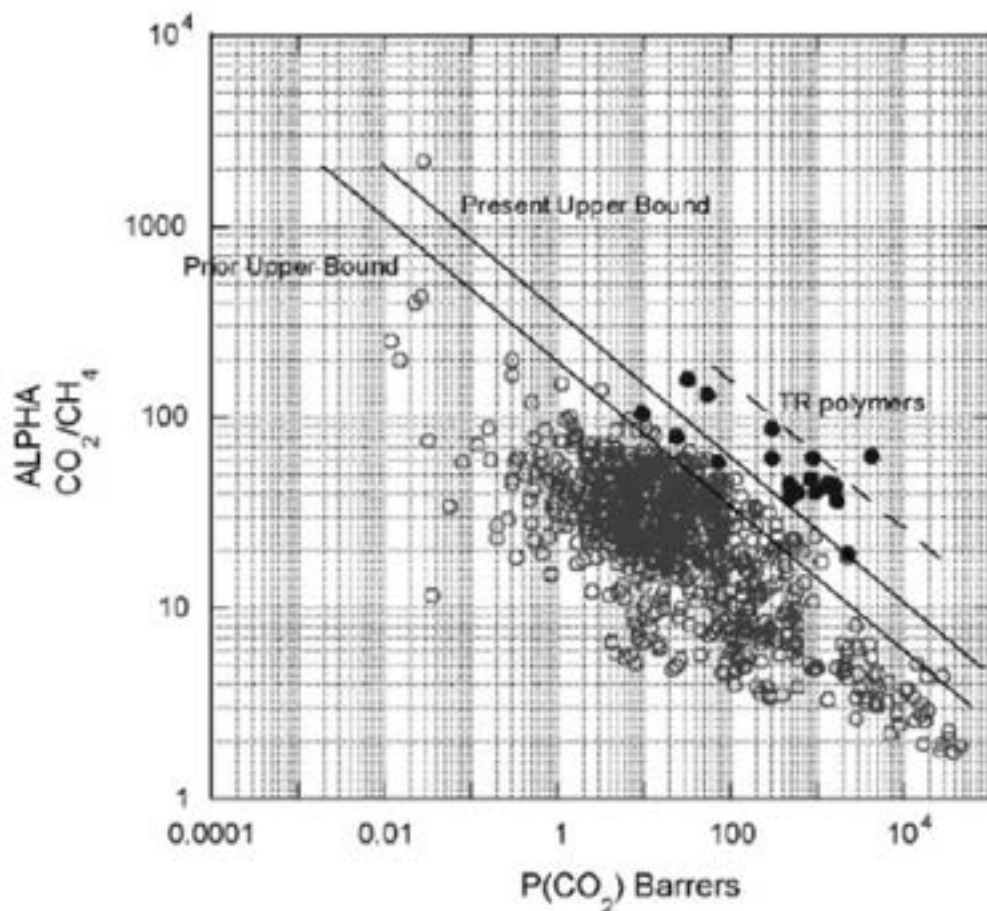


Figura 3: Diagramma di Robeson per la separazione  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  con membrane polimeriche. I simboli scuri sono relativi ai TR polymers. [13]

### 2.3 Membrane con proprietà che superano il limite di Robeson: TR membranes

L'idea delle membrane TR nasce dall'osservazione che esistono dei polimeri, i polibenzossazoli (PBO) che, pur potenzialmente idonei per la separazione  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  per le proprietà permeoselettive e per una notevole resistenza termica e chimica, non vengono utilizzati perché, una volta polimerizzati, sono insolubili nei solventi organici. Tali materiali sono polimeri aromatici interconnessi con anelli eterociclici: la struttura di catena è quindi molto rigida perché risulta inibita la rotazione relativa degli anelli. Se da un lato questa caratteristica conferisce selettività, resistenza termica e chimica, dall'altra rende il polimero insolubile, e quindi non processabile nella forma di film sottile richiesta per la produzione di membrane su larga scala. Di recente tuttavia, un gruppo coreano ha proposto una via alternativa per ottenere membrane di PBO della geometria desiderata. [17,36]

In particolare, a partire da poliimidi aromatiche, le orto-idrossipoliimidi (oHPI), con una reazione di interconversione termica si ottengono materiali, le membrane riarrangiate termicamente, che corrispondono chimicamente a dei polibenzossazoli (TR-PBO). Le oHPI aromatiche di partenza (precursori) possono essere sintetizzate a partire dalla reazione di policondensazione di anidridi con bis-orto-diidrossidiammine aromatiche, usando metodi ben assodati. [37] Le poliimidi aromatiche sono da tempo studiate per le loro eccellenti proprietà di selettività ai gas, ma hanno una permeabilità modesta. In virtù di migliorare proprietà quali il volume libero frazionario e la rigidità del polimero, proprietà che contribuiscono a migliorare la permeoselettività e la resistenza alla plasticizzazione, sono state considerate le membrane riarrangiate termicamente.

La conversione indotta termicamente (riarrangiamento) prevede il rilascio di una molecola di  $\text{CO}_2$  per ciascun gruppo imidico reagito, a temperature comprese tra i  $350^\circ\text{C}$  e i  $450^\circ\text{C}$ , dove la temperatura ottimale dipende dalla  $T_g$  del precursore o-HPI. Sebbene il meccanismo di riarrangiamento sia ancora controverso, la struttura chimica finale della reazione corrisponde sicuramente a quella di un PBO, come dimostrato da analisi spettroscopica, e questa trasformazione è responsabile dell'enorme aumento di permeabilità ai gas che consegue dalla conversione. Un ulteriore vantaggio derivante dalle elevate temperature di trattamento è la comparsa di legami intercatena, o crosslinks, che aumenta la resistenza alla plasticizzazione e all'invecchiamento fisico rispetto alle membrane precursori o-HPI.[37]

Tuttavia, e a causa delle sopra menzionate considerazioni sul tradeoff tra permeabilità e selettività, a un aumento di uno-due due ordini di grandezza della permeabilità corrisponde un decremento, seppur contenuto, della selettività. Questo è dovuto al fatto che la conversione produce un aumento del volume libero FFV del materiale, e una conseguente minore capacità del materiale di "setacciare" le molecole gassose sulla base delle dimensioni. Tuttavia i valori di selettività, specialmente nel caso della miscela  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  sono ancora estremamente elevati e si aggirano intorno al valore di 20. Probabilmente il maggiore svantaggio della conversione sono le elevate temperature richieste per il processo (quella che produce la più elevata permeabilità è  $450^\circ\text{C}$ ): oltre al dispendio energetico che può diventare un costo aggiuntivo nella produzione su larga scala, e può portare a una parziale decomposizione. Tuttavia sono allo studio diversi metodi alternativi che consentono di abbassare la temperatura di conversione.

La maggior parte delle membrane TR analizzate in letteratura è preparata a partire da una poliidamide che contiene, come dianidride, la 6FDA. Tra le diidrossidiammine aromatiche costituenti la poliidamide precursore sono state esaminate in letteratura pochi esemplari: quelle più investigate sono la 2,2-bis(3-ammino-4-idrossifenil) esafluoropropano (APAF) e la 3,3-diidrossibenzidina (pHAB). La seconda è molto più economica e garantisce al materiale poliidamico finale anche una migliore resistenza termica. D'altro canto, APAF è migliore in termini di solubilità nei solventi organici e processabilità del materiale finale, inoltre, la sua minore temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) consente di ottenere riarrangiamento termico a temperature inferiori. Tuttavia, la sua minore reattività rende difficoltoso ottenere poliidamidi ad elevato peso molecolare. Pertanto, la maggioranza delle membrane TR studiate in letteratura viene ottenuta dalla conversione termica della poliidamide p-HAB-6FDA, sintetizzata a partire dai monomeri pHAB e 6FDA sopra menzionati, che sono anche disponibili commercialmente. (Figura 4)

## 2.4 Membrane TR utilizzate in questo studio

Il materiale utilizzato in questo studio è stato sintetizzato a partire dal monomero 6FDA, commerciale, e un monomero diamminico, il meta-HAB,[37] (3,3'-diammino-4,4'-diidrossibifenile), non disponibile commercialmente, isomero del commerciale pHAB.(Figura 4) Tale monomero è polimerizzato con 6FDA in modo da ottenere la corrispondente poliidamide, da qui in avanti indicata brevemente con la sigla **mPI** (Figura 4). Questo polimero ha dimostrato di avere buona processabilità in solventi organici e buone proprietà di filmatura, nonché notevoli proprietà meccaniche simili a quelle della poliidamide ottenuta a partire dal monomero pHAB (da qui in avanti indicata brevemente con la sigla **pPI**). Inoltre, il mPI ha dimostrato, una volta trattato termicamente, di iniziare a convertirsi in PBO a temperature abbastanza basse, e di avere maggiore grado di volume libero, e maggiore permeabilità alla  $\text{CO}_2$  secca, di quello ottenuto a partire dal precursore di tipo pPI (Vedi Tabella 2).[37] In particolare, sebbene i precursori abbiano simili valori di permeabilità alla  $\text{CO}_2$  (10 per il pPI e 12 per il mPI rispettivamente) e di selettività  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (63 e 67 rispettivamente), e nonostante, a parità di temperatura di trattamento, il materiale ottenuto a partire da mPI abbia un grado di conversione minore di quello ottenuto a partire da pPI (88% contro 96% a  $450^\circ\text{C}$  di trattamento), la permeabilità del materiale riarrangiato a partire da mPI è nettamente superiore rispetto a quella del materiale ottenuto a partire dal suo isomero (720 contro 240 Barrer a  $450^\circ\text{C}$  di trattamento), con una selettività inferiore, ma ancora molto soddisfacente (23). Si è pertanto deciso di concentrare l'attenzione su questo materiale, che di qui in avanti indicheremo con la sigla mTR-PBO, e sulla poliidamide suo precursore mPI.

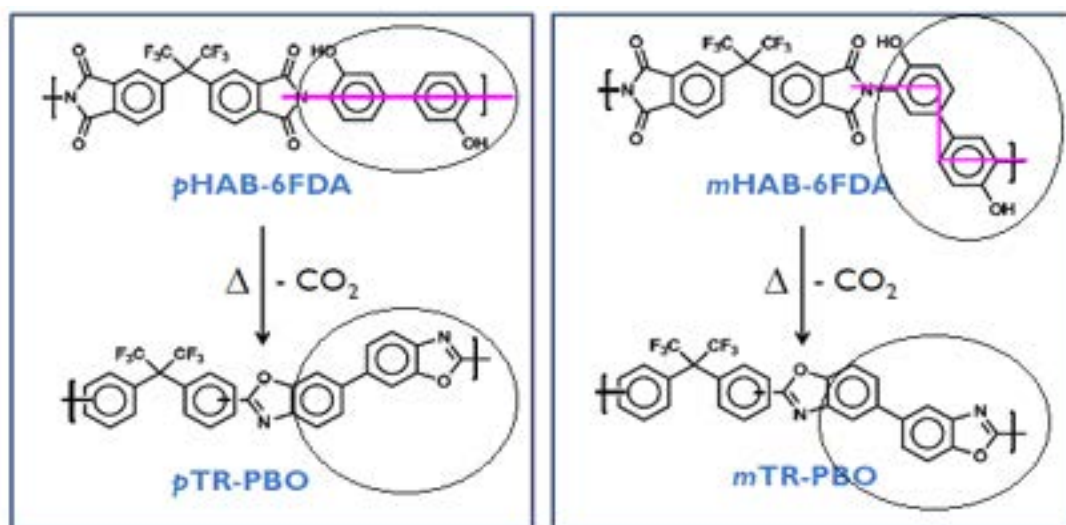


Figura 4: Meccanismo di riarrangiamento termico della membrana poliimidica pPI (sinistra) e mPI (destra) in polibenzossazolo riarrangiato di tipo para (pTR-PBO) e di tipo meta (mTR-PBO).

Tabella 2 Proprietà fisiche e permeabilità (a 30°C e 1 atm) dei materiali TR[37]. In grassetto i materiali esaminati in questo lavoro. TRX indica polimeri riarrangiati termicamente e X indica la temperatura di trattamento

| Codice polimero  | Grado di conversione in TR-PBO(%) | Densità (g/cm <sup>3</sup> ) | FFV          | P (CO <sub>2</sub> ) , (Barrer) | α(CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) |
|------------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| pHAB-6FDA        | 0                                 | 1.458                        | 0.160        | 10                              | 63                                   |
| pTR350           | 11                                | 1.453                        | 0.159        | 16                              | 55                                   |
| pTR400           | 86                                | 1.373                        | 0.176        | 57                              | 38                                   |
| pTR425           | 90                                | 1.361                        | 0.182        | 66                              | 35                                   |
| pTR450           | 96                                | 1.337                        | 0.194        | 240                             | 31                                   |
| <b>mHAB-6FDA</b> | <b>0</b>                          | <b>1.438</b>                 | <b>0.170</b> | <b>12</b>                       | <b>67</b>                            |
| mTR350           | 16                                | 1.431                        | 0.170        | 18                              | 60                                   |
| mTR400           | 70                                | 1.364                        | 0.188        | 150                             | 36                                   |
| mTR425           | 77                                | 1.351                        | 0.193        | 160                             | 30                                   |
| <b>mTR450</b>    | <b>88</b>                         | <b>1.329</b>                 | <b>0.202</b> | <b>720</b>                      | <b>23</b>                            |

## 2.5 Metodologia sperimentale

### 2.5.1 Assorbimento di gas ad alta pressione

La misura dell'assorbimento di gas è stata condotta a 35°C su diversi gas: N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> a pressione comprese tra 0 e 30 bar. Solo nel caso dell'azoto, per limiti tecnici, l'isoterma di solubilità è stata misurata fino a 7 bar, ma data la sua linearità è possibile estrapolarla facilmente fino ai 30 bar.

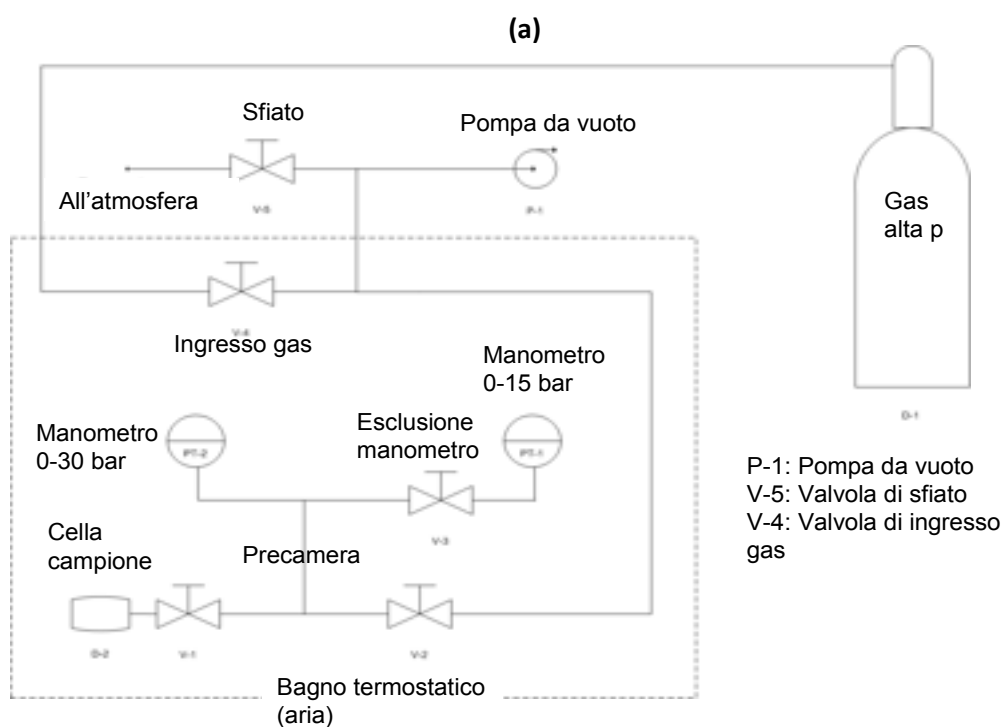
La misura è condotta in un impianto sviluppato presso il DICAM, che si basa su una misura manometrica della pressione di gas all'interno di una cella contenente il campione, di volume noto e costante, mantenuto a temperatura costante. L'impianto è detto "a decadimento di pressione" (pressure decay), e la procedura di prova è la stessa, indipendentemente dalla natura del gas analizzato. Si tratta di una procedura standard che segue la norma ASTM D1434, di riferimento per questo tipo di misure.

Grazie alla misura della pressione si risale, utilizzando l'equazione di stato di Peng e Robinson, alla misura del numero di moli di gas all'interno del volume. Le moli di gas iniziali vengono determinate precisamente all'inizio della prova facendo penetrare il gas in una camera chiusa di volume noto in assenza di campione (precamera), successivamente si apre la valvola che connette la precamera alla camera contenente il campione, anch'essa di volume noto: al calo di pressione iniziale, a gradino, dovuto all'espansione di volume del gas per la connessione delle due camere, segue un calo di pressione che è dovuto all'assorbimento di gas nel campione.

All'equilibrio, si osservano invarianza della pressione del gas e il raggiungimento di un valore stabile di massa assorbita all'interno del polimero. Questa condizione consente quindi di fissare un punto (pressione di equilibrio e assorbimento di equilibrio) sull'isoterma di assorbimento. Lo step successivo si ripete allo stesso modo, ma con una pressione di gas incrementata, fino al valore massimo che è di circa 30 bar.

Gli elementi sensibili sono due sensori di pressione del tipo Honeywell STJE. Per prove da 0 a 15 bar si usa il manometro con fondo scala 15 bar, che garantisce una accuratezza di misura pari allo 0.05 % del fondo scala, per misure da 15 a 30 bar si isola il manometro di bassa pressione e si legge il segnale su un manometro analogo con fondo scala 30 bar, avente anch'esso accuratezza dello 0.05% del fondo scala.

Da queste prove è anche possibile ricavare, tramite una opportuna analisi dei dati cinetici, la diffusività, che esprime la mobilità del gas nella membrana polimerica, secondo una equazione che rappresenta la soluzione del bilancio di materia nel caso di condizioni al contorno (pressione del gas) variabili nel tempo.[38]



**Figura 5: (a) schema e (b) foto di impianto pressure decay per la solubilità di gas ad alta pressione**

### 2.5.2 Assorbimento di umidità

Le misure di assorbimento di umidità seguono un principio analogo a quello usato per le prove di gas, ma sono eseguite su un altro impianto, sempre sviluppato presso il DICAM, che ha caratteristiche operative leggermente diverse.[6] Si tratta di un sistema a decadimento di pressione in cui, date le basse pressioni a

cui si conduce la prova nel caso di vapori insaturi puri come l'umidità, si usa un sensore di pressione molto più sensibile. In particolare il manometro utilizzato è di tipo capacitivo, con accuratezza proporzionale al valore letto di pressione, e non al fondo scala, che mantiene quindi la stessa accuratezza in tutto l'intervallo di pressione considerato, e ha fondo scala 1000 mbar. Il sistema è termostato ad aria.

### 2.5.3 Permeazione di gas a umidità controllata

L'impianto di permeazione di gas umidi costituisce un prototipo sviluppato all'interno del DICAM ed è un esemplare unico nel panorama mondiale. Tra i vantaggi di questo tipo di impianto vi sono: i) possibilità di operare con qualsiasi gas senza dover sostituire i sensori, che sono basati sulla misura della pressione; ii) possibilità di variare la temperatura e la pressione del gas alimentato (20-60°C, e 1-15 bar); iii) possibilità di regolare l'umidità da 0 a 95%; iv) misura della permeabilità del gas in una membrana con una concentrazione d'acqua uniforme. Lo schema dell'impianto è mostrato nella Figura 6.

Questa ultima caratteristica lo differenzia dalla maggior parte degli apparati sperimentali analoghi, che alimentano alla membrana una corrente di gas umido, mantenendo il vuoto o un gas inerte secco a pressione atmosferica nel lato valle. In queste condizioni si ha nella membrana un trasporto contemporaneo di molecole di gas e di acqua, che possono dar luogo a fenomeni di diffusione multicomponente, e rende difficile l'interpretazione dell'effetto della presenza di umidità sulle prestazioni di separazione della membrana stessa. Nell'impianto DICAM, invece, la membrana è esposta alle stesse condizioni di umidità da entrambe le facce, per cui le molecole di acqua nella membrana sono globalmente immobili, non essendovi un gradiente di concentrazione di questa specie tra monte e valle. Questo tipo di tecnica simula bene le condizioni di funzionamento e consente di evidenziare unicamente l'effetto dell'umidità sulla morfologia della membrana, che determina delle conseguenze sul trasporto dei gas. L'apparato di permeazione misura il flusso di penetrante gassoso che attraversa la membrana nell'unità di tempo come aumento di pressione dell'ambiente di valle, il cui volume è stato precedentemente calibrato, grazie ad un manometro capacitivo MKS Baratron (fondo scala 100 mbar, accuratezza 0.15% del valore letto, precisione 0.01 mbar). Un apparato di pre-miscelazione del penetrante garantisce l'esatto valore di umidità relativa del gas utilizzato, tramite un sistema di controllori di flusso Bronkhorst che lavorano su di una corrente secca, prelevata direttamente dalla bombola e di una satura, ottenuta dal gorgogliamento nella corrente nell'apposito saturatore. Un sensore di umidità (Vaisala RH: 0-100%; T : - 40/+80 °C) sulla corrente in uscita consente di controllare il quantitativo di acqua presente nella corrente di penetrante che è alimentata in continuo alla cella di permeazione, e opportunamente spurgata nella corrente di retentato. La temperatura è mantenuta costante da un bagno di acqua coibentato di dimensioni 60x60x60 cm. La prova di permeazione procede prima condizionando la membrana alla attività d'acqua desiderata (alla corrispondente pressione parziale), e, una volta raggiunta l'equilibratura del sistema, si procede a fluire la corrente di gas umido nel lato di monte della membrana stessa. Un video dimostrativo del funzionamento dell'impianto è disponibile su [YouTube](#).

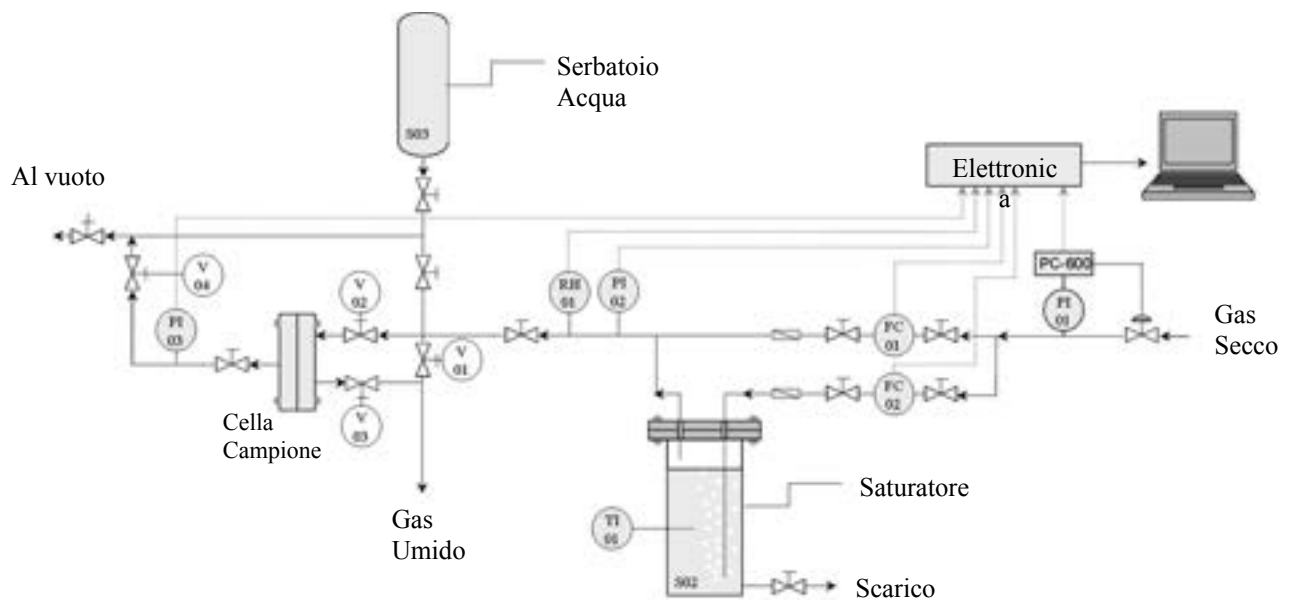


Figura 6: (a) Schema e (b) [Video](#) dell'impianto di permeazione a umido presso il DICAM

## 2.6 Piano sperimentale

Le analisi preliminari hanno stimolato e motivato la scelta del precursore mPI come quello ottimale per gli scopi del progetto per le sue proprietà di performance selettiva ma anche per l'eccellente resistenza termica e chimica.

Nel corso del progetto pertanto si è condotta un'analisi approfondita delle proprietà di trasporto fondamentali di vari gas nei materiali in questione (solubilità e diffusività), dell'effetto della pressione su queste proprietà, dell'assorbimento di umidità e della permeabilità di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in funzione dell'umidità relativa, dato che diversi studi mostrano come questa variabile abbia un effetto deprimente sulla permeabilità dei gas nei materiali poliididici,[5-7] e polibenzossazolici.[39]. In particolare lo studio è stato strutturato nel seguente modo:

- ❖ Misura della solubilità e diffusività di vari gas (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) coinvolti nelle miscele di SNG, a T ambiente, e al variare della pressione, nella membrana precursore **mPI** e in quella riarrangiata termicamente alla temperatura più alta di trattamento (450°C), **mTR-PBO**: tale analisi consente di:  
i) ottenere tutti i parametri fondamentali del trasporto che vanno a costituire la permeabilità, al variare della pressione; ii) ottenere i parametri di modelli (dual mode model) per la descrizione compatta delle proprietà di solubilità dei materiali esaminati e la loro estensione al caso multicomponente; iv) comprendere l'effetto del riarrangiamento termico sulla termodinamica e la cinetica del processo di permeazione.
- ❖ Misura dell'assorbimento e diffusione di umidità, a varie umidità relative (UR), nella membrana precursore **mPI** e in quella riarrangiata termicamente **mTR-PBO**: tale misura consente di quantificare la quantità di umidità assorbita da ogni membrana per poterla poi mettere in relazione con l'andamento della permeabilità delle membrana al variare dell'umidità della corrente.
- ❖ Misura della permeabilità di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a temperatura ambiente e a umidità relative comprese tra 0 e 75%. Determinazione dell'andamento della permeabilità e selettività ideale con l'umidità relativa della corrente.
- ❖ Valutazione della stabilità temporale delle proprietà delle membrane (ageing)
- ❖ Inquadramento della performance della membrana (precursore e riarrangiata) nel diagramma di Robeson ed effetto della umidità e dell'invecchiamento.

## 2.7 Preparazione dei polimeri e sintesi delle membrane

Il protocollo di preparazione delle poliididi mPI è stato proposto per la prima volta da ricercatori del gruppo di Chimica Macromolecolare del ICTP CSIC di Madrid nel 2014.[37] I polimeri sono quindi stati preparati in collaborazione con tale Gruppo, con cui il DICAM ha una collaborazione scientifica da alcuni anni. Il monomero diamminico mHAB viene sintetizzato e successivamente fatto reagire con 6FDA a formare prima acido poliamico e poi la poliidide mPI.

Una volta ottenuta la poliidide, si procede alla sintesi della membrana. Il protocollo di sintesi prevede la filmatura in forma di membrana piana con un processo di solution casting, dissolvendo il polimero in solvente n-metil-2-pirrolidone con una soluzione al 10% in peso. La soluzione viene deposta su un disco di Petri in una cappa aspirata e il solvente rimosso con un lento riscaldamento fino a 250°C su di una piastra riscaldata fino ad ottenere una membrana solida e di spessore omogeneo.

Il protocollo di trattamento della membrana solida prevede il riscaldamento fino a 300°C in ambiente inerte con una rampa di 5°C/min, il mantenimento a 300°C per 2 o 3 h per completare la rimozione del solvente, (per il precursore PI) e poi il raggiungimento della temperatura finale di riarrangiamento (450°C nel nostro caso) con una rampa di 5°C/min e il mantenimento della T finale per 30 min o 1h.

La membrana usata, la stufa per il trattamento termico e la cella di permeazione in cui viene inserita per le prove sono mostrate in Figura 7.

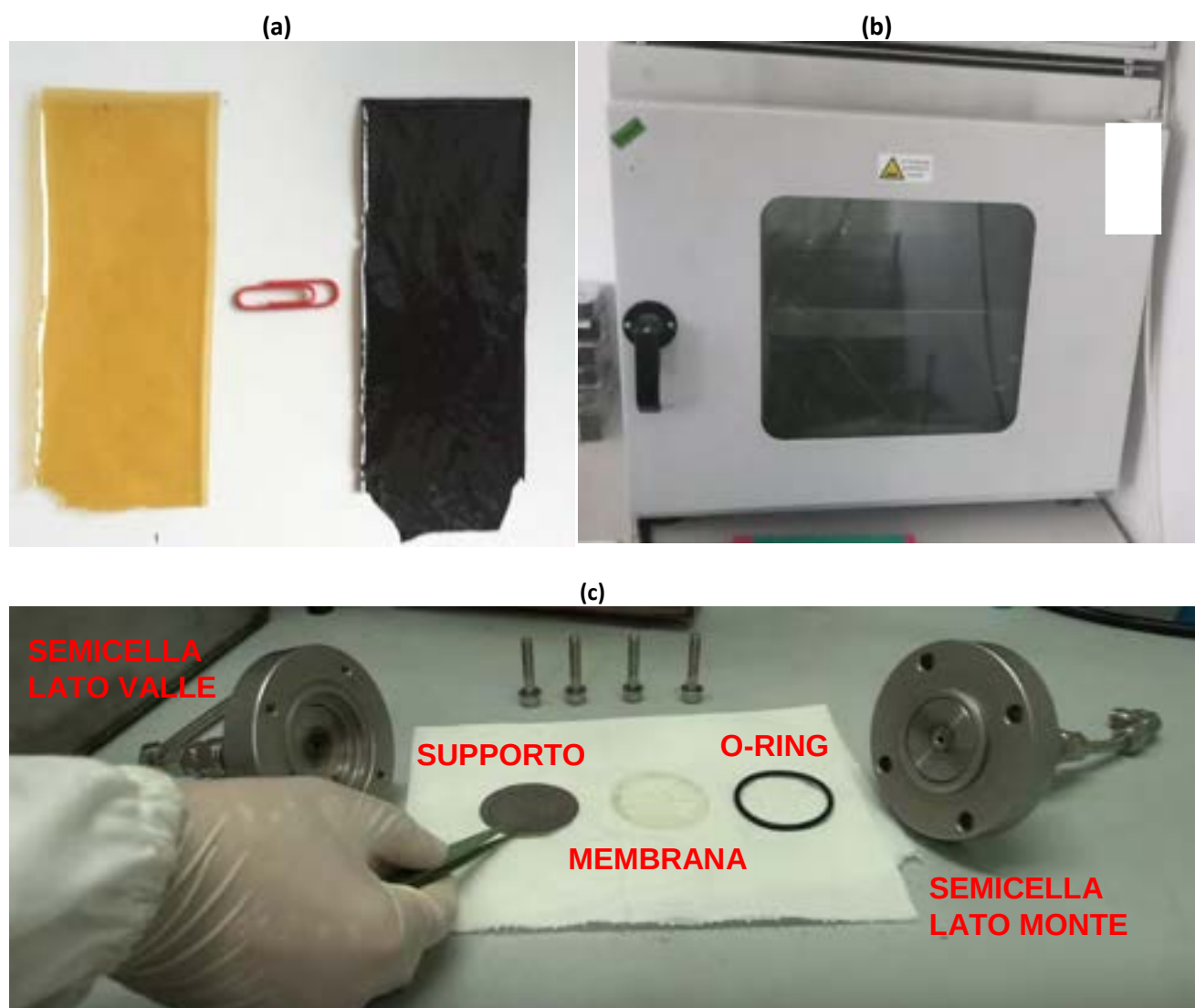


Figura 7: (a) Membrana poliimidica di partenza (sinistra) e membrana TR PBO trattata a 450°C per 30 min (destra). (b) Stufa da vuoto per trattamento termico dei campioni. (c) cella per la permeabilità

## 2.8 Caratterizzazione delle membrane

### 2.8.1 Solubilità di gas ad alta pressione

I test di solubilità hanno coinvolto i gas  $N_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$  a  $35^\circ C$  e a pressioni crescenti fino a 30 bar con il protocollo "pressure decay". Le isoterme di solubilità, che riportano i dati di gas assorbito in funzione della pressione di gas, sono riportati in Figura 8 e mostrano un andamento lineare, per quanto riguarda il  $N_2$ , mentre hanno una concavità rivolta verso l'asse delle pressioni, tipica dei polimeri vetrosi, nel caso di  $CH_4$  e  $CO_2$ . Le solubilità, dato la diversa condensabilità dei gas, seguono il seguente ordine:  $S(CO_2) > S(CH_4) > S(N_2)$ . Inoltre in entrambi i casi si osserva distintamente l'effetto del riarrangiamento termico, che produce un netto aumento della solubilità, dovuto sostanzialmente all'aumento del volume libero associato al riarrangiamento.

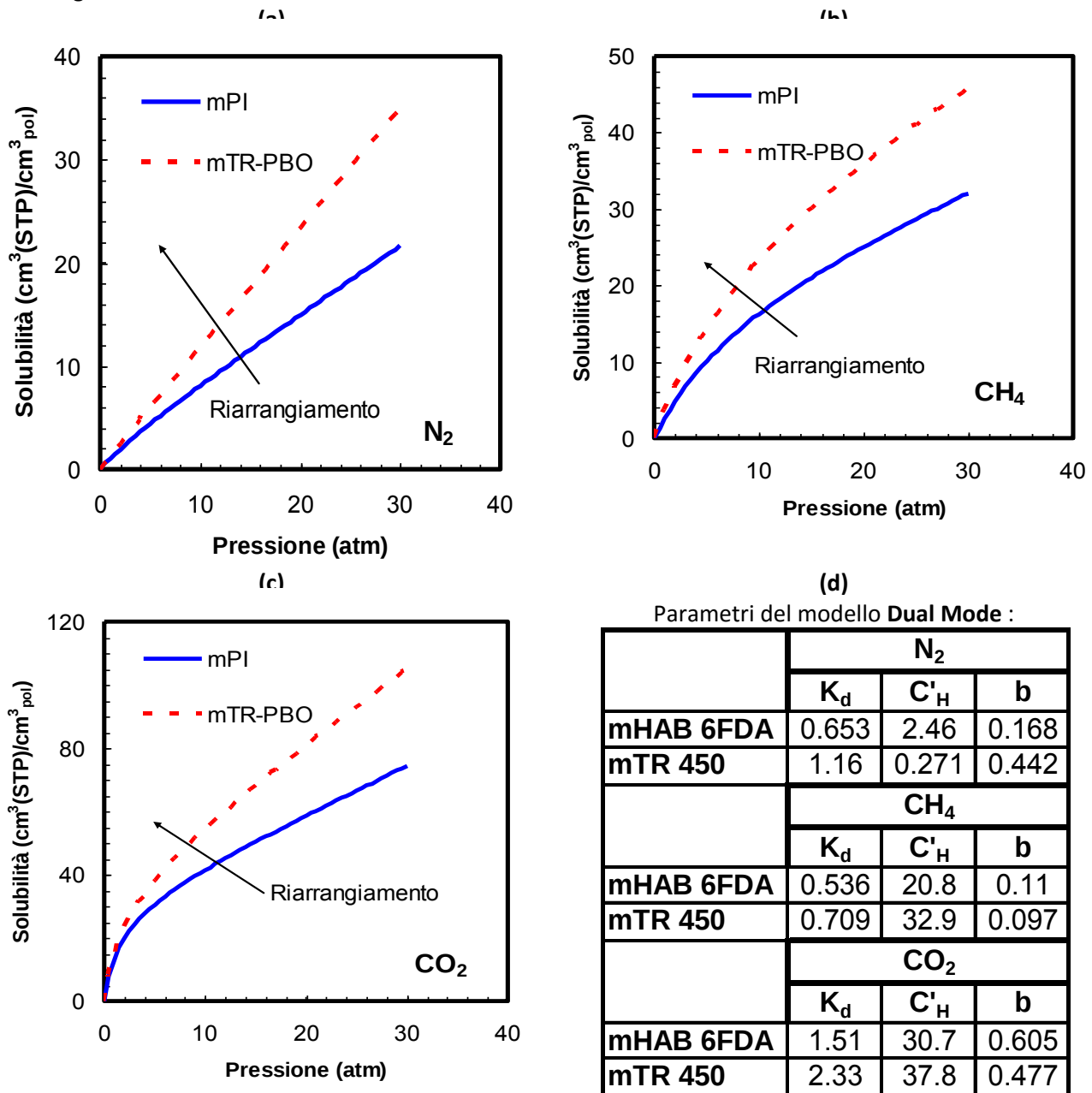


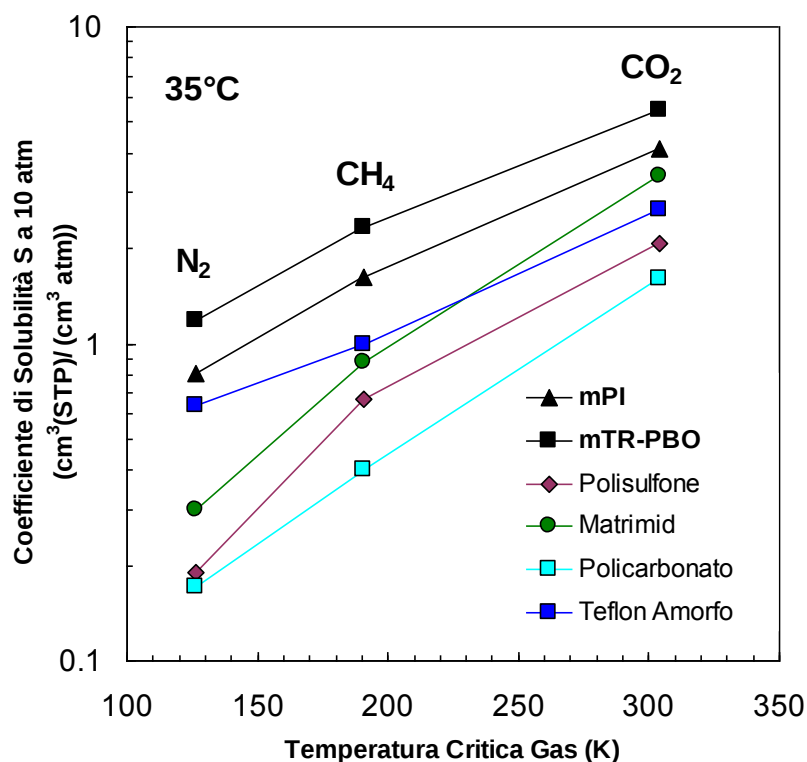
Figura 8: Isotherme di Solubilità di a)  $N_2$ , b)  $CH_4$  e c)  $CO_2$  nelle membrane Poliimidiche precursori (mPI) e nelle membrane termicamente riarrangiate (mTR-PBO), a  $35^\circ C$ . d) Parametri del modello dual mode per la solubilità

Per riportare in forma compatta i dati ottenuti si può utilizzare un modello empirico che serve a descrivere la solubilità di un gas in un polimero vetroso, il Dual Mode Model:[40]

$$C = K_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (10)$$

Che rappresenta l'assorbimento nel polimero vetroso come la somma di un meccanismo tipo Henry (dissoluzione di un gas in un liquido) e di tipo Langmuir (adsorbimento di un gas in un solido poroso) e contiene i 3 parametri  $K_D, C'_H, b$  che sono ottenuti da un best fitting dei dati sperimentali. I parametri del modello sono riportati nella Figura. Il parametro  $K_D$  rappresenta l'andamento lineare assunto dalla curva all'aumentare della pressione, il parametro  $C'_H$  la curvatura iniziale della isoterma, tanto maggiore quanto è maggiore il volume libero del polimero.

Per confrontare la performance di questo materiale con altri usati in letteratura, abbiamo riportato in un grafico il valore del coefficiente di solubilità, calcolato come rapporto tra concentrazione di gas assorbito e pressione, valutato a 35°C e alla pressione di 10 atm, per i gas  $N_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ , in diverse membrane. I gas sono rappresentati dalla loro temperatura critica  $T_c$ , che è un ottimo indice del grado di condensabilità, perché a  $T_c$  maggiori corrispondono composti più condensabili perché più lontani dalla transizione critica. Si vede dalla Figura 9 come le solubilità dei vari gas analizzati siano superiori, sia nel precursore che nel materiale TR, a quelle dei più comuni materiali disponibili in commercio.

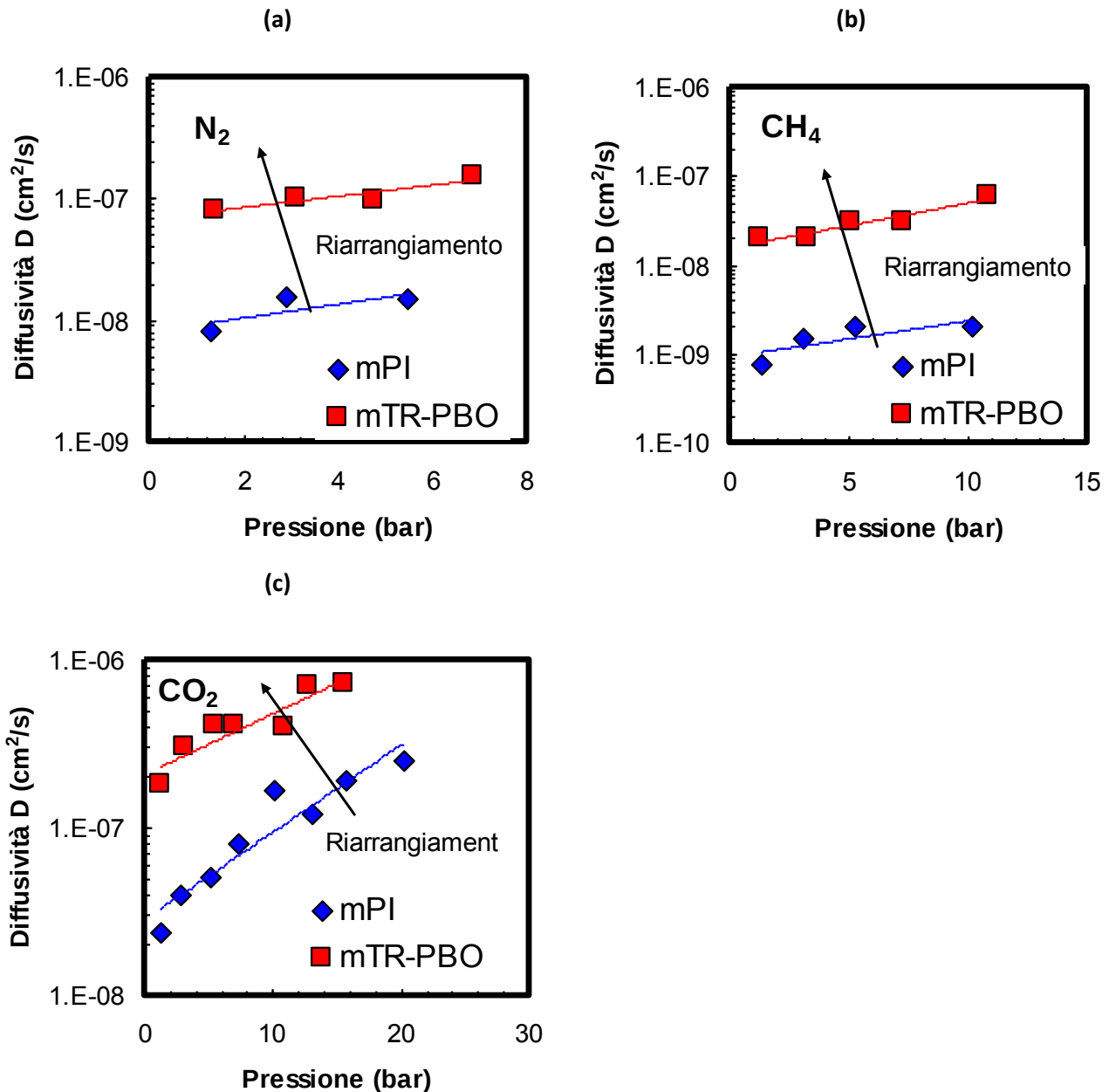


**Figura 9: Coefficiente di solubilità S, valutato come C/p a 10 atm e 35°C, di vari gas in vari polimeri vetrosi idonei per la separazione di SNG e per i materiali studiati in questo lavoro. In ascissa la temperatura critica del gas**

### 2.8.2 Diffusività di gas ad alta pressione

Nell'impianto di assorbimento è possibile ottenere, dalla cinetica del processo, anche il coefficiente di diffusione medio ad ogni step di pressione. Questi valori sono stati ottenuti per i vari gas e le due membrane considerate, a 35°C, e riportati in Figura 10. Si può innanzitutto notare che la diffusività dei vari gas nelle varie membrane aumenta all'aumentare della pressione, con un andamento che è più marcato

per la  $\text{CO}_2$  rispetto agli altri gas. Inoltre si può notare per tutti i gas un sensibile aumento, pari a circa un ordine di grandezza, del coefficiente di diffusione a parità di pressione i seguito alla conversione di PI in PBO. Questo andamento è conseguenza diretta dell'aumento di volume libero, e si nota che la diffusività è più influenzata della solubilità dall'aumento di questa grandezza, come è ragionevole attendersi, data una dipendenza esponenziale di  $D$  da FFV descritta dalla teoria del volume libero. In ogni caso, l'aumento contemporaneo di  $S$  e  $D$  associato alla conversione da PI e PBO è responsabile di un notevole aumento della permeabilità, che è noto per questi materiali e che viene analizzato e riportato nel seguito.

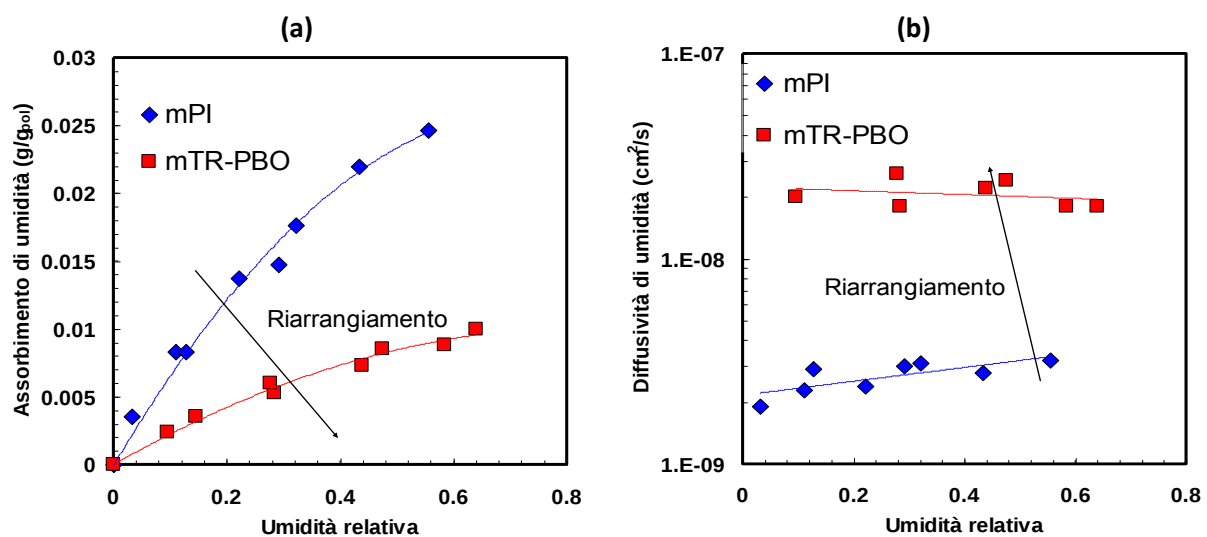


**Figura 10: Diffusività di gas a)  $\text{N}_2$ , b)  $\text{CH}_4$ , c)  $\text{CO}_2$  in membrane PI e TR-PBO ricavate in questo progetto, a  $35^\circ\text{C}$ , in funzione della pressione (dati ottenuti dalla cinetica di assorbimento)**

### 2.8.3 Assorbimento e diffusione di umidità

Nella Figura 11a sono visibili i dati di assorbimento di umidità a varie umidità relative. Quello che si nota, come già era stato evidenziato da Scholes et al.[39] nel caso del materiale ottenuto dal monomero pPI, è un

calo dell'assorbimento di umidità associato al riarrangiamento termico, che assorbe solo l'1% in massa di umidità al 60% di umidità relativa. Questo è legato al fatto che nella conversione scompaiono i gruppi liberi -OH, idrofili. È interessante notare come invece la grandezza cinetica del trasporto, cioè la diffusività, riportata nella Figura, aumenti in seguito al riarrangiamento: questo perché la diffusività è influenzata quasi unicamente dalla variazione di volume libero, che è positiva in seguito al riarrangiamento, e non dalle caratteristiche chimiche della struttura. L'aumento della diffusività al vapore d'acqua è quindi del tutto ragionevole ed in linea anche quantitativamente con quanto si vede per i gas  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  nello stesso materiale. Per quanto riguarda l'effetto di questi fenomeni sulla permeabilità dei gas da separare, la grandezza che è maggiormente influente è l'assorbimento di umidità: questo perché, nonostante i valori di assorbimento di umidità nelle poliimidi siano decisamente bassi (dell'ordine di pochi punti percentuali in massa), esse hanno un notevole effetto sulla permeabilità, perché le molecole di acqua occupano spazi di volume libero della membrana, rallentando la diffusione dei gas.[7]



**Figura 11: (a)assorbimento di umidità, a varie umidità relative, a 35°C. (b) diffusione di umidità a varie umidità relative, a 35°C**

#### 2.8.4 Permeabilità di gas secchi ed effetto dell'umidità.

In questa sezione è stata analizzata la permeabilità di membrane mPI e riarrangiate mTR-PBO, nei confronti di  $CO_2$  e  $CH_4$ , a 35°C e a varie umidità relative. Innanzitutto si può osservare, a ciascuna umidità, l'effetto notevole del riarrangiamento termico sulla permeabilità dei precursori PI, che corrisponde a un aumento di 2 ordini di grandezza, e conferma qualitativamente i valori già osservati in letteratura per questa categoria di materiali.

Come premesso, ci si attende un calo di permeabilità a tutti i gas all'aumentare dell'umidità. Le prove sono state condotte sulle due membrane alla temperatura di 35°C e a umidità crescenti fino al 75% nell'impianto descritto nella sezione sperimentale. Come si vede, in entrambi i tipi di materiali e per entrambi i gas si ha un calo di permeabilità all'aumentare dell'umidità (Figura 12). Va notato che gli ultimi due punti relativi alla permeabilità della  $CO_2$  in condizioni di maggiore umidità nella membrana mTR-PBO sono stati stimati per estrapolazione in quanto gli strumenti di misura hanno risentito di problemi durante la prova.

Se si va a confrontare l'effetto dell'umidità sulla permeabilità in termini relativi rispetto alla permeabilità secca, si può notare che, a parità di umidità relativa e per entrambi i gas, la membrana mTR è sempre meno influenzata dalla presenza di umidità rispetto alla membrana poliimidica di partenza (Figura 13). Infatti si osserva che, al 75% di umidità, la permeabilità di  $CO_2$  nella membrana mPI cala del 70%, mentre nella membrana TR cala meno, del 58%. Questo andamento è associato al minore assorbimento percentuale di umidità osservato in questa membrana e riportato nel precedente paragrafo.

Si nota anche che la permeabilità della CO<sub>2</sub> delle membrane secche hanno un valore più basso di quello dichiarato in letteratura, sia per le mPI che per le mTR-PBO. Come vedremo nel paragrafo dedicato, questa discrepanza è legata a un fenomeno di ageing.

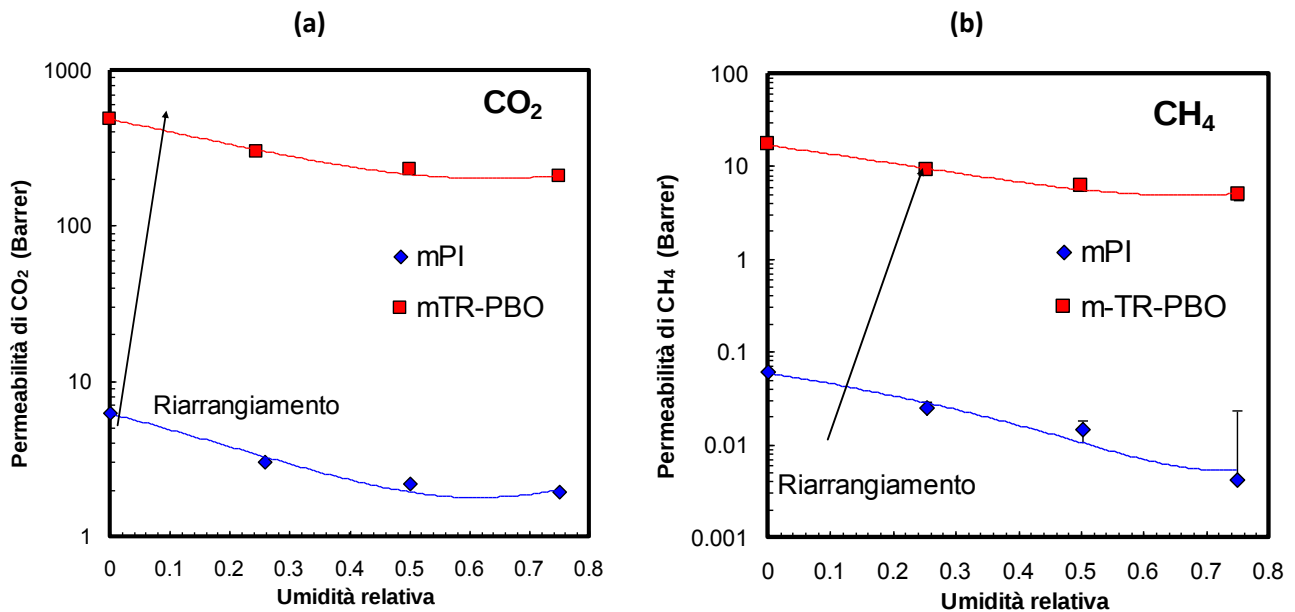


Figura 12: Permeabilità di CO<sub>2</sub> (a) e CH<sub>4</sub> (b) a varie umidità relative nel polimero mPI e mTR-PBO

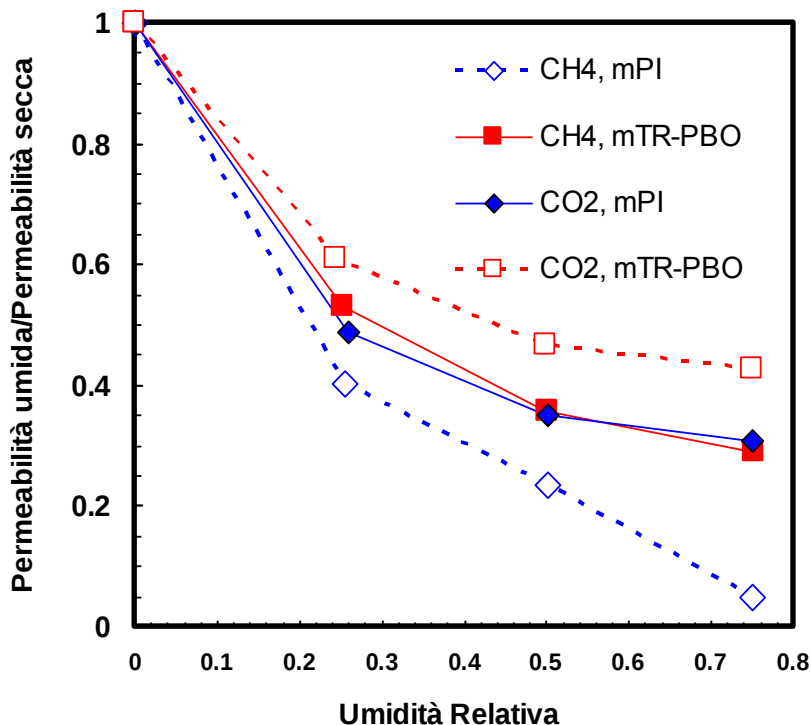
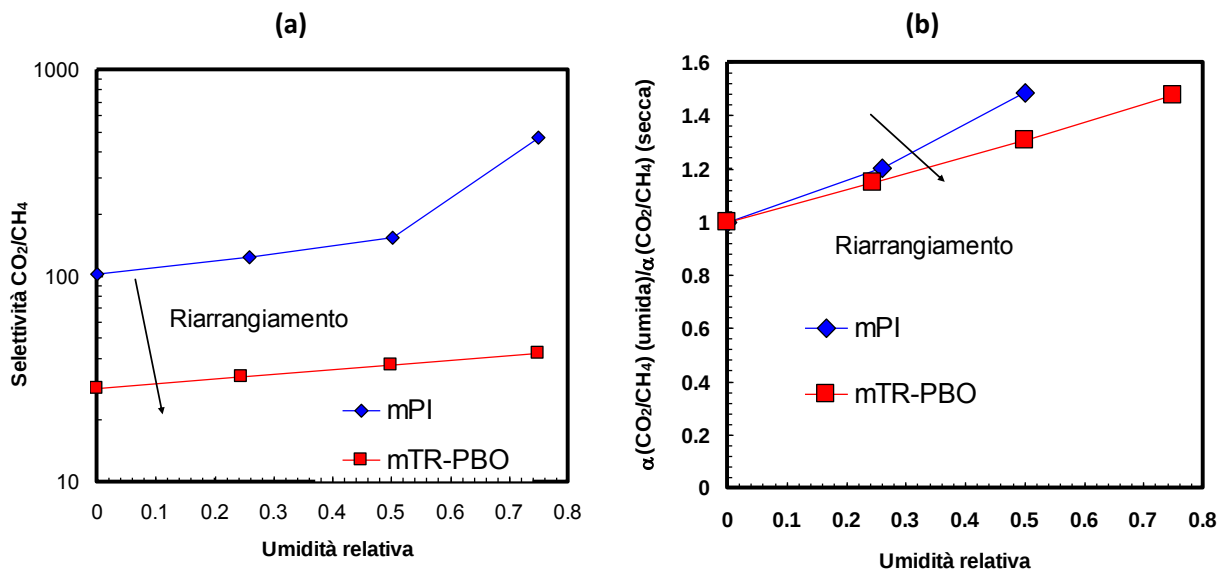


Figura 13: Effetto relativo dell'umidità sulla permeabilità ( $P_{umido}/P_{secco}$ ) a CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in membrana mPI e mTR-PBO, a varie umidità .

### 2.8.5 Selettività ideale

In questa sezione riportiamo i dati di selettività ideale  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , cioè stimata sulla base dei dati di permeabilità dei gas puri, nella membrana mPI e mTR-PBO, a varie umidità relative. I dati sono riportati in Figura 14a. Come si vede, e come era lecito attendersi dato precedenti risultati di letteratura, la selettività è inferiore, di un fattore pari a circa 3, nella membrana mTR-PBO rispetto alla mPI. Questo fenomeno è associato all'aumento di volume libero, che se da un lato favorisce la permeabilità di tutti i gas, in termini relativi favorisce maggiormente la permeabilità dei composti meno permeabili, il  $\text{CH}_4$  in questo caso. Infatti all'aumentare del volume libero aumenta la permeabilità, ma diminuisce la capacità della membrana di discriminare le molecole sulla base delle diverse dimensioni.

L'effetto dell'umidità sulla selettività è evidente nella Figura 14b, che riporta la variazione relativa di selettività, rispetto al valore secco: in particolare si vede che la selettività ideale aumenta con l'umidità relativa in entrambi i materiali. Questo fenomeno è nuovamente spiegabile con la diminuzione del volume libero associata all'assorbimento di umidità, che satura porzioni di volume libero non più disponibili alla diffusione di gas. Si vede come il fenomeno sia più accentuato nella membrana mPI, caratterizzata da un minore volume libero di partenza e da un maggiore assorbimento di acqua a parità di umidità, che nella membrana mTR-PBO.



**Figura 14: (a) Selettività ideale  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a 35°C, a varie umidità relative, in membrana mPI e mTR-PBO. (b) Variazione relativa della selettività ideale rispetto al valore secco, a varie umidità relative, in membrana mPI e mTR-PBO**

### 2.8.6 Selettività in condizioni reali (gas miscelati) e plasticizzazione

Diversi studi hanno evidenziato nell'ultimo anno come la selettività delle membrane TR-PBO in condizioni reali (cioè misurata con esperimenti di permeazione di miscele binarie  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  o ternarie  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ ) [41-42] sono molto simili, o più alte rispetto a quelle misurate in fase pura. In particolare, Gleason et al.[41] hanno mostrato che la  $\text{CO}_2$  ad alta pressione in esperimenti con gas puro plasticizza il precursore poliimidico (pPI) ma non il corrispondente polimero TR. Inoltre, i dati di permeabilità di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  misurati in miscela hanno evidenziato che la permeabilità di  $\text{CO}_2$  (in miscela 50/50 con metano) rimane sostanzialmente invariata rispetto al caso del gas puro, mentre la permeabilità di  $\text{CH}_4$ , anziché aumentare come dovrebbe succedere se il fenomeno predominante fosse la plasticizzazione del polimero ad opera della  $\text{CO}_2$ , è ridotta rispetto al caso del gas puro. Questo fenomeno, che causa globalmente un aumento della selettività reale rispetto a quella ideale è dovuto al fatto, dimostrato da molti studi che, durante l'assorbimento di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  in polimeri vetrosi ad elevato volume libero e permeabilità,[43] il meccanismo

prevalente non è quello della plasticizzazione, quanto quella della competizione delle due molecole per l'assorbimento nel polimero, che risulta sempre sfavorevole all'assorbimento del CH<sub>4</sub> rispetto a quello della CO<sub>2</sub>, [44] e che riduce la permeabilità del CH<sub>4</sub>.

In sintesi quindi, in virtù di questi risultati di letteratura risulta ragionevole considerare valido, per la permeabilità della CO<sub>2</sub>, il valore misurato in fase pura anche nelle condizione multicomponente (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Per quanto riguarda la selettività CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, i risultati bibliografici indicano che la selettività reale è leggermente superiore rispetto a quella ideale. Nelle elaborazioni successive abbiamo ritenuto ragionevole considerare un valore pari a quello della selettività ideale, per mantenerci in condizioni conservative.

### 2.8.7 Invecchiamento (ageing)

Tutti i polimeri vetrosi, per quanto rigidi, sono soggetti in qualche misura all'ageing e bisogna quindi studiare anche questo fenomeno, che va a variare la performance della membrana nel tempo. Studi di letteratura sulle membrane TR hanno evidenziato fenomeni di ageing anche per questi materiali. [45]

In questo lavoro abbiamo studiato il problema confrontando la permeabilità e la selettività ideale di una membrana "fresca" e quelle di una membrana "invecchiata". I dati sono riportati in Figura 15 indicano che, per la poliidride si ha una diminuzione sensibile della permeabilità, più marcato per il CH<sub>4</sub> che per la CO<sub>2</sub> (-70% per CH<sub>4</sub>, -50% per CO<sub>2</sub>) che quindi comporta un aumento della selettività. Questo calo differenziato è del tutto coerente con quanto visto in precedenza in quanto l'ageing non è altro che una diminuzione del volume libero. Si vede inoltre che la diminuzione di permeabilità alla CO<sub>2</sub> è inferiore nel caso della membrana mTR-PBO, che parte da un volume libero iniziale maggiore. La riduzione è contenuta al 30% del valore iniziale. A una minore riduzione di permeabilità corrisponde necessariamente un minore aumento di selettività nel materiale riarrangiato, nel rispetto del tradeoff, come si vede dai valori riportati in Tabella 3.

**Tabella 3: Effetto dell'invecchiamento fisico: permeabilità e selettività delle membrane studiate in funzione del tempo a 35°C**

| Codice membrana       | P (CO <sub>2</sub> ) , (Barrer) | $\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) |
|-----------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|
| mPI (0 mesi) [37]     | 12                              | 67                                           |
| mPI (6 mesi)          | 6                               | 103                                          |
| mTR-PBO (0 mesi) [37] | 720                             | 23                                           |
| mTR-PBO (6 mesi)      | 488                             | 28                                           |

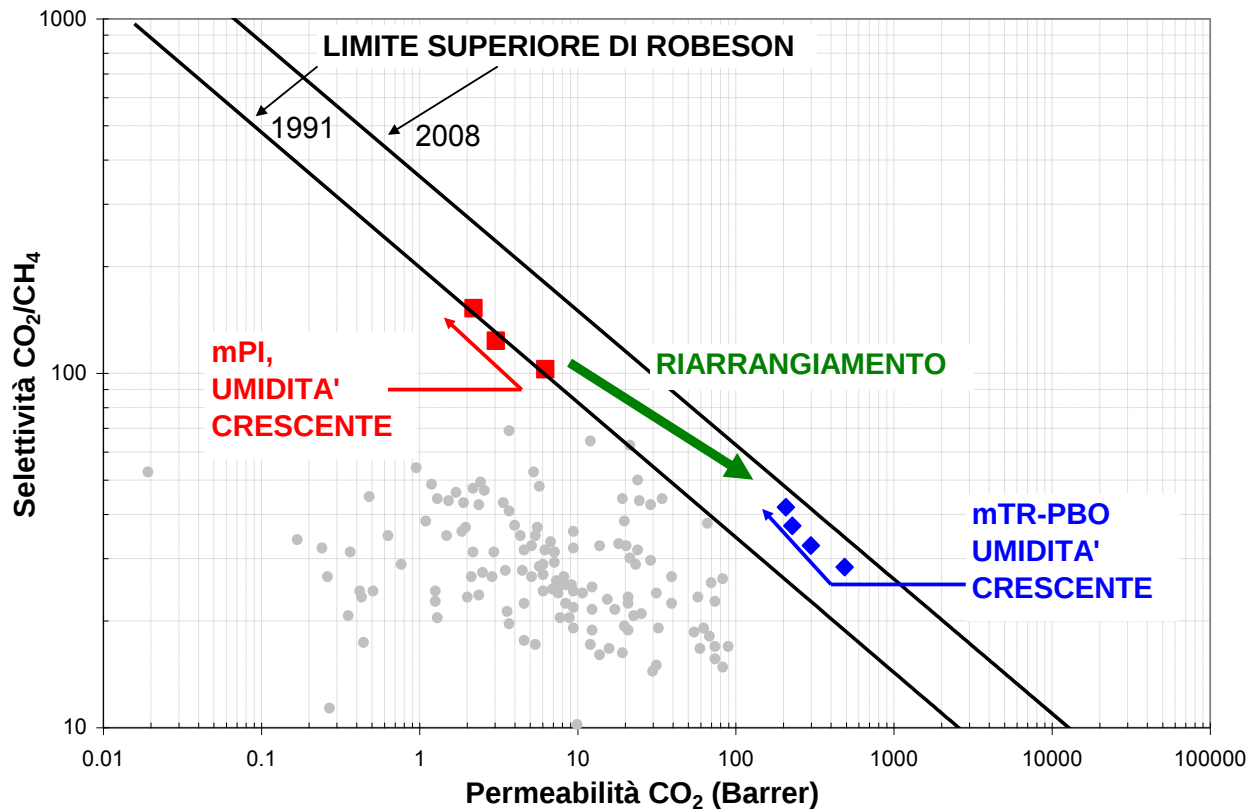
## 2.9 La prestazione delle membrane all'interno del diagramma di Robeson

Per inquadrare in un panorama più ampio le proprietà delle membrane studiate in questo lavoro, abbiamo riportato i vari dati di permeabilità ricavati, a varie umidità e a vari tempi, nel diagramma di Robeson che è comprensivo delle performance di tutti i materiali conosciuti. Nella Figura 15 a in particolare si possono vedere i dati relativi alla membrana mPI a varie umidità: le prestazioni sono ottime e ricadono sulla curva di trade off tracciata nel 1991 da Robeson, in una regione di permeabilità medio bassa ed elevata selettività. Al crescere dell'umidità le prestazioni risalgono la curva di Robeson, a causa della diminuzione di volume libero, con una minore permeabilità e una maggiore selettività ideale. I dati della membrana mTR-PBO invece giacciono decisamente più vicini al limite superiore di Robeson del 2008, nella regione delle elevate permeabilità e delle selettività medio alte. Anche in questo caso l'aumento dell'umidità corrisponde a un andamento dei dati che è all'incirca parallelo alla curva limite.

Nella Figura 15b invece, la stessa comparazione è stata fatta riportando la performance delle membrane studiate a diversi tempi di vita, per evidenziare l'effetto dell'invecchiamento, studiato nell'arco di 6 mesi. E' possibile vedere come l'invecchiamento, che determina una riduzione di volume libero, provochi un fenomeno del tutto simile a quello provocato dalla presenza di umidità, cioè uno spostamento della performance, circa parallelo al limite superiore di Robeson, verso minori permeabilità e maggiori selettività,

sia per la membrana mPI che per la mTR-PBO. Va detto che, mentre l'effetto dell'umidità è reversibile, cioè dovrebbe scomparire una volta rimossa l'acqua dalla corrente che lambisce la membrana, quello dell'invecchiamento è irreversibile, almeno per la membrana mTR-PBO che non è più solubile nei solventi organici e non può essere riportata nelle condizioni di partenza. Nella Figura 15b, a titolo di confronto, sono anche stati riportati gli analoghi dati relativi alle membrane pPI e pTR-PBO presi dalla letteratura. Le prestazioni di questi polimeri, in termini di permeabilità e, nel caso della PI anche di selettività, sono inferiori rispetto alle membrane studiate in questo progetto.

(a)



(b)

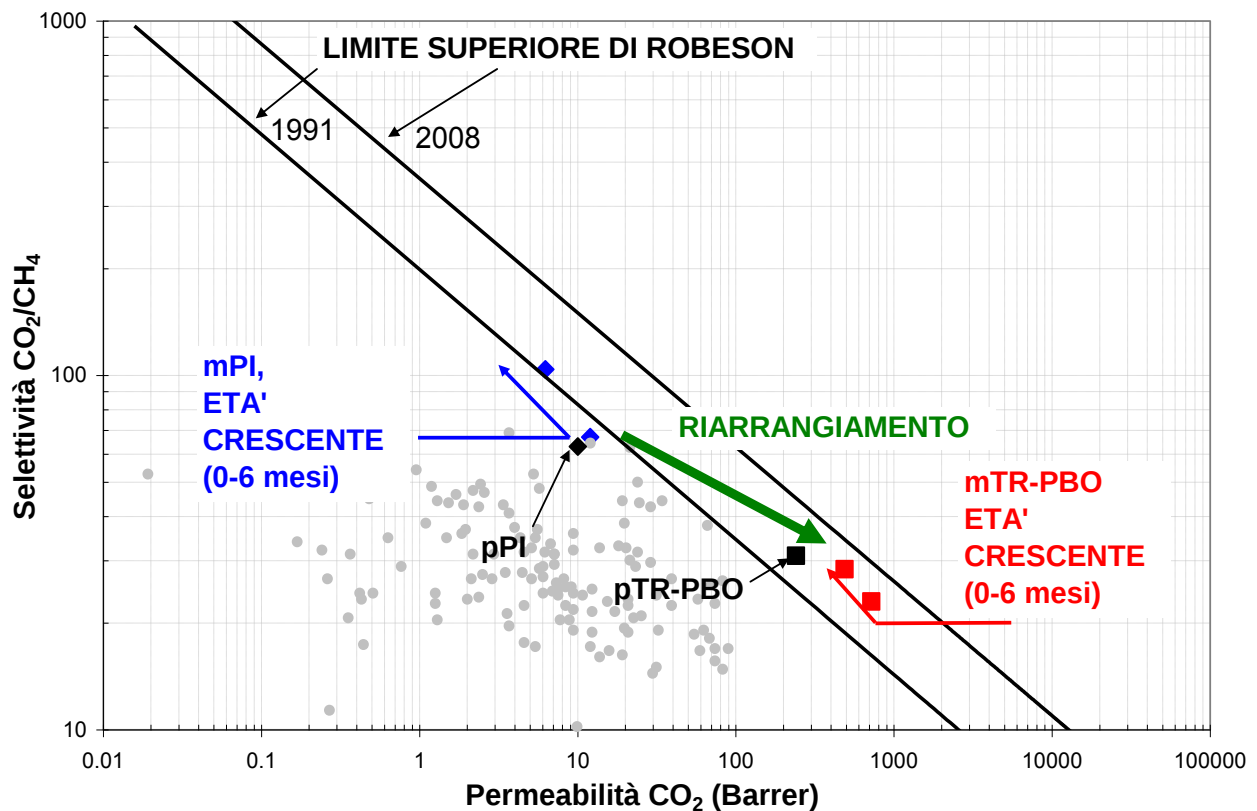


Figura 15: (a): performance delle membrane studiate in questo lavoro, a 35°C e a varie umidità (a) e vari tempi di vita (b) e confronto con il diagramma di Robeson per la coppia  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

## 2.10 La simulazione di un processo di separazione di SNG

Con una stima di massima è possibile valutare la superficie di membrana richiesta per avere una rimozione di CO<sub>2</sub> del 99% nella corrente di permeato, con fissati valori dei parametri e condizioni operative.

I calcoli sono stati eseguiti con un foglio di calcolo sviluppato dal DICAM che risolve le equazioni di bilancio di materia per i vari componenti che attraversano la membrana. I dati di superficie richiesta vanno utilizzati a scopo puramente indicativo ai fini del confronto membrana poliimidica/membrana riarrangiata piuttosto che come valori idonei ai fini del progetto del processo, in quanto si appoggiano su diverse approssimazioni. Le condizioni utilizzate per entrambe le membrane sono le seguenti:

Alimentazione:

1 NM<sup>3</sup>/h di SNG, 50% CO<sub>2</sub>, 50% CH<sub>4</sub>

Differenza di pressione : 10 bar

Spessore membrana: 1 micrometro

Temperatura: 35°C

Umidità relativa: 0

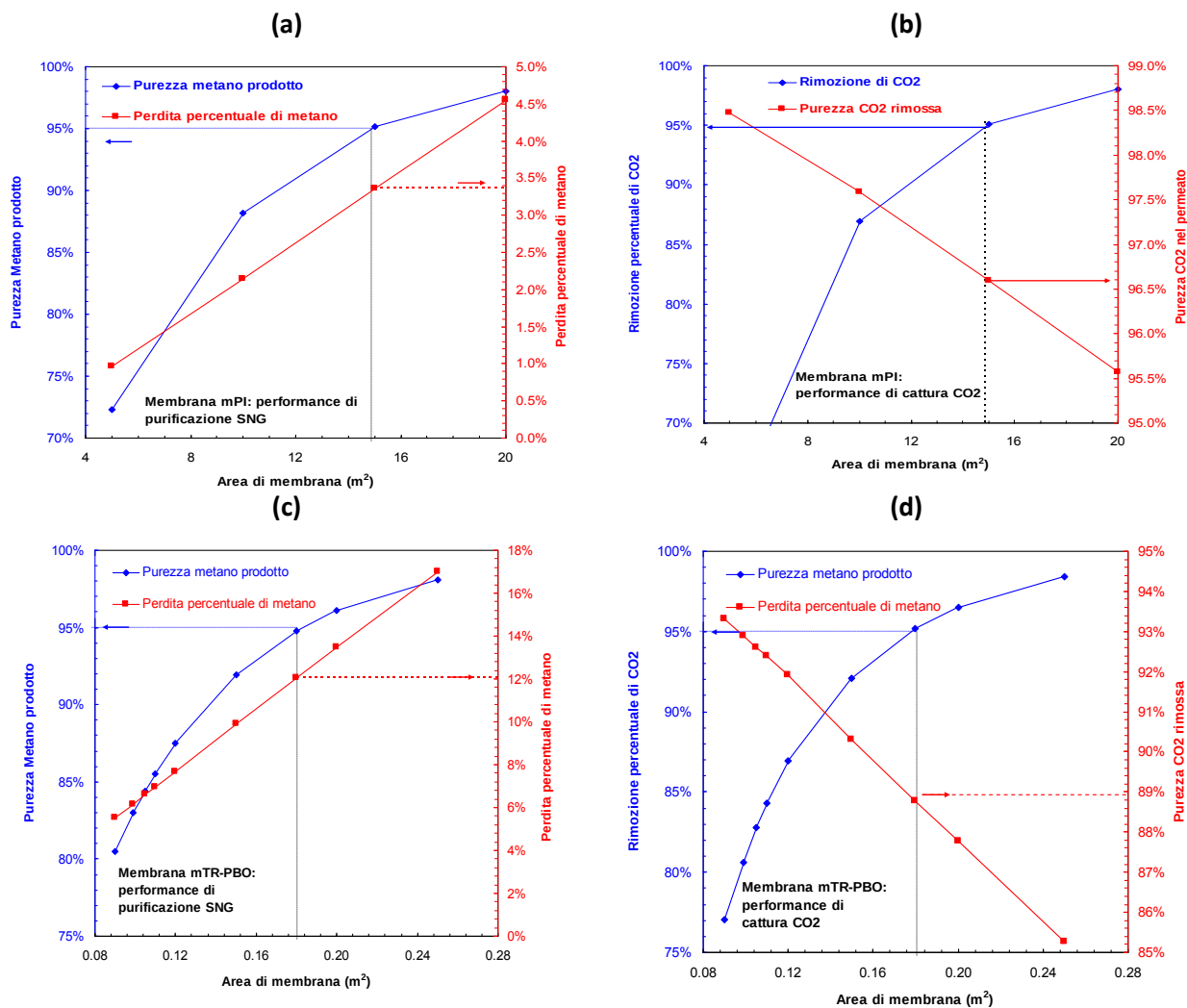


Figura 16: Stima di massima della superficie richiesta per la separazione SNG con le varie membrane analizzate: (a),(b) membrana mPI, (c), (d) membrana mTR-PBO.

Dalla Figura 16 si vede che con la membrana mPI invecchiata di 6 mesi è necessario una superficie di poco meno di 15 m<sup>2</sup> (molto alta) per avere una purezza di metano prodotto (in un singolo stadio a membrana)

del 95%: questo produce una perdita di metano di poco inferiore al 3.5% rispetto a quello presente nella corrente alimentata. Per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>, essa è rimossa, sempre con la superficie indicata, in quantità pari a circa il 95% di quella alimentata e la sua purezza nel permeato è del 96.5%.

Con la membrana mTR-PBO invecchiata di 6 mesi è necessario una superficie di circa 0.18 m<sup>2</sup> (moderata, ma 2 ordini di grandezza inferiore a quella della membrana mPI) per avere una purezza di metano prodotto (in un singolo stadio a membrana) del 95%: questo produce una perdita di metano di circa il 12% rispetto a quello presente nella corrente alimentata, superiore a quello della membrana mPI per una minore selettività. Per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>, essa è rimossa, sempre con la superficie indicata, in quantità pari a circa il 95% di quella alimentata e la sua purezza nel permeato è del 89%.

Come si vede il valore che differisce maggiormente, tra una membrana e l'altra, è la superficie richiesta per la separazione, che ovviamente è molto minore nel caso della membrana TR data la sua maggiore permeabilità. Con questa, si ha una perdita superiore di CH<sub>4</sub> nel permeato, e una minore purezza di CO<sub>2</sub>, a causa di una minore selettività, ma si tratta di una variazione contenuta. Un'altra considerazione riguarda lo spessore considerato, che è pari a 1 micrometro: in queste condizioni la membrana va supportata su un substrato microporoso, e le proprietà potrebbero anche avere delle variazioni rispetto a quelle di membrane più spesse, in ragione del diverso protocollo di ottenimento del film.

### 2.11 Future linee di sviluppo

La fattibilità del processo di purificazione del SNG con membrane di tipo TR-PBO, dimostrata preliminarmente in questo studio, richiede per essere completamente dimostrata l'estensione del lavoro a più elevati campi di temperatura. Studi recenti mostrano che la selettività dei materiali TR cala all'aumentare della temperatura, mentre la permeabilità aumenta. Tuttavia, la massima temperatura investigata è di 75°C,[42] mentre sarebbe fondamentale determinare il comportamento delle membrane almeno fino a 200°C, anche ai fini della valutazione della stabilità termica e chimica dei materiali sul lungo periodo e della resistenza ai gradienti termici durante le fasi transitorie del processo. Sicuramente poi è necessario verificare se le proprietà misurate su film di spessore medio, rimangono costanti anche al diminuire dello spessore: potrebbe infatti riscontrarsi una differenza dovuta al diverso protocollo di ottenimento. Va inoltre dimostrata con studi specifici l'assenza di plasticizzazione, e la resistenza alle alte pressioni, dato che il trattamento termico induce una certa fragilità nei materiali TR-PBO. Una volta accertate le proprietà in queste condizioni, si può scalare lo studio attraverso l'uso di membrane di superficie più elevata di quelle usate su scala di laboratorio, con geometria piana o tubolare, e alimentando correnti di portata maggiore.

## 3 Conclusioni

In questo progetto si è valutata la performance di membrane polimeriche per la applicazione nel processo di purificazione di SNG. L'analisi della bibliografia indica che, tra le membrane che sfruttano il meccanismo di soluzione-diffusione, quelle termicamente riarrangiate, cioè membrane di polibenzossazoli ottenute dalla conversione ad alte temperature di orto-idrossipoliimidi aromatiche fluorurate, sono le migliori per una serie di fattori: i) hanno eccellenti valori di permeoselettività, che giacciono vicino o sopra al limite superiore stabilito per il processo; ii) hanno eccellente resistenza termica e chimica; iii) possono essere processate e ottenute su larga scala nelle geometrie desiderate.

Il materiale scelto per il presente lavoro appartiene quindi a questa categoria, è stato di recente sintetizzato ed oggetto di una caratterizzazione preliminare che ha mostrato elevati valori di permeabilità. Si è condotta quindi una estesa caratterizzazione della performance della membrana riarrangiata, e della membrana poliimidica di partenza, in funzione di vari fattori operativi che influenzano le prestazioni.

Le membrane, ottenute nella forma di film sottili (circa 50 micron) e un'area di circa 10 cm<sup>2</sup>, sono state prima testate per i valori di solubilità e diffusività dei gas componenti il SNG, a varie pressioni fino a 30 bar. Il riarrangiamento induce un discreto aumento della solubilità, e un significativo aumento della diffusività, a

tutti i gas, per via dell'aumento del volume libero associato alla conversione. Di conseguenza anche la permeabilità, che è il prodotto di diffusività e solubilità, aumenta di due ordini di grandezza ed arriva a 500-700 Barrer per la  $\text{CO}_2$  a  $35^\circ\text{C}$ .

Si è poi studiato l'effetto dell'umidità sulle prestazioni delle membrane, tramite prove dirette di assorbimento che hanno mostrato che il riarrangiamento induce una riduzione del carattere idrofilo. Coerentemente, nelle membrane riarrangiate il calo di permeabilità indotto dalla presenza di umidità è minore che nelle membrane PI di partenza.

E' stato poi quantificato l'invecchiamento fisico, legato alla natura vetrosa delle membrane: si ha un calo di circa il 30% della permeabilità alla  $\text{CO}_2$  dopo sei mesi, accompagnato da un aumento di selettività del 20%. Le proprietà comunque, anche a seguito di questo deterioramento rimangono molto competitive, va detto inoltre che le PI di partenza mostrano un calo di permeabilità più elevato, pari al 50%, dopo 6 mesi.

Comunque, quale che sia l'età delle membrane, e il grado di umidità, le prestazioni delle membrane riarrangiate esaminate in questo lavoro cadono sempre molto vicino al limite superiore di Robeson del 2008, in posizione anche migliore rispetto ad altri materiali della stessa categoria che sono stati studiati in letteratura.

Una valutazione di massima infine ha consentito di stimare la superficie di membrana necessaria per garantire una rimozione di  $\text{CO}_2$ , e una purezza del  $\text{CH}_4$ , pari al 99% con le membrane studiate. In particolare si vede che, data la elevata permeabilità delle membrane TR, con una selettività solo di poco inferiore, queste consentono di ottenere gradi di purificazione analoghi a quelli delle membrane PI con superfici notevolmente minori, di circa 2 ordini di grandezza.

In conclusione, le membrane riarrangiate termicamente da poliidridi aromatiche fluorurate costituiscono una promettente soluzione per la purificazione del SNG, e sono un materiale maturo per una fase successiva di sperimentazione su impianti di scala maggiore e con miscele reali.

## 4 Riferimenti bibliografici

- 1) L.M. Robeson "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes" *J. Membr. Sci.* 62 (1991) 165.
- 2) A.F. Ismail, W. Lorna "Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane" *Separation and Purification Technology* 27 (2002) 173–194.
- 3) J. M. Hutchinson "Physical aging of polymers" *Prog. Polym. Sci.*, 20, 1995, 703-760
- 4) L. Ansaloni, M. Giacinti Baschetti, M. Minelli, G.C. Sarti "Effects of Thermal Treatment and Physical Aging on the Gas Transport Properties in Matrimid" *Oil & Gas Sci. and Technology* 70(2014), 367-379.
- 5) C.A. Scholes, S. E. Kentish, G.W. Stevens "Effects of Minor Components in Carbon Dioxide Capture Using Polymeric Gas Separation Membranes" *Separation & Purification Reviews* 38(2009), 1-44.
- 6) C. Tsvigu, E. Pavesi, M.G. De Angelis, M. Giacinti Baschetti "Effect of relative humidity and temperature on the gas transport properties of 6FDA-6FpDA polyimide: Experimental study and modelling" *J. Membrane Sci.* 485 (2015) 60-68
- 7) L. Ansaloni, M. Minelli, M. Giacinti Baschetti, G.C. Sarti, "Effect of relative humidity and temperature on gas transport in Matrimid®: Experimental study and modelling" *J. Membrane Sci.* 471 (2014) 392–401.
- 8) Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu, R. Wang "Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review" *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12 (2013) 84–107.
- 9) H.A. Mannan, H. Mukhtar, T. Murugesan, R. Nasir, D. F. Mohshim, A. Mushtaq, "Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes" *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013), 1838–1846.
- 10) M.R. Coleman, W.J. Koros, "Conditioning of Fluorine-Containing Polyimides. 2. Effect of Conditioning Protocol and Volume Dilation on Gas-Transport Properties" *Macromolecules* 32 (1999), 3106–3113.
- 11) C. Chun "The Study Of 6FDA-Polyimide Gas Separation Membranes " PhD Thesis, National University of Singapore, 2003.
- 12) K. Matsumoto, P. Xu "Gas permeation properties of hexafluoro aromatic polyimides" *J. Appl. Polym. Sci.* 47 (1993) 1961–1972.
- 13) L.M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membrane Sci.* 320 (2008) 390-400.
- 14) Y. Zhao, W.S.W. Ho, CO<sub>2</sub>-selective membranes containing sterically hindered amines for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 8774–8782.
- 15) J. Zou, J. Huang, W.S.W. Ho, CO<sub>2</sub>-selective water gas shift membrane reactor for fuel cell hydrogen processing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2272–2279.
- 16) P. Luangruiwong, A. Sungpet, R. Jiratananon, J.D. Way, Investigation of the carrier saturation in facilitated transport of unsaturated hydrocarbons, *J. Memb. Sci.* 250 (2005)
- 17) H.B. Park, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, S.J. Pas, S.T. Mudie, E. Van Wagner, B.D. Freeman, D.J. Cookson "Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions" *Science* 318 (2007) 254.
- 18) S. Kim, S. Hoon Han, Y. Moo Lee, "Thermally rearranged (TR) polybenzoxazole hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> capture" *J. Membrane Sci.* 403–404 (2012) 169–178.
- 19) D.Q. Vu, W.J. Koros, S.J. Miller "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results" *J. Membrane Sci.* 211 (2003) 311-334.
- 20) T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, I. Pinnau "Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(dimethylsiloxane)" *J. Polym. Sci. B Polymer Phys.* 38 (2000) 415–434.
- 21) A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K.-V. Peinemann "Pebax®/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO<sub>2</sub> separation: Performance with mixed gases" *Separation and Purification Technology* 62(2008) 110-117.
- 22) S. Sridhar, T.M. Aminabhavi, M. Ramakrishna "Separation of binary mixtures of carbon dioxide and methane through sulfonated polycarbonate membranes" *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 1749–1756.
- 23) J.S. Chiou, D.R. Paul "Gas permeation in a dry Nafion membrane" *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 2161–2164.
- 24) M. Giacinti Baschetti, M. Minelli, J. Catalano, G.C. Sarti "Gas permeation in perfluorosulfonated membranes: Influence of temperature and relative humidity" *Int. J. Hydro. Energy* 38 (2013) 11973–82.

- 25) K. Ghosal, B.D. Freeman, R.T. Chern, J.C. Alvarez, J.G. de la Campa, A.E. Lozano, J. de Abajo, Gas separation properties of aromatic polyamides with sulfone groups, *Polymer* 36 (1995) 793.
- 26) R. Wang, S.S. Chan, Y. Liu, T.S. Chung, "Gas transport properties of poly(1,5-naphthalene-2,2'-bis(3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA-1,5-NDA) dense membranes" *J. Membrane Sci.* 199 (2002), 191-202.
- 27) Y. Ichiraku, S.A. Stern, T. Nakagawa "An investigation of the high gas permeability of poly (1-Trimethylsilyl-1-Propyne)" *J. Membrane Sci.* 34(1987) 5-18.
- 28) A. Morisato, I. Pinnau "Synthesis and gas permeation properties of poly(4-methyl-2-pentyne)" *J. Membrane Sci.* 121 (1996) 243-250.
- 29) P. Li, T.S. Chung, D.R. Paul "Gas sorption and permeation in PIM-1" *J. Membrane Sci.* 432 (2013) 50-57.
- 30) J. S. Chiou, Y. Maeda, D.R. Paul "Gas permeation in polyethersulfone" *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 1823-1828.
- 31) A.Y. Houde, B. Krishnakumar, S.G. Charati, S.A. Stern "Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures" *J. Appl. Polym. Sci.* 62 (1996) 2181-2192.
- 32) N. Muruganandam, W.J. Koros, D.R. Paul "Gas sorption and transport in substituted polycarbonates" *J. Polymer Sci. B: Polym. Phys* 25 (1987) 1999-2026.
- 33) K. Toi, G. Morel, D.R. Paul, Gas sorption and transport in poly(phenylene oxide) and comparisons with other glassy polymers" *J. Appl. Polym. Sci.* 27(1982) 2997-3005.
- 34) V. Teplyakov, P. Meares "Correlation aspects of the selective gas permeabilities of polymeric materials and membranes" *Gas Separation & Purification*, 4(1990) 66-74.
- 35) T.C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, Yu. P. Yampolskii "Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene)" *Macromolecules* 32 (1999) 8427-8440.
- 36) H. Bum Park, S. Hoon Han, C. Ho Jung, Y. Moo Lee, A.J. Hill "Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO<sub>2</sub> separation" *J. Membrane Sci.* 359 (2010) 11-24.
- 37) B. Comesaña-Gándara, M.Calle, H.J. Jo, A. Hernández, J.G. de la Campa, J. de Abajo, A.E. Lozano, Y.M. Lee, "Thermally rearranged polybenzoxazoles membranes with biphenyl moieties: monomer isomeric effect" *J. Membrane Sci.* 450 (2014) 369-379.
- 38) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1975.
- 39) C.A. Scholes, B.D. Freeman, S.E. Kentish, "Water vapour permeability and competitive sorption in thermally rearranged (TR) membranes" *J. Membrane Sci.* 470 (2014) 132-137.
- 40) R.M. Barrer, J.A. Barrie, J. Slater, Sorption and diffusion in ethyl cellulose, part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber, *J. Polym. Sci.* 27 (1958) 177-197
- 41) K. L. Gleason, Z. P. Smith, Q. Liu, D.R. Paul, B.D. Freeman, "Pure- and mixed-gas permeation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride(6FDA)", *J. Membrane Sci.* (2015) 204-214.
- 42) M. Cersosimo, A. Brunetti, E. Drioli, F. Fiorino, G. Dong, K. Taek Woo, J. Lee, Y. Moo Lee, G. Barbieri "Separation of CO<sub>2</sub> from humidified ternary gas mixtures using thermally rearranged polymeric membranes" *J. Membrane Sci.* 492(2015)257-262.
- 43) O. Vopička, M. G. De Angelis, G. C. Sarti, "Mixed gas sorption in glassy polymeric membranes: I. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures sorption in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)" *J. Membrane Sci.* 449 (2014) 97 - 108.
- 44) O. Vopička, M.G. De Angelis, N. Du, N. Li, M.D. Guiver, G.C. Sarti, "Mixed gas sorption in glassy polymeric membranes: II. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1)" *J. Membrane Sci.* 459 (2014) 264-276.
- 45) H. Wang, T.-S. Chung, D.R. Paul "Physical aging and plasticization of thick and thin films of the thermally rearranged ortho-functional polyimide 6FDA-HAB" *J. Membrane Sci.* 458(2014) 27-35

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

### **Simboli matematici e chimici:**

$J_i$  : Densità di flusso molare di gas attraverso la membrana, in  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})$

$P_i$  : Permeabilità del composto  $i$  nella membrana

$\bar{S}_i$  : Coefficiente di solubilità medio del composto  $i$  nella membrana

$\bar{D}_i$  : Coefficiente di diffusione medio del composto  $i$  nella membrana, in  $\text{cm}^2/\text{s}$

$C_i$  : Solubilità (concentrazione) del composto  $i$  nella membrana, in rapporto di massa ( $g_{\text{gas}}/g_{\text{pol}}$ ) o concentrazione volumetrica ( $\text{cm}^3_{\text{gas}}(\text{STP})/\text{cm}^3_{\text{pol}}$ )

$\mathcal{P}_i$  : Permeanza del composto  $i$

$a_{ij}^D$  : Selettività della membrana rispetto al composto  $i$ , adimensionale

$a_{ij}^D$  : Selettività per diffusione della membrana rispetto al composto  $i$ , adimensionale

$a_{ij}^S$  : Selettività per solubilità della membrana rispetto al composto  $i$ , adimensionale

$y_{v,i}, y_{m,i}$  : frazione molare del composto  $i$  nella miscela gassosa di valle e di monte, rispettivamente

$y_{v,j}, y_{m,j}$  : frazione molare del composto  $j$  nella miscela gassosa di valle e di monte, rispettivamente

$\text{CO}_2$ : Diossido di carbonio (anidride carbonica)

$\text{H}_2$ : Idrogeno (molecolare)

$\text{N}_2$ : Azoto (molecolare)

$\text{CH}_4$ : Metano

$\text{H}_2\text{O}$ : Acqua

$V$ : Volume totale del polimero

$V_{\text{occ}}$ : Volume occupato

### **Acronimi:**

APAF: 2,2-bis(3-ammino-4-idrossifenil) esafluoropropano

6FDA: 2,2'-bis-(3,4-dicarbossifenil) esafluoropropano di anidride

CA: Acetato di Cellulosa

FFV: Fractional Free volume (Volume libero frazionario) adimensionale

o-HPI: orto-idrossi poliimidi

PBO: Polibenzossazolo

PC: Policarbonato

PDMS: Poli dimetilsilossano

PES: Polietersulfone

pHAB: 3,3-diidrossibenzidina

PI: Poliimide

PIM: Polimero a microporosità intrinseca

PMP: poli(4-metil-2-pentino)

PPO: poli(fenilene ossido)

PSf: Polisulfone

PTMSP: poli(1-Trimetilsilil-1-Propino)

PVTMS: Poli(vinil trimetilsilano)

SNG: Gas Naturale Sintetico

TBPC: Tetrabromopolicarbonato

$T_g$ : Temperatura di transizione vetrosa

TR: Termicamente Riarrangiati

### **Definizioni:**

**Barrer**: unità di misura per la permeabilità;  $(1 \text{ Barrer} = 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}) / (\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$  dove STP sta per "standard temperature and pressure" ( $0^\circ\text{C}$ , 1 atm).  $1 \text{ mol} = 22414 \text{ cm}^3(\text{STP})$

## 6 Curriculum del Gruppo di Ricerca:

**Maria Grazia De Angelis** è Professore Associato nel settore Principi di Ingegneria Chimica. Svolge attività di ricerca nel campo delle membrane polimeriche e composite per la separazione di gas e liquidi per applicazioni industriali, ambientali ed energetiche, e nel campo del packaging ed è autrice di circa 40 articoli su riviste internazionali e più di 100 comunicazioni a congresso. Ha partecipato a vari progetti di ricerca Nazionali e Internazionali, ha lavorato presso la North Carolina State University (NC, Usa) e la National Polytechnic University of Athens. (Grecia)

**Marco Giacinti Baschetti** è Professore Associato nel settore Principi di Ingegneria Chimica. Svolge attività di ricerca nel campo delle membrane polimeriche e metalliche per la separazione di gas per applicazioni industriali, ambientali ed energetiche, e nel campo degli imballaggi biodegradabili ed è autore numerose pubblicazioni internazionali su questi argomenti. Ha partecipato e coordinato progetti Nazionali e Internazionali e ha lavorato presso la Johns Hopkins University (MD, USA) e la Drexel University (PA, USA)

**Matteo Minelli** è Ricercatore nel settore Principi di Ingegneria Chimica. Ha lavorato presso il Royal Institute of Technology di Stoccolma (Svezia) e la Rice University (TX, USA). Si occupa di studio sperimentale e modellistico del trasporto di fluidi in materiali polimerici e compositi a base di grafene, con particolare attenzione ai processi di separazione, al packaging, alle applicazioni energetiche. E' autore di numerosi articoli su riviste internazionali e memorie in convegni.

**Luca Olivieri** è dottorando in Ingegneria Chimica, Ambientale e della Sicurezza al III anno. Ha svolto ricerca nel campo dei materiali polimerici densi e nanostrutturati, con misure sperimentali e attività di modellazione, concentrandosi sulle membrane per la cattura di CO<sub>2</sub>. E' autore di diverse comunicazioni a congresso.