



Ricerca di Sistema elettrico

Utilizzo di membrane perovskitiche per la separazione di ossigeno dall'aria: test preliminari di permeazione ad alta temperatura per l'applicazione alla rigenerazione di sorbenti solidi per la cattura di CO₂

T. Antonini, G. Antonelli, P.U. Foscolo, K. Gallucci



UTILIZZO DI MEMBRANE PEROVSKITICHE PER LA SEPARAZIONE DI OSSIGENO DALL'ARIA: TEST PRELIMINARI DI PERMEAZIONE AD ALTA TEMPERATURA PER L'APPLICAZIONE ALLA RIGENERAZIONE DI SORBENTI SOLIDI PER LA CATTURA DI CO₂

T. Antonini, G. Antonelli, P.U. Foscolo, K. Gallucci (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo a.2: Utilizzo di membrane perovskitiche per la separazione di O₂ dall'aria ed il suo utilizzo per la rigenerazione dei sorbenti solidi per la cattura di CO₂

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio e sperimentazione per la separazione di componenti gassosi (O₂, CO₂) con membrane e sorbenti solidi"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Prof. Pier Ugo Foscolo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	7
2.1 MODULO OTM.....	7
2.2 TEST SPERIMENTALI DI PERMEAZIONE DI O ₂ AD ALTA TEMPERATURA.....	11
2.3 MODELLO DI PERMEAZIONE DELL'OSSIGENO ATTRAVERSO IL MODULO MEMBRANA DI TIPO LSCF.....	14
2.4 RISULTATI DEL MODELLO DI PERMEAZIONE DELL'OSSIGENO ATTRAVERSO IL SISTEMA LSCF – OTM.....	16
CONCLUSIONI.....	19
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	20
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	21

Sommario

La presente attività di ricerca, svolta nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università dell'Aquila, riguarda lo studio e la sperimentazione per la separazione di ossigeno dall'aria attraverso membrane di tipo perovskitico.

Una possibile evoluzione dello studio sulle membrane ceramiche a trasporto ionico è la loro applicazione al processo di separazione dell'ossigeno dall'aria, da utilizzare come comburente in processi di ossi-combustione per la rigenerazione di sorbenti solidi a base di CaO nella tecnologia Calcium Looping (CaL) ampiamente studiata nell'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX. In questa attività sperimentale si impiega il test-rig sviluppato nelle annualità precedenti con riferimento all'apporto di ossigeno nel processo di gassificazione del *char*.

L'uso di membrane perovskitiche per la separazione dall'aria di ossigeno e l'utilizzo di quest'ultimo come comburente in processi di combustione del carbone o metano consentirebbe un miglioramento dell'efficienza nell'utilizzo dei sorbenti solidi nella cattura della CO₂, abbattendone i costi di rigenerazione.

A tale scopo la combustione in corrente di ossigeno e vapore necessaria a raggiungere le elevate temperature per la calcinazione di sorbenti solidi (900 °C) consente di ottenere una corrente di anidride carbonica pura, dopo la condensazione del vapor d'acqua.

Il test-rig utilizzato in questo lavoro è adeguato ai nuovi parametri di rigenerazione del sorbente, in quanto consente di condurre misure di permeazione di O₂ in ambiente inerte, alla temperatura di calcinazione (900 °C) e a pressione atmosferica con membrane capillari di tipo La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF). È stato inoltre verificato che il set-up di laboratorio è in grado di effettuare i test con combustione del metano, sia dal punto di vista operativo che analitico. Si implementa, infine, un codice di calcolo in [®]MATLAB per descrivere il trasporto del gas di alimentazione (aria) e gas di *sweep* nella configurazione di tipo *finger* del sistema LSCF – OTM, adottata nel test-rig per evitare stress termici eccessivi sulla membrana tubolare (coefficiente di dilatazione termica diverso tra membrana e supporto). Il modello esprime il flusso di permeazione di ossigeno in termini di concentrazioni di ossigeno sulla superficie della membrana ed ottimizza il parametro di permeazione per il nuovo materiale perovskitico esaminato (LSCF). Le membrane LSCF, a base di Lantanio, sono da preferire a quelle a base di Bario per la superiore resistenza all'attacco chimico in presenza di anidride carbonica, cioè quando è presente la reazione di combustione sul lato "permeato" della membrana.

1 Introduzione

Le membrane semipermeabili all'ossigeno, con conduzione mista ionico-elettronica svolgono un ruolo importante nei processi di separazione dell'ossigeno dall'aria da applicare a sistemi di gassificazione del carbone o processi di ossi-combustione per la rigenerazione (calcinazione) di sorbenti per la cattura della CO₂.

Nell'ambito della politica energetica europea, l'attività di sequestro e cattura di CO₂ è considerata strategica in quanto tecnologia che potrà contribuire a mitigare i cambiamenti climatici entro il 2020.

Ad oggi, ci sono tre tipologie consolidate di processi applicabili alle centrali alimentate con diversi combustibili (carbone o gas) per consentire la cattura di CO₂ [1](Figura 1):

- A. **“Pre-combustion capture”** consente di catturare la CO₂ prima del processo di combustione. Il combustibile (generalmente metano o carbone) è convertito in una miscela gassosa ricca in idrogeno e monossido di carbonio, denominata *syngas*. Il CO è convertito in CO₂ mediante la reazione di *water gas shift (WGS)*. La CO₂ è separata dall'idrogeno il quale può essere utilizzato come combustibile nella turbina a gas di un ciclo combinato o come vettore energetico.

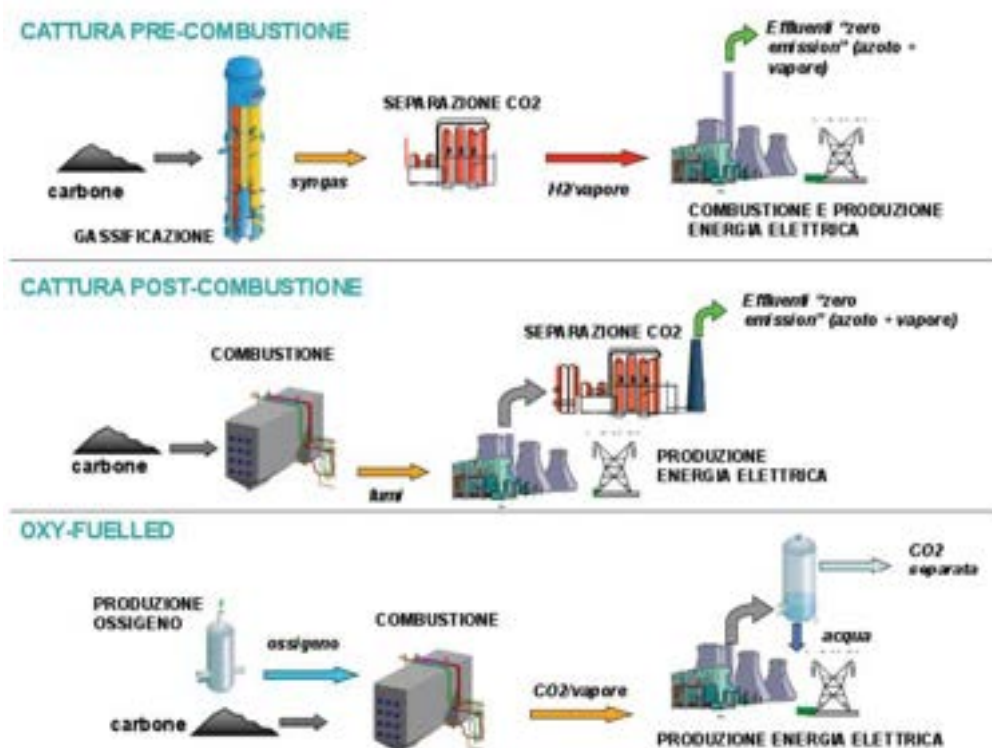


Figura 1. Le tre possibili tecnologie per la cattura di CO₂ [2]

- B. **“Post-combustion capture”** prevede la cattura di CO₂ dai gas esausti al termine del ciclo impiegando un solvente liquido (ad esempio una soluzione acquosa di ammine) che, poi riscaldato, la libera di nuovo. Nel complesso è una tecnologia che richiede procedimenti costosi e complessi.
- C. **“Oxy-fuel combustion capture”** nel quale il combustibile è bruciato in corrente di ossigeno puro anziché aria. I gas esausti contengono prevalentemente CO₂ e vapore acqueo facilmente separabili da quest'ultimo; in questo modo si massimizza la concentrazione di CO₂ rendendo meno difficile la sua cattura.

Nell'ambito delle tecnologie *Carbon Capture and Storage* (CCS) la cattura *Calcium Looping* (CaL) di CO₂ con sorbenti solidi ha dimostrato una buona efficienza per applicazioni al settore energetico ed industriale [3]. La tecnologia del CaL fa uso della reazione reversibile tra l'ossido di calcio e la CO₂ per la separazione ad alta temperatura (600-700°C a pressione ambiente) da gas combustibili e fumi di combustione. In particolare tale processo può essere facilmente implementato attraverso sistemi a letto fluido per la rimozione della CO₂ da prodotti gassosi della combustione, gassificazione del carbone o da *reforming* del metano con reazione di WGS. Il sorbente solido una volta carbonatato, viene rigenerato attraverso uno step di calcinazione ad alta temperatura (800-900°C), e a pressione atmosferica:



La stabilità del sorbente e la cinetica della separazione della CO₂ in operazioni cicliche influenza in maniera marcata la tecnologia CaL. L'ampia disponibilità ed il basso costo di sorbenti di origine naturale a base di calcio, il recupero energetico e la bassa perdita di efficienza dell'impianto fanno del *Calcium Looping* la tecnologia più economicamente sostenibile tra le CCS.

Nell'ottica della calcinazione del sorbente esausto con la tecnologia *oxy-fuel combustion*, le membrane più adatte per la separazione di O₂ sono del tipo OTM (*Oxygen Transport Membrane*) costituite da materiale ceramico non poroso capace di far fluire ioni O²⁻ ed elettroni in direzione opposta come rappresentato in Figura 2.

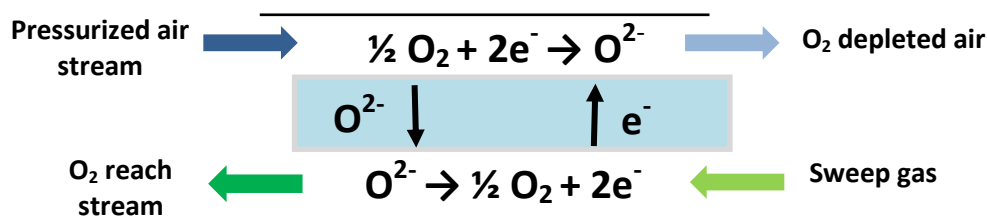


Figura 2. Schema di funzionamento di una membrana a conduzione mista ionica elettronica per la separazione di O₂ contenuto nell'aria

Quando un gas reattivo, come il metano, è presente sul lato permeato, aiuta ad aumentare il gradiente di potenziale chimico attraverso la membrana, consumando l'ossigeno permeato e mantenendo elevata la temperatura; di conseguenza la velocità di permeazione dell'ossigeno migliora [4].

Le OTM più adatte nei processi di ossi-combustione sono tipo LSCF, più stabili e resistenti in ambienti reattivi.

L'effetto della CO₂ sulla morfologia, stabilità e prestazione della membrana a conduzione mista ionico-elettronica (MIEC) è stato oggetto di numerosi indagini recenti. Nella struttura perovskitica di tipo ABO₃, i metalli alcalino terrosi nel sito A come Ba e Sr sono inclini a reagire con la CO₂ per formare uno strato di carbonato che cresce verso l'esterno all'interfaccia gas-solido [5]. Ad accompagnare la formazione di carbonato è la comparsa delle fasi di ossido metallico come CoO e Fe₃O₄ che provengono dal metallo di transizione del sito B per compensare la carenza di elementi metallici nel sito A della struttura perovskitica [4, 5].

Recentemente, studi più approfonditi sulla stabilità di diverse composizioni di membrane MIEC di tipo perovskitico hanno dimostrato che le perovskiti con maggiore contenuto di metalli alcalino terrosi e cobalto sono più suscettibili all'attacco di CO₂. Una strategia per bypassare questo problema è quella di modificare la composizione della perovskite abbassando il contenuto di metalli alcalino terrosi e cobalto, ma sacrificando i valori di permeazione dell'ossigeno [8].

Tra le composizioni perovskitiche, quelle a base di lantanio (LSCF) si sono dimostrati più stabili chimicamente pur presentando una permeabilità inferiore all'ossigeno alle elevate temperature di esercizio [9].

Diversi autori [10] hanno investigato gli effetti della CO₂ sulle prestazioni della membrana di tipo BSCF. I loro risultati indicano un forte assorbimento di CO₂ sulla superficie del materiale ceramico di tipo BSCF, causando la formazione di carbonati che ostacola la riduzione elettrochimica dell'ossigeno sulla loro superficie.

2 Descrizione delle attività svolte

2.1 Modulo OTM

L'attività di ricerca si focalizza su prove di permeazione dell'ossigeno attraverso membrane perovskitiche a base di ossidi di lantanio (LSCF) in atmosfera inerte, adeguando il sistema ai nuovi parametri di rigenerazione del sorbente a base di ossido di calcio.

Si utilizza l'impianto da banco progettato e realizzato nell'annualità precedente, per le misure di permeazione dell'ossigeno ad alte temperature (850-1000 °C) su membrane di tipo BSCF, pressione atmosferica e utilizzo dell'aria come fonte di ossigeno. In Tabella 1 sono riportate le caratteristiche geometriche dei diversi materiali perovskitici testati in condizioni inerti (BSCF/LSCF) e reagenti (LSCF₍₂₎).

Tabella 1. Composizione e geometria delle membrane perovskitiche testate in questo lavoro

	OTM		
	BSCF	LSCF ₍₁₎	LSCF ₍₂₎
Composizione OTM	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	
Diametro esterno, d _o [mm]	3.5	3.4	3.6
Spessore, t [mm]	0.35	0.45	0.45
Lunghezza, L [mm]	60	87	112
Lunghezza effettiva di permeazione [mm]*	40	57	80

*dopo la procedura di *sealing* della membrana con il resto del modulo.

Come ben descritto in precedenti lavori [11,13] la configurazione del modulo a membrana è di tipo *finger* (o di tipo one loose - end) al fine di limitare le sollecitazioni nei cicli di trattamento termico dovute alle diverse dilatazioni dei materiali ceramici (allumina/perovskite). Il modulo è fissato solo ad un'estremità, con la membrana BSCF o LSCF collocata tra un tubo cavo (lungo 400 mm) e la testa, chiusa ad un'estremità (lunga 20 mm) entrambi di allumina pura (99.7 %), diametro esterno 6 mm ed interno 4 mm.

I componenti del modulo OTM e la procedura di tenuta della membrana sono riassunti in Tabella 2.

Tabella 2. Componenti del modulo OTM e sistema di tenuta (in riferimento alla Figura 4)

	Componenti	Procedura di montaggio
1	Testa Al ₂ O ₃ 99.7 % (L ₁ =20 mm, OD ₁ =6 mm, ID ₁ =4 mm)	

2 Sistema di tenuta

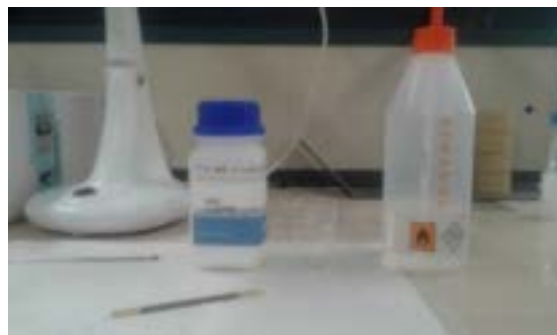
2a

Pasta d'oro (MaTeck 902904)



Figura 3. 1° step sistema di tenuta: riscaldamento 2 °C/min fino a 1000 °C, 1 h di stasi, raffreddamento 2°C/min fino a T ambiente

2b



Pasta di vetro (Schott 8252)

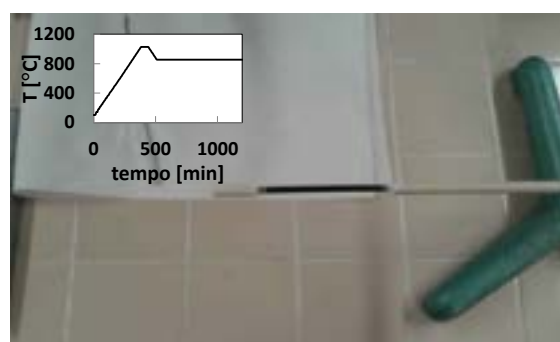


Figura 4. 2° step sistema di tenuta: riscaldamento 2 °C/min fino a 1020 °C, 1 h di stasi, raffreddamento 2°C/min fino a T di prova (> 800 °C)

- 3 OTM (Tabella 1)
- 4 Capillare Al₂O₃ 99.7 %
(L₄=600 mm, OD₄=1.6 mm, ID₄=1 mm)
- 5 Fondo Al₂O₃ 99.7 %
(L₅=400 mm, OD₅=6 mm, ID₅=4 mm)
- 6 Shell di acciaio inossidabile (Ingresso dell'aria di bombola) L₆=800 mm OD₆=25.4 mm
- 7 Tubo di acciaio inossidabile (Sede fondo Al₂O₃)
- 8 Raccordo a "T" (uscita del permeato, O₂+He)
- 9 Tubo di acciaio inossidabile (Sede capillare Al₂O₃)

Una realizzazione in 3D dell'intero modulo membrana, con i collegamenti custom acciaio/allumina di tipo SWADGELOK per l'ingresso dell'alimentazione e l'uscita del permeato, è riportata in Figura 5, mentre il layout dell'intero impianto da banco è illustrato in Figura 6.

a)



b)



Figura 5. Dettaglio in 3D del modulo OTM senza (A) e con lo *shell* (B) per il passaggio dell'aria come fonte di ossigeno per i test di permeazione ad alta temperatura

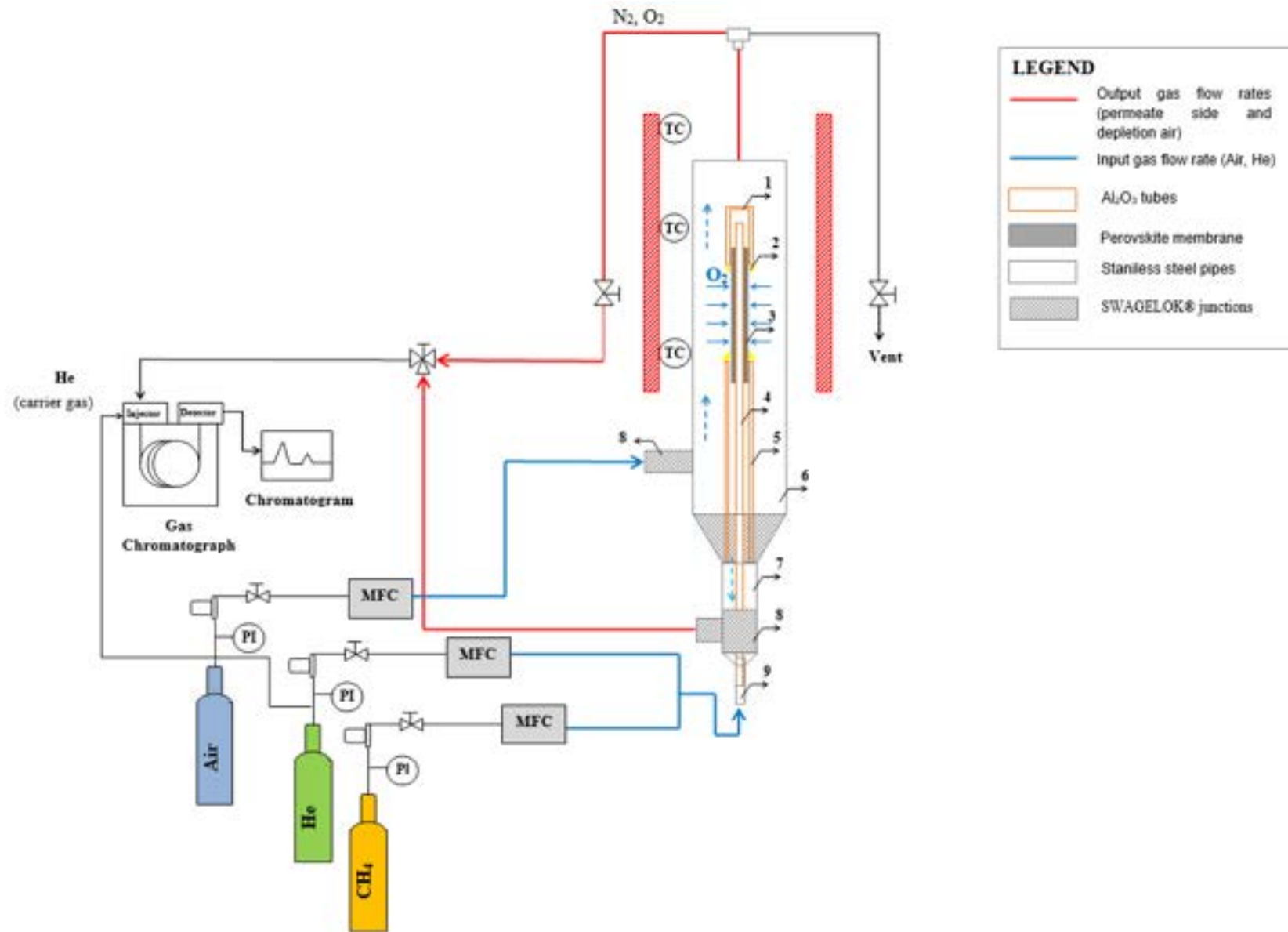


Figura 6. Layout dell'impianto da banco per le misure di permeazione dell'ossigeno attraverso membrane perovskitiche a trasporto ionico, ad alta temperatura (850-1000 °C), pressione atmosferica e utilizzo dell'aria come fonte di ossigeno.

2.2 Test sperimentali di permeazione di O₂ ad alta temperatura

In riferimento al layout dell'impianto da banco in Figura 6, test preliminari di permeazione in ambiente inerte, alta temperatura ed utilizzo di aria come fonte di ossigeno, sono stati condotti sulla membrana perovskitica di tipo LSCF₍₁₎ descritta in Tabella 1 al fine di investigare la sua stabilità ed il flusso di permeazione di ossigeno rispetto alla membrana precedentemente testata di tipo BSCF.

Le misure di permeazione dell'ossigeno sono state effettuate nel range di temperatura 850 – 1000 °C, utilizzando He come gas di *sweep* che varia da 100 a 460 Sml/min ed aria lato *shell* mantenuta a circa 1100 Sml/min. Nella procedura sperimentale, i campioni gassosi sono stati analizzati con un gas cromatografo, DANI MONOCOLUMN, con rilevatore a conducibilità termica, GC - TCD, ed utilizzo di He come gas carrier, fissato a 20 ml/min. Il TCD è un rilevatore aspecifico il quale mette a confronto la conducibilità termica di due flussi gassosi: il gas carrier puro (riferimento) ed il campione. Le variazioni di conducibilità termica vengono rilevate come variazioni della resistenza elettrica e come tali vengono acquisite.

Nell'analisi cromatografica, si utilizza, in condizioni inerti, una colonna di separazione impaccata MOLECULAR SIEVE 5A aventi le seguenti caratteristiche: 60/80 mesh, 6 ft lunga, 1/8" diametro esterno in grado di rilevare le concentrazioni dei gas permanenti, O₂ e N₂ in He. L'analisi gas - cromatografica, oltre a valutare il flusso di ossigeno permeato attraverso il modulo OTM, consente di verificare le possibili perdite del sistema dovute a punti di rottura della membrana stessa o al sistema di tenuta non correttamente riuscito.

Prima di procedere ai test di permeazione di ossigeno, si procede alla taratura del cromatografo utilizzando due miscele di gas standard secondo le condizioni di analisi riassunte in Tabella 3.

Tabella 3. Miscela gassose standard e condizioni analitiche per la separazione dei gas permanenti con il GC –TCD (condizione inerte).

MIX 1	1% O ₂ 4 % N ₂ (resto He)
MIX 2	10% O ₂ 40 % N ₂ (resto He)
Temperatura del forno	60 °C (condizioni isoterme)
Gas carrier	He = 20 ml/min
Volume di campionamento	1 ml
Detector TCD	150 mA T = 200 °C

Con il software SEPU 3010 si registrano le aree dei picchi secondo il metodo ESTD (standard esterno) e si costruiscono le rette di taratura per l'ossigeno ed azoto correlando le aree dei picchi con le loro concentrazioni note.

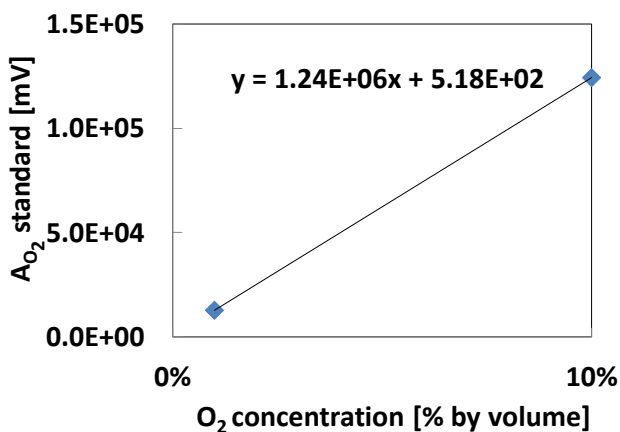


Figura 7. Retta di taratura per l'ossigeno nel range 1 – 10 % in volume secondo le condizioni di analisi in Tabella 3.

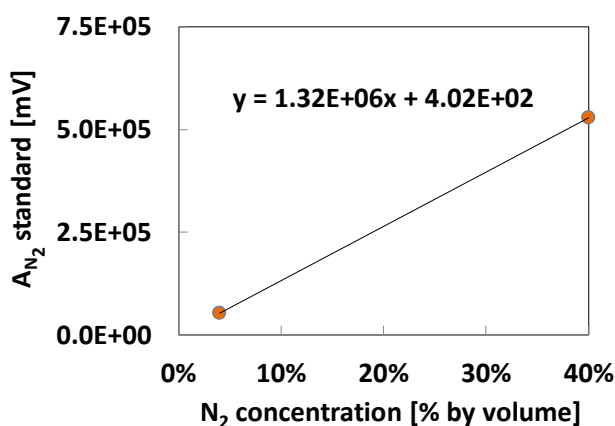


Figura 8. Retta di taratura per l'azoto nel range 4 – 40 % in volume secondo le condizioni di analisi in Tabella 3.

Una volta ottimizzata la separazione, si procede ai test di permeazione dell'ossigeno ad alta temperatura attraverso il modulo membrana in Figura 5.

Nella procedura sperimentale, per ogni portata di He le aree di O₂ e N₂ sono state registrate per 30 min circa fino alla loro completa stabilizzazione.

Il flusso di ossigeno attraverso il modulo membrana è stato calcolato con la seguente formula:

$$J_{O_2} = \frac{V \cdot y_{O_2}}{A_m} \tag{1}$$

dove V è la portata del gas di sweeping, y_{O_2} la concentrazione (%) di ossigeno lato permeato calcolata attraverso la curva di taratura in Figura 7 e A_m la superficie effettiva di permeazione calcolata con la seguente formula:

$$A_m = \pi \cdot d_m \cdot L \tag{2}$$

dove:

$$d_m = \frac{2 \cdot t}{\ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)} \tag{3}$$

In questo lavoro, la lunghezza effettiva di permeazione della membrana LSCF è 57 mm con una superficie di permeazione pari a 5.18 cm².

Nell'attività sperimentale, test preliminari su membrane LSCF sono stati condotti in ambiente inerte per calibrare il test-rig ai nuovi parametri di rigenerazione del sorbente a base di CaO nella tecnologia CaL.

In Figura 9 -10 i risultati di permeazione condotti con la membrana di tipo LSCF descritta in Tabella 1.

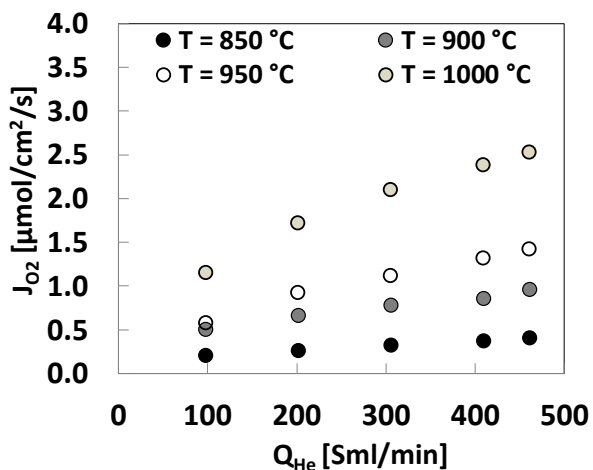


Figura 9. Andamento del flusso di permeazione di O₂ in funzione della portata di He lato permeato, nel range di T = 850 – 1000 °C per il sistema LSCF₍₁₎ - OTM.

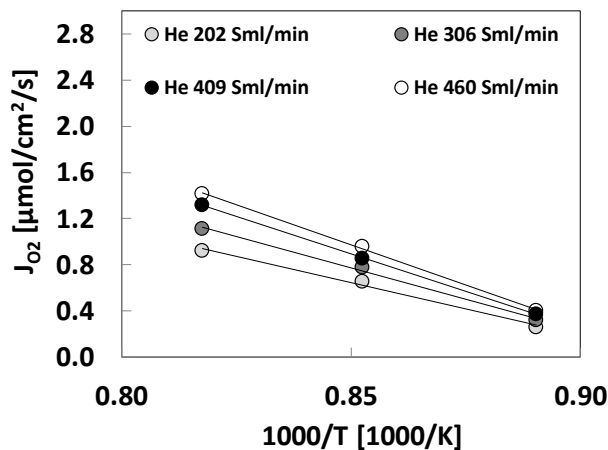


Figura 10. Dipendenza di tipo Arrhenius dei flussi di permeazione di O₂ per il sistema LSCF₍₁₎ - OTM.

I flussi di permeazione aumentano con la temperatura per una maggiore diffusione delle vacanze di ioni ossigeno all'interno del materiale ceramico e delle cinetiche di reazioni sulla superficie della membrana perovskitica (Figura 9).

In Figura 10, la dipendenza di tipo Arrhenius dei parametri di permeazione dell'ossigeno in funzione delle diverse portate di He lato permeato.

Si riporta di seguito (Figura 11Figura 12) un confronto tra i risultati sperimentali condotti con la membrana di tipo LSCF rispetto alle membrane testate in precedenza a base di ossido di bario (BSCF). Le basse velocità di permeazioni trovate con le membrane LSCF₍₁₎ rispetto alle più performanti membrane BSCF sono in accordo con i dati di letteratura [14].

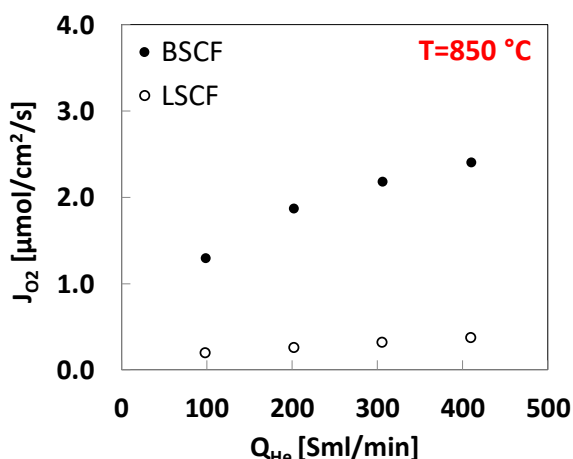


Figura 11. Confronto dei flussi sperimentali di permeazione di O_2 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ in funzione delle diverse portate di He lato permeato per le due tipologie di membrane BSCF/LSCF₍₁₎ in Tabella 1.

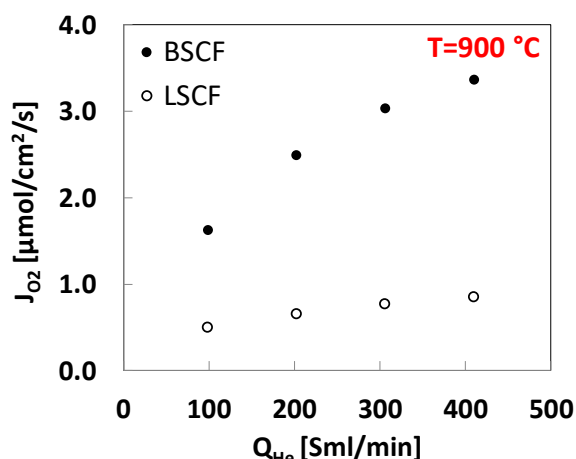


Figura 12. Confronto dei flussi sperimentali di permeazione di O_2 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ in funzione delle diverse portate di He lato permeato per le due tipologie di membrane BSCF/LSCF₍₁₎ in Tabella 1.

Test preliminari di combustione del metano sono stati condotti con il modulo OTM – LSCF₍₂₎, utilizzando aria ambiente come fonte di ossigeno e variando la portata di *sweeping* (He) lato alimentazione, mantenendo fissa la portata di metano a 50 Sml/min . Si evince in Figura 13 l'importante contributo della reazione di combustione per incrementare la permeabilità delle membrane perovskitiche al Lantanio; si riesce così a bilanciare la riduzione di permeabilità di queste membrane rispetto a quelle al Bario, strutturalmente non resistenti in presenza di CO_2 , ottenendo valori significativi ed interessanti per lo scale up a livello di scala pilota ed industriale.

La membrana LSCF₍₂₎ presenta una buona resistenza meccanica e durabilità alle lunghe durate di esercizio (400 ore). Nell'analisi cromatografica, in condizioni reagenti, si utilizza una colonna di separazione micro - impaccata SHINCARBON ST aventi le seguenti caratteristiche: 100/120 mesh, 2 m lunga, 1/16" diametro esterno in grado di rilevare le concentrazioni dei seguenti gas analiti: O_2 , N_2 , CH_4 , CO e CO_2 . Per l'analisi gas cromatografica si lavora nelle condizioni riassunte in Tabella 4.

Tabella 4. Miscele gassose standard e condizioni analitiche per la separazione dei gas permanenti con il GC –TCD (condizione reagente).

MIX 1	1% O_2 , 1 % N_2 , 1% CO , 1% CO_2 , 1% CH_4 (resto He)
MIX 2	4% O_2 , 10 % N_2 , 1% CO , 10% CO_2 , 3% CH_4 (resto He)
MIX 3	15% O_2 , 30 % N_2 , 10% CO_2 , 3.5% CH_4 (resto He)
Temperatura del forno	40°C (2 min) 25 °C/min fino a 150 °C
Gas carrier	He = 15 ml/min
Volume di campionamento	1 ml
Detector TCD	150 mA T = 200 °C

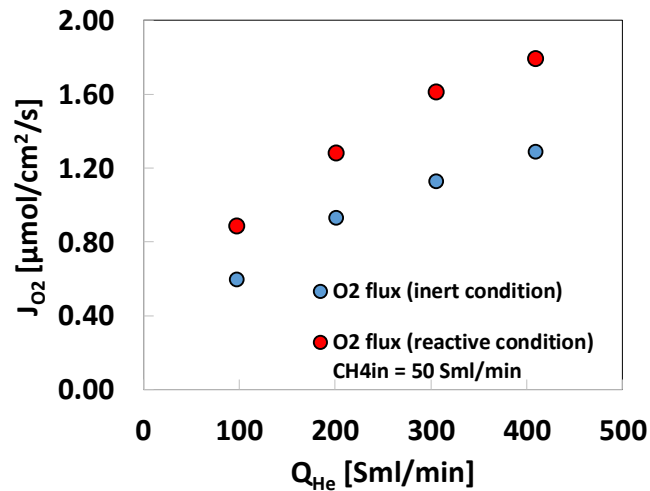


Figura 13. Effetto dell'incremento del flusso di permeazione in presenza della reazione di combustione del metano lato permeato sulla membrana LSCF (2) a $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (aria ambiente come fonte di ossigeno).

2.3 Modello di permeazione dell'ossigeno attraverso il modulo membrana di tipo LSCF

Un modello di permeazione dell'ossigeno monodimensionale attraverso il modulo a membrana a fibra cava di tipo LSCF₍₁₎ è stato implementato in MATLAB®.

In accordo alla configurazione schematizzata in Figura 14, viene simulato il trasporto del gas di processo (aria) lato *shell* ed il gas di *sweep* (He) passante nel capillare lungo 600 mm e coassiale alla membrana LSCF.

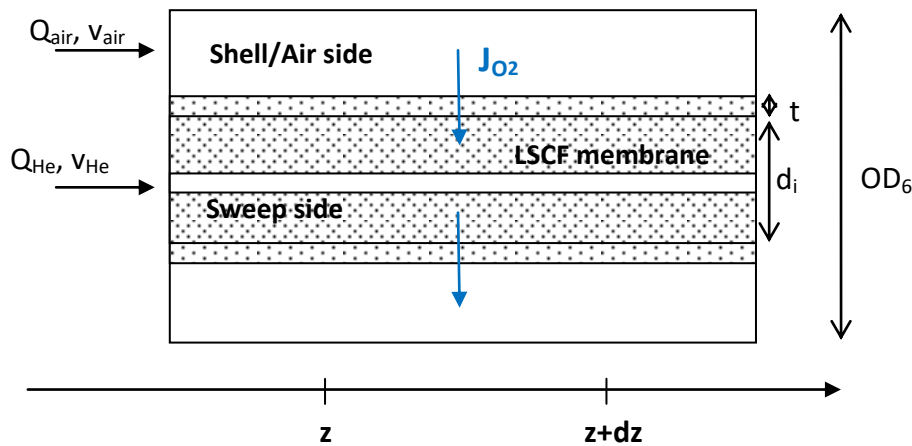


Figura 14. Schema del modulo OTM

Le seguenti ipotesi sono state adottate nello sviluppo del modello di permeazione attraverso il sistema OTM:

1. Il modulo a membrane opera allo stato stazionario ed in condizioni isoterme nel range di temperatura investigato ($850 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$);
2. La diffusione radiale è trascurabile;
3. La legge del gas ideale è usata per descrivere il comportamento del singolo componente o della miscela gassosa in esame;
4. L'equazione di Tan e Li [15] con i parametri originali di Xu e Thomson [16] è utilizzata per descrivere il flusso di permeazione dell'ossigeno attraverso la membrana capillare a fibra cava (LSCF).

Due fondamentali parametri influenzano positivamente il flusso di permeazione di ossigeno: la temperatura e la pressione parziale di ossigeno lato permeato (portata di gas di *sweep*).

Come mostrato nei risultati sperimentali (Figure 9 – 12), sistemi ad elevate temperature migliorano la velocità di permeazione dell'ossigeno a causa della dipendenza di tipo Arrhenius dei parametri di permeazione (D_v , k_f e k_r) [16]. Dall'altra parte, aumentando la portata di gas di *sweep*, la pressione parziale dell'ossigeno lato permeato diminuisce; conseguentemente la forza motrice attraverso la membrana aumenta con un incremento del flusso di permeazione di ossigeno.

Un codice in MATLAB® è stato sviluppato e implementato per risolvere il modello di permeazione costituito da tre equazioni costitutive al trasferimento di materia e dai bilanci sul componente ossigeno lato *sweep* e *shell*.

LATO SHELL

a. Trasferimento di materia dal lato aria alla superficie esterna della membrana perovskitica:

$$J_{O_2} = k_{shell} \cdot (P_{O_2}^{air} - P_{O_2}^I) \cdot \frac{OD_6 - (d_i + 2 \cdot t)}{d_m} \quad (4)$$

Il coefficiente di trasferimento di materia lato shell, k_{shell} è calcolato attraverso la seguente correlazione [17]:

$$Sh_{shell} = 1.077 * \left(\frac{D}{z}\right)^{1/3} \cdot (Re_{shell} \cdot Sc_{shell})^{1/3} \quad (5)$$

b. Bilancio di materia del componente O_2 :

$$\frac{d(Q_{air} \cdot P_{O_2}^{air})}{\mathcal{R} \cdot T \cdot dz} = -J_{O_2} \cdot d_m \quad (6)$$

Condizione al contorno:

$$z = 0 \rightarrow P_{O_2}^{air} = 0.21 \quad (7)$$

LATO MEMBRANA

c. Trasferimento di materia dell'ossigeno attraverso il sistema OTM (equazione di Tan e Li [15]):

$$J_{O_2} = \frac{[k_f \cdot (P_{O_2}^{I,0.5} - P_{O_2}^{II,0.5})]}{\left[\frac{2 \cdot t \cdot k_f}{D_v} (P_{O_2}^I \cdot P_{O_2}^{II})^{0.5} + \frac{d_m}{(d_i + 2 \cdot t)} \cdot (P_{O_2}^{II})^{0.5} + \frac{d_m}{d_i} \cdot (P_{O_2}^I)^{0.5} \right]} \quad (8)$$

LATO TUBO

d. Trasferimento di materia dalla superficie della membrana al lato tubo:

$$J_{O_2} = k_{tube} \cdot (P_{O_2}^{II} - P_{O_2}^{He}) \cdot \frac{d_i}{d_m} \quad (9)$$

k_{tube} è il coefficiente di trasferimento di materia lato tubo, calcolato con l'Eq. 10 (per un gas che scorre all'interno di un tubo cilindrico [18]), valido per numeri di Reynolds nel range 1 - 4000.

$$Sh_{tube} = 0.43 + 0.532 \cdot Re_{tube}^{0.5} \cdot Sc_{tube}^{0.31} \quad (10)$$

e. Bilancio di materia del componente O_2 :

$$\frac{d(Q_{He} \cdot P_{O_2}^{He})}{\mathcal{R} \cdot T \cdot dz} = J_{O_2} \cdot d_m \quad (11)$$

Condizione al contorno:

$$z = 0 \rightarrow P_{O_2}^{He} = 0 \quad (12)$$

Il flusso di permeazione dell'ossigeno è stato calcolato utilizzando l'Eq. 8 ed utilizzando i parametri di permeazioni proposti da Xu and Thomson [16] come riportato in Tabella 5:

Tabella 5. Fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione dei parametri di permeazione proposti da Xu e Thomson [16]

Parametro	Fattore pre-esponenziale	Energia di attivazione, E_A [kJ/mol]
D_V [cm ² /s]	$1.58 \cdot 10^{-2}$	73.6
k_f [cm/atm ^{0.5} /s]	$5.90 \cdot 10^6$	226.8
k_r [mol/cm ² /s]	$2.07 \cdot 10^4$	241.3

2.4 Risultati del modello di permeazione dell’ossigeno attraverso il sistema LSCF – OTM

Le simulazioni sono state sviluppate utilizzando l’equazione generalizzata di Tan e Li [15] ed i parametri proposti da Xu e Thomson [16] per le membrane di tipo LSCF.

Nel codice di calcolo sviluppato in MATLAB®, per ogni livello di temperatura (850 – 900 – 950 –1000 °C) si registra il valore del flusso di ossigeno al variare della portata di He (98– 460 Sml/min).

I valori del flusso calcolati con i parametri originali di Xu e Thomson [16] sono sottostimati rispetto al dato sperimentale in quanto il modello sviluppato in questo lavoro valuta le pressioni parziali dell’ossigeno sui due lati della membrana e non le concentrazioni di bulk disponibili sperimentalmente.

Le Figure 15 – 18 mostrano i risultati di simulazioni condotti con i parametri originali di Xu e Thomson [16], ed un confronto con i risultati sperimentali per ciascun livello di temperatura per il sistema LSCF - OTM.

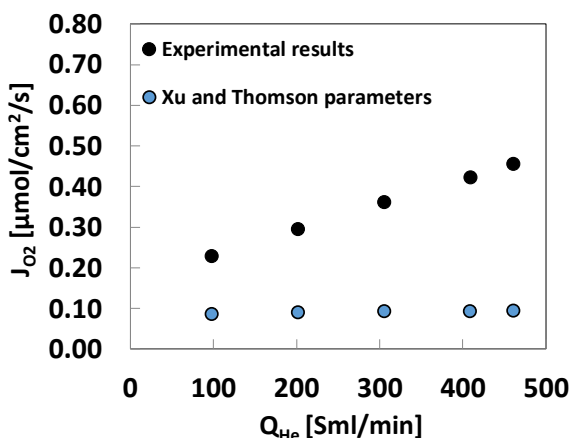


Figura 15. Flussi di permeazione di O₂ calcolati e misurati in funzioni della portata di He a 850 °C.

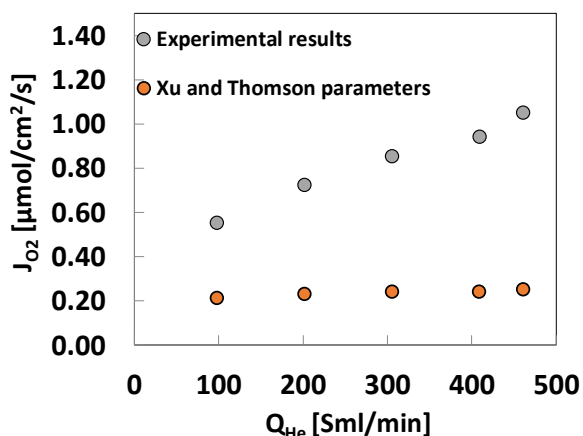


Figura 16. Flussi di permeazione di O₂ calcolati e misurati in funzioni della portata di He a 900 °C.

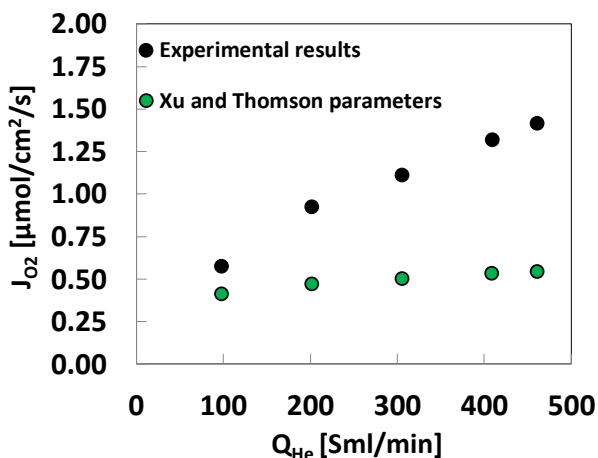


Figura 17. Flussi di permeazione di O₂ calcolati e misurati in funzioni della portata di He a 950 °C.

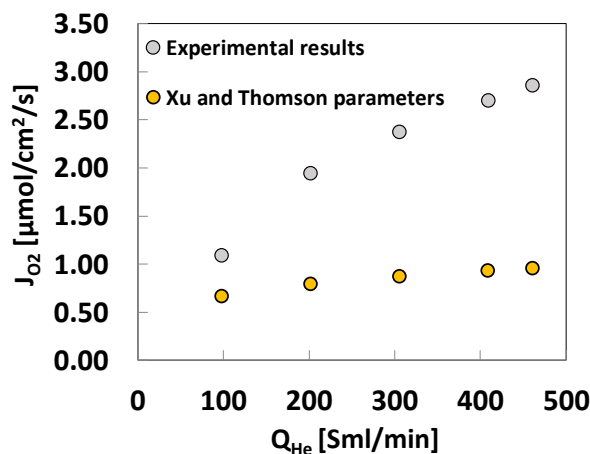


Figura 18. Flussi di permeazione di O₂ calcolati e misurati in funzioni della portata di He a 1000 °C.

Al fine di simulare accuratamente i risultati sperimentali di permeazione con il modello matematico proposto, per ogni livello di temperatura si ottimizza il nuovo parametro cinetico di permeazione k_r (Figura 19), fattore moltiplicativo nell'espressione globale del flusso di permeazione dell'ossigeno (Eq. 8). Nell'ottimizzazione si lasciano inalterati il coefficiente di diffusione delle vacanze di ioni ossigeno D_v e la costante cinetica della reazione diretta, k_f che appaiono sotto forma di rapporto ed il loro valore è relativamente piccolo rispetto agli altri termini.

In Tabella 6 il nuovo fattore pre-esponenziale e l'energia di attivazione del parametro k_r per il sistema LSCF-OTM investigato in questo studio.

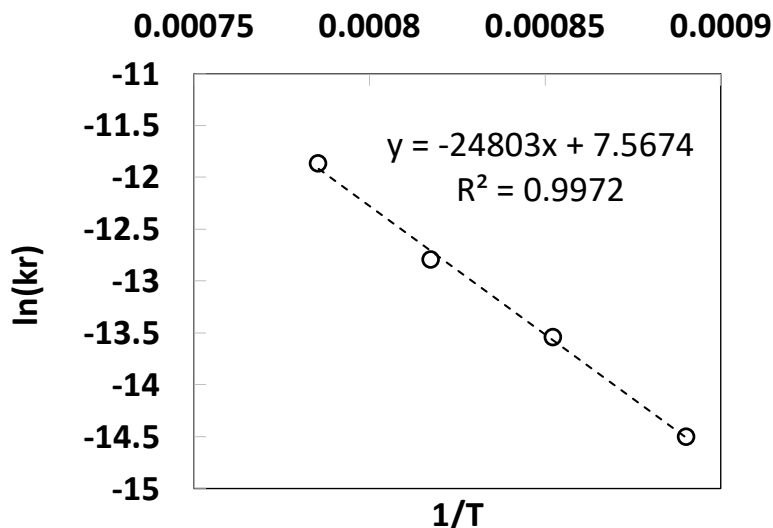


Figura 19. Dipendenza di tipo Arrhenius del nuovo parametro di permeazione k_r per il sistema LSCF - OTM.

Tabella 6. Nuovo fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione del parametro di permeazione k_r per il sistema OTM – LSCF investigato in questo studio

Parametro	Fattore pre-esponenziale	Energia di attivazione, E_A [kJ/mol]
k_r [mol/cm ² /s] UNIVAQ <i>state of the art</i>	$1.93 \cdot 10^3$	206.21

Il parity plot in Figura 20 indica che il modello teorico sviluppato in questo studio, insieme al nuovo parametro cinetico k_r può essere utilizzato per descrivere il comportamento delle nuove membrane LSCF testate.

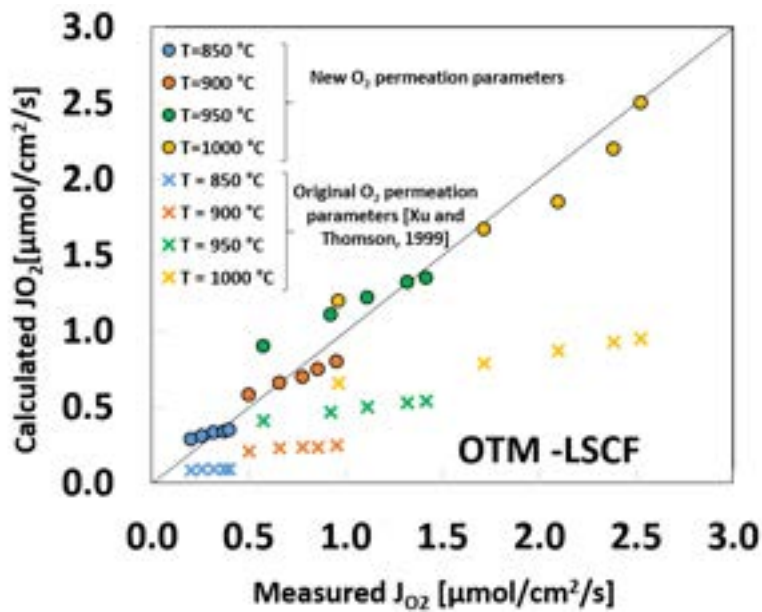


Figura 20. Parity plot dei valori di permeabilità dell'O₂ misurati e calcolati attraverso membrane tubolari di tipo LSCF: previsioni ottenute con il modello di Xu e Thomson [16] utilizzando i valori dei parametri originali ed il nuovo valore di k_r proposto in questo studio (Tabella 4).

La Figura 21 mostra l'andamento del flusso di permeazione dell'ossigeno calcolato con il nuovo parametro k_r attraverso il sistema LSCF – OTM (lunghezza effettiva di permeazione = 57 mm) in funzione della coordinata assiale (z). All'uscita del modulo OTM il valore puntuale del flusso viene calcolato come valore medio del flusso di permeazione dell'ossigeno lungo tutta l'altezza di permeazione della membrana perovskitica.

In Figura 22 si riportano i profili assiali delle frazioni molari di ossigeno ed He nel lato alimentazione ed in Figura 23 le pressioni parziali dell'ossigeno sui due lati della membrana calcolati dal modello a 900 °C. In Figura 24 il profilo assiale della frazione molare dell'ossigeno sulla superficie della membrana ed in fase bulk a 900 °C mantenendo una portata di gas di sweep pari a 409 Sml/min. È ben noto che la concentrazione sulla superficie della membrana è superiore rispetto a quella di bulk, di conseguenza il flusso di permeazione calcolato con la concentrazione superficiale è sotto stimato come mostrato in Figura 25.

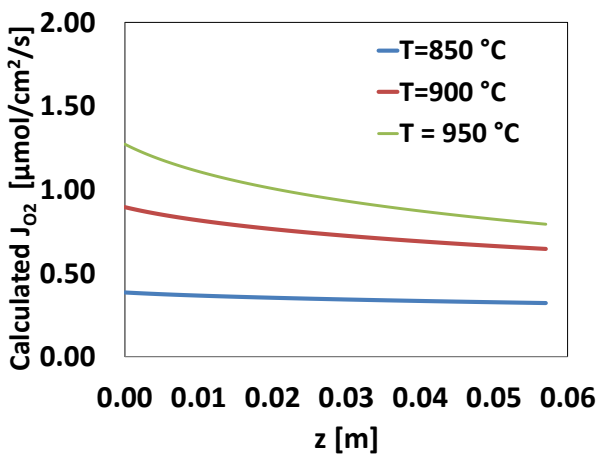


Figura 21. Andamento del flusso di permeazione dell'O₂ in funzione dell'altezza di permeazione effettiva della membrana.

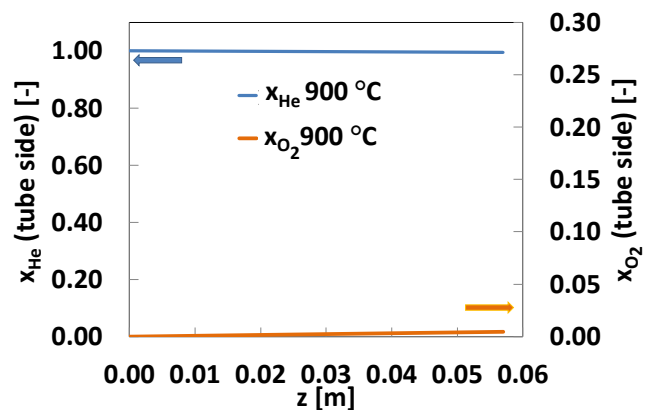


Figura 22. Andamento delle composizioni del gas di sweep ed ossigeno nel lato alimentazione in funzione dell'altezza di permeazione effettiva della membrana.

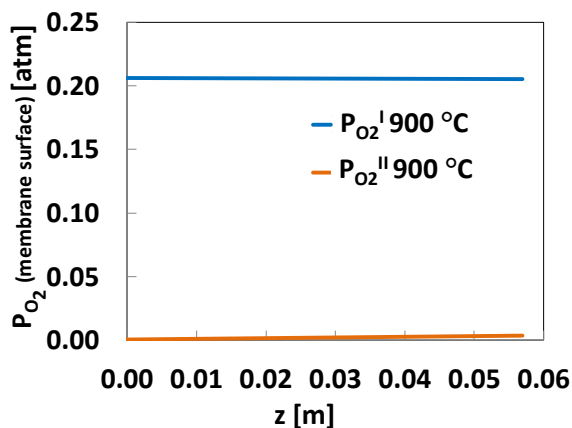


Figura 23. Andamento delle pressioni parziali dell'ossigeno sui due lati della membrana a 900 °C

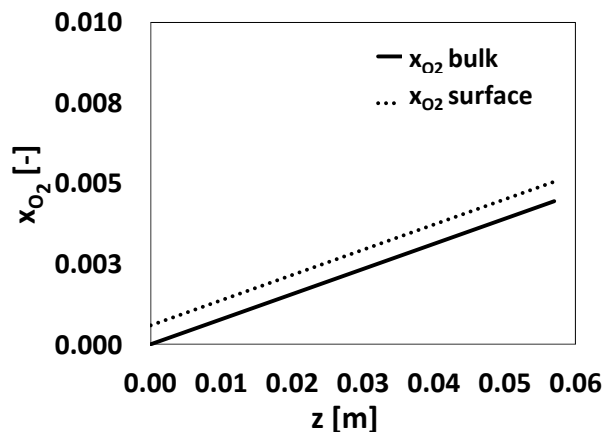


Figura 24. Profili della frazione molare dell'ossigeno calcolati sulla superficie della membrana (linea tratteggiata) e nella fase bulk gassosa (linea continua) a 900 °C.

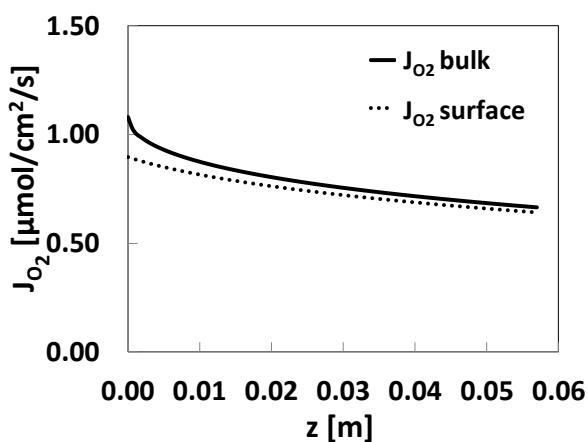


Figura 25. Profili del flusso di permeazione dell'ossigeno calcolato sulla superficie della membrana (linea tratteggiata) e nella fase bulk gassosa (linea continua) a 900 °C.

Conclusioni

Nel presente lavoro di ricerca è stato adeguato il test-rig ai nuovi parametri di rigenerazione del sorbente conducendo misure di permeazione di O₂ alla temperatura di calcinazione (900 °C) e a pressione atmosferica.

In particolare sono state condotte misure di permeabilità della membrana perovskitica di tipo LSCF sia in condizioni inerti, che reagenti (ossi-combustione del metano) ottenendo una buona prestazione della membrana al Lantano.

Sono state condotte campagne di sperimentazione con il modulo membrana e con il test-rig al fine di investigare l'influenza della portata di aria lato alimentazione valutando tutti gli aspetti tecnologici, quali stabilità e durabilità del materiale ceramico LSCF e la sua resistenza meccanica alle lunghe durate di esercizio.

Il lavoro sperimentale è principalmente focalizzato su due tipi di materiali perovskitici delle famiglie La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} e Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} testati in condizioni inerti e nelle medesime condizioni operative (portata

di gas di *sweep*, temperatura, portata di gas di processo). Le membrane di tipo BSCF in condizioni inerti mostrano una buona attività di permeazione ben due volte superiore alle membrane di tipo LSCF.

L'indagine sperimentale è stata affiancata da un'attività modellistica sul sistema di permeazione dell'ossigeno LSCF – OTM al fine di ottimizzare il parametro di permeazione che ben descrive i nuovi materiali da applicare in sistemi di ossi-combustione per la rigenerazione dei sorbenti solidi a base di ossido di calcio.

Sviluppi futuri prevedono ulteriori approfondimenti circa le prove di combustione del metano con lo *shell* esterno (utilizzo di aria di bombola come fonte di ossigeno) al modulo membrana, ponendo una maggiore attenzione alla misura dell'aumento di temperatura dovuta alla reazione di combustione del metano in prossimità dell'uscita del materiale perovskitico.

3 Riferimenti bibliografici

1. M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J.M. Amann, C. Bouallou, "Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture", *Appl. Therm. Eng.*, 30 (2010), pp. 53 -62.
2. A.G. Girardi, "Quaderno: Tecnologie di cattura e sequestro della CO₂", Enea, (2011) pp. 4–7.
3. S. Stendardo, "Aumento delle prestazioni della dolomite naturale in termine di assorbimento di CO₂ e stabilità chimica mediante calcinazione" Report RdS/PAR2014/121.
4. J. Hong, P. Kirchen, A.F. Ghoniem, "Numerical simulation of ion transport membrane reactors: Oxygen permeation and transport and fuel conversion", *J. Memb. Sci.*, 407-408 (2012), pp. 71–85.
5. J. Yi, M. Schroeder, T. Weirich, J. Mayer, "Behavior of Ba(Co, Fe, Nb)O_{3-δ} perovskite in CO₂-containing atmospheres: Degradation mechanism and materials design", *Chem. Mater.*, 22 (2010), pp. 6246 - 6253
6. X. Tan, N. Liu, B. Meng, J. Sunarso, K. Zhang, S. Liu, "Oxygen permeation behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ hollow fibre membranes with highly concentrated CO₂ exposure", *J. Memb. Sci.*, 389 (2012) pp. 216–222.
7. S. Pei, M.S. Kleefisch, T.P. Kobylinski, J. Faber, C. a. Udovich, V. Zhang-McCoy, B. Dabrowski, U. Balachandran, R.L. Mieville, R.B. Poeppel, "Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas", *Catal. Letters.*, 30 (1995) pp. 201–212.
8. M. Schulz, R. Kriegel, A. Kämpfer, "Assessment of CO₂ stability and oxygen flux of oxygen permeable membranes", *J. Memb. Sci.*, 378 (2011) pp. 10–17.
9. A.A. Yaremchenko, V. V. Kharton, A.A. Valente, F.M.M. Snijkers, J.F.C. Coymans, J.J. Luyten, F.M.B. Marques, "Performance of tubular SrFe(Al)O_{3-δ}-SrAl₂O₄ composite membranes in CO₂- and CH₄-containing atmospheres", *J. Memb. Sci.*, 319 (2008) pp. 141–148.
10. A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, P. Tsiakaras, "Investigation of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} based cathode IT-SOFC. I. The effect of CO₂ on the cell performance", *Appl. Catal. B Environ.*, 66 (2006) pp. 64–71.
11. T. Antonini, "Oxygen separation and transport at high temperature by means of perovskite membranes: modelling, experimental validation and applications", Ph.D. Dissertation (2016)
12. T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci, "Realizzazione di un impianto da banco per misure di permeazione dell'ossigeno dall'aria attraverso membrane perovskitiche a trasporto ionico, ad alte temperature (850-1000 ° C) Report RdS/PAR2014/249.
13. T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci, S. Stendardo, "Influence of temperature on oxygen permeation through ion transport membrane to feed a biomass gasifier", *J. Phys. Conf. Ser.*, 655 (2015) 012034.
14. L. Di Felice, V. Middelkoop, V. Anzoletti, F. Snijkers, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, "New high temperature sealing technique and permeability data for hollow fiber BSCF perovskite membranes", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 107 (2016) pp. 206-219
15. X. Tan, K. Li, Modeling of air separation in a LSCF hollow-fiber membrane module, *AIChE J.*, 48 (2002) pp. 1469–1477.

16. S.J. Xu, W.J. Thomson, Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes, Chem. Eng. Sci., 54 (1999) pp. 3839–3850.
17. Y.A. Cengel, A.J. Ghajar, "Heat and Mass Transfer", Perry's Chemical Engineers' Handbook (2011).
18. M.W.P., Mass-Transfer Operations, Chem. Eng. Sci., 5 (1956) pp. 242–243.

4 Abbreviazioni ed acronimi

GC	Gas Chromatography
MIEC	Mixed Ionic-Electronic Conducting Membrane
OTM	Oxygen Transport membrane
TCD	Thermal Conductivity Detector
WGS	Water Gas Shift

A_m	superficie di permeazione ITM riferita al suo diametro medio [mm ²]
$d_{i,o,m}$	diametro caratteristico del modulo OTM [mm]
D_V	coefficiente di diffusione di bulk delle vacanze dell'ossigeno [cm ² /s]
J_{O_2}	flusso di permeazione O ₂ [μmol/cm ² /s]
k_{shell}, k_{tube}	coefficienti di trasferimento di materia [m/s]
k_f	costante cinetica della reazione diretta [cm/atm ^{0.5} /s]
k_r	costante cinetica della reazione inversa [mol/cm ² /s]
L	lunghezza effettiva del modulo OTM [mm]
P_{O_2}	pressione parziale O ₂ [atm]
Q	portata volumetrica [m ³ /s]
R	costante universale dei gas [-]
Re	numero di Reynolds [-]
Sc	numero di Schmidt [-]
t	spessore membrana [mm]
T	temperature [°C]
y_{O_2}	frazione molare di ossigeno [-]
z	coordinata assiale [m]

Pedici ed apici

<i>air</i>	lato aria
<i>I</i>	lato retentato
<i>II</i>	lato permeato