



Ricerca di Sistema elettrico

## Preparazione e test di membrane per la separazione della CO<sub>2</sub> e la purificazione del synthetic natural gas

Maria Grazia De Angelis, Francesco Maria Benedetti



ALMA MATER STUDIOR  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA  
CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MA

## PREPARAZIONE E TEST DI MEMBRANE PER LA SEPARAZIONE DELLA CO<sub>2</sub> E LA PURIFICAZIONE DEL SYNTHETIC NATURAL GAS

Maria Grazia De Angelis, Francesco Maria Benedetti (Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali , Alma Mater Studiorum Università di Bologna)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA  
Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Produzione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

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

Obiettivo: Studi e sperimentazioni relative alla produzione di SNG da CO e CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Dr.ssa F.R. Picchia

Responsabile Tecnico ENEA: Ing. Paolo Deiana ENEA

Si ringraziano : B. Comesana Gandara, A. Lozano.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	9
2.1 PURIFICAZIONE DI GAS CON MEMBRANE POLIMERICHE: CONCETTI FONDAMENTALI .....	9
2.2 LE MEMBRANE POLIMERICHE PER LA PURIFICAZIONE DEL SYNTHETIC NATURAL GAS (SNG) E IL LIMITE DI ROBESON.....	12
2.3 MEMBRANE TERMICAMENTE RIARRANGIATE (TR).....	13
2.4 MEMBRANE TR STUDIATE IN QUESTO PROGETTO: DAR E DAP .....	15
2.5 METODOLOGIA SPERIMENTALE .....	20
2.5.1 Assorbimento di gas puri ad alta pressione .....	20
2.5.2 Misure di permeazione di gas puri secchi .....	22
2.5.3 Assorbimento di miscele gassose ad alta pressione: Mixed Gas Pressure Decay (MGPD).....	25
2.6 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE .....	30
2.6.1 Piano sperimentale .....	30
2.6.2 Membrane <b>DAR</b> : Solubilità di gas puri ad alta pressione.....	31
2.6.3 Membrane <b>DAR</b> : Solubilità e selettività di gas in miscela CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	34
2.6.4 Membrane <b>DAP</b> : solubilità di gas puri ad alta pressione .....	37
2.6.5 Membrane <b>DAP</b> : Permeabilità e diffusività di gas; selettività ideale.....	40
2.6.6 Dimensionamento di massima di un processo a membrana con DAP TR450 .....	44
3 CONCLUSIONI.....	44
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	46

## Sommario

L'attività svolta nel 2016, sfruttando le conclusioni e le acquisizioni di materiale ottenute grazie al progetto 2015, ha riguardato lo studio di **nuove membrane TR** per la purificazione di SNG con diversa struttura chimica: in particolare il monomero non commerciale mHAB è stato sostituito con due diversi **ortodiamminofenoli** disponibili commercialmente, il **DAP<sup>1</sup>**, e il **DAR<sup>2</sup>** rispettivamente, ottenendo due nuove membrane poliimidiche (**DAR PI** e **DAP PI**) e due corrispondenti membrane riarrangiate (**DAR TR450** e **DAP TR450**), che da studi preliminari di letteratura mostrano elevati valori di permeabilità alla CO<sub>2</sub> (142 e 354 Barrer per DAP e DAR rispettivamente) e ottime selettività CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (38 e 40 rispettivamente).

Si sono poi studiate la **solubilità** e **diffusività** di gas puri a T ambiente e fino a 30 bar: le prove mostrano l'effettivo successo del riarrangiamento termico, con simultaneo aumento di S e D. Si sono poi studiate **permeabilità** e **selettività** sulle membrane, invecchiate per 18 mesi in condizioni ambiente con prove dirette di permeazione: nell'impianto sono state inserite a turno le 4 membrane (2 PI e 2 TR). La membrana di tipo DAR TR non è stata in grado di resistere alla differenza di pressione (circa 1 bar) ed alla tensione di serraggio nella cella di permeazione: questo è dovuto alla fragilità del campione, accentuata in seguito all'invecchiamento. I risultati sulle membrane DAP hanno evidenziato invece una buonissima performance, in particolare della membrana riarrangiata di tipo DAP, la cui permeabilità è risultata addirittura più alta di quella misurata in letteratura. Questa membrana **DAP TR**, con una permeabilità alla CO<sub>2</sub> di **286 Barrer** e una selettività di **43**, si colloca sul limite superiore di Robeson del 2008.

Si sono poi studiate, su una membrana selezionata (la TR DAR 450) gli effetti **multicomponente**, su miscele gassose CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> di varia composizione (10%, 30%, 50% di CO<sub>2</sub>) e fino a 30 bar di pressione totale: le prove hanno mostrato l'insorgenza di fenomeni di **assorbimento competitivo**, che provocano una generale diminuzione dell'assorbimento di metano e quindi favoriscono la selettività. Questo risultato è molto promettente perché indica che le interazioni giocano a favore della separazione, grazie al positivo e importante effetto che la solubilità dei gas ha sul trasporto all'interno di queste membrane. In conclusione, a meno di effetti compensativi dovuti alla diffusività, si può stimare che la selettività reale (multicomponente) possa essere più alta (o comunque non inferiore) di quella "ideale" stimata sulla base della permeabilità dei gas puri, e riportata nelle tabelle di questo report.

Si è infine effettuato un **dimensionamento di massima, che ha indicato che è necessaria una superficie di membrana di** circa 0.30 m<sup>2</sup> per purificare 1 Nm<sup>3</sup>/h di corrente equimolare trattata agli standard di rete (usando 10 bar di differenza di pressione e una membrana di 1 micrometro), con una perdita di metano dell' 8% e una buona purezza di CO<sub>2</sub> nel permeato (92.5%), utile per eventuali processi di cattura e ricomprensione successivi.

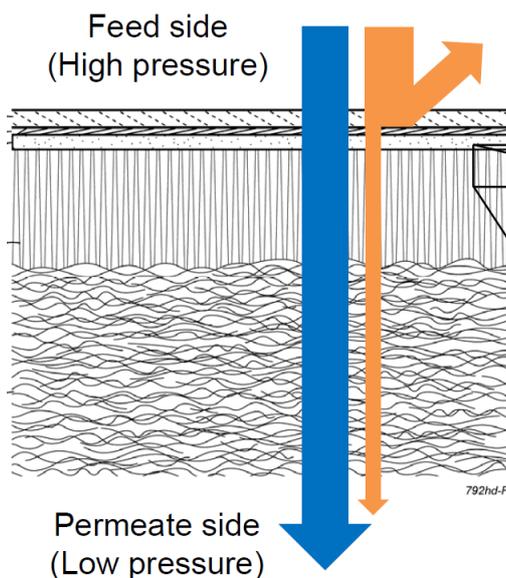
---

<sup>1</sup>2,4-diamminofenolo

<sup>2</sup> 4,6-diamminoresorcinolo

## 1 Introduzione

Tra i diversi metodi di produzione del gas naturale risulta di particolare interesse la sintesi di gas sintetico naturale (Synthetic Natural Gas, SNG), che può essere ottenuto a partire da diverse fonti di carbonio. Il SNG ha dimostrato di poter costituire un'importante risorsa per la sicurezza energetica e la sostenibilità ambientale, sia perché è un combustibile che può essere utilizzato nelle centrali elettriche in modo più pulito rispetto al carbone, sia perché può essere distribuito con le infrastrutture già esistenti. Inoltre, esso permette di ridurre la dipendenza dai paesi estrattori di gas naturale e di petrolio.



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

SNG purificato, 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 ed è ricco in  $CO_2$  (Vedi Figura 1). Una volta note le caratteristiche della corrente alimentata (portata, pressioni di monte e valle, composizione, temperatura), quelle del permeato e del retentato dipendono solo dal tipo di membrana utilizzata, dalla sua area e dal suo spessore. Il costo energetico del processo è dovuto solo alla compressione del gas, per il resto quello a membrana è un processo che non produce scarti di alcun tipo ed intrinsecamente sostenibile, oltre che operante in regime continuo. Il tempo di vita delle membrane usate industrialmente è di 3-5 anni, dopodiché i moduli, interamente in materiale plastico, possono essere smaltiti e sostituiti.

Le membrane più sviluppate per la separazione di gas sono quelle polimeriche, che, nonostante una minore resistenza termica e chimica delle membrane inorganiche e metalliche, sono preferibili sotto molti punti di vista. In particolare, il costo e la semplicità di fabbricazione delle membrane polimeriche è nettamente inferiore a quello delle membrane inorganiche e consente una produzione su larga scala.

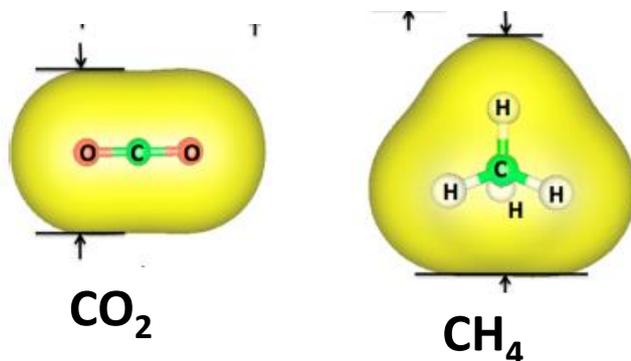
In questo progetto si è considerata, per semplicità, la rimozione della  $CO_2$  dalla miscela binaria  $CO_2/CH_4$ . Questi due composti sono infatti, tra quelli presenti nella miscela, quelli più difficili da separare, date le loro caratteristiche, riportate in **Figura 2**. La molecola di  $CO_2$  è un po' più piccola di quella del  $CH_4$ , grazie a una forma più compatta, pertanto è caratterizzata da una maggiore diffusività; oltre a ciò, ha una elevata solubilità nella maggior parte dei polimeri. È noto che la solubilità di un gas in una membrana polimerica solida è molto favorita dalla sua attitudine a passare in fase condensata, cioè dalla sua condensabilità. Una misura della condensabilità è la temperatura critica  $T_c$ , in particolare temperature critiche alte indicano una forte condensabilità. Si osserva in letteratura che la solubilità dei gas nei polimeri cresce esponenzialmente con la temperatura critica dei gas: questo favorisce la  $CO_2$ , che ha una  $T_c$  di 305.4 K contro un valore del metano pari a 190 K. Si può anche notare che, sebbene i due gas abbiano una polarizzabilità simile, la  $CO_2$

Tuttavia, a valle del processo di produzione del SNG, la miscela gassosa contiene, oltre al componente di interesse cioè il metano, anche una serie di altri gas, tra cui la  $CO_2$ , 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 così da raggiungere lo standard di purezza fissato per il gas di rete, e contenere le perdite.

La tecnologia di separazione utilizzata a tale scopo in questo progetto è quella a membrana. Le membrane sono solide, in genere polimerici ma anche inorganici, in forma di film sottili, aventi la capacità di separare i componenti di una miscela gassosa sulla base delle diverse dimensioni e della natura chimica degli stessi, quando si abbia una sufficiente forza motrice, in genere un gradiente di pressione parziale.

Alla membrana viene fornita una corrente (alimentazione) di fissata portata, pressione e composizione (e temperatura), che in parte viene respinta e forma il retentato, formato da

possiede un momento quadrupolare non nullo, che la rende affine ai materiali polimerici che presentino caratteristiche polari. Nelle membrane polimeriche quindi, 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.



	Diametro cinetico (Å)	Polarizzabilità (10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> )	Momento quadrupolare (10 <sup>-40</sup> cm <sup>2</sup> )	Tc (K)
CO <sub>2</sub>	3.3	2.65	-14.3	305.4
CH <sub>4</sub>	3.8	2.60	0	190

Figura 2: proprietà fondamentali dei gas CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>

Il problema principale da affrontare nella scelta della membrana più idonea 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, per una successiva compressione, e in una ridotta perdita di CH<sub>4</sub> attraverso la membrana. Come si sa, le membrane che operano sulla base di un meccanismo "size-selective", cioè separano le molecole gassose sulla base delle dimensioni, sono soggette a un trade-off tra permeabilità e selettività. Questo è stato riportato da Robeson, il quale ha anche tracciato un limite superiore, prima nel 1991 e poi nel 2008, delle prestazioni delle membrane

polimeriche esistenti. [1,2] Il trade-off è associato al fatto che, per aumentare la permeabilità si cerca di aumentare il volume dei vuoti intermolecolari del polimero (volume libero): tuttavia a questo aumento si accompagna spesso una perdita di selettività, come è ragionevole, dato che anche i composti più grandi e meno permeabili possono permeare facilmente in una struttura più aperta. La maggior parte delle membrane usate per separare CO<sub>2</sub> da CH<sub>4</sub> è del tipo size-selective, cioè opera sulla base delle dimensioni, e in queste separazioni gioca un ruolo importante la diffusività. Tuttavia, come prima esposto, la CO<sub>2</sub> è caratterizzata anche da una elevata solubilità nei polimeri. Aumentare la solubilità di un gas in un polimero è possibile anche agendo, ad esempio, sulla chimica del materiale polimerico; in questo modo, il miglioramento di permeabilità non è accompagnato da un calo di selettività, in quanto si può aumentare la solubilità del solo CO<sub>2</sub> senza aumentare quella del CH<sub>4</sub>, così ottenendo un aumento contemporaneo di permeabilità e selettività.

Le membrane che sembrano più promettenti per la separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sono le membrane riarrangiate termicamente (TR), che, come spiegheremo nel seguito, sono caratterizzate da un elevato volume libero, e quindi da una elevata permeabilità ma anche, grazie a un importante contributo della solubilità sulla separazione, da una elevata selettività.

Oggetto del contratto, coerentemente con quanto contenuto nell'allegato tecnico dell'accordo di collaborazione, è lo svolgimento di attività di preparazione, selezione e caratterizzazione di membrane per la separazione della CO<sub>2</sub> per la purificazione del SNG, studiando in particolare la rimozione della CO<sub>2</sub> dalla miscela binaria CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, e i parametri di trasporto dei singoli gas componenti la miscela da purificare (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), e, in alcuni casi, delle miscele CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Poiché di recente, tra i materiali più promettenti per la separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sono emersi polimeri vetrosi della classe dei polibenzossazoli (PBO) ottenuti per riarrangiamento termico di poliimidi PI opportune (membrane TR PBO), sono queste le membrane scelte per l'attività DICAM di purificazione del SNG. Nel 2015 si sono studiate due membrane PI, la p-HAB-6FDA, considerata lo "standard" della famiglia dei TR, e una di più recente formulazione (m-HAB-6FDA), e le corrispondenti membrane PBO TR ottenute dopo trattamento a 450°C. Le membrane TR hanno mostrato elevati valori di selettività e permeabilità, in particolare per il secondo materiale. Si è poi quantificato l'effetto dell'invecchiamento a 6 mesi, e l'effetto dell'umidità, osservando che producono entrambi un calo della permeabilità, che tuttavia è più contenuto rispetto a quello osservato nelle poliimidi. Le conclusioni della attività del 2015 hanno quindi indicato che i materiali individuati sono eccellenti candidati per la

purificazione del SNG, ma che possono essere migliorati alcuni aspetti, che sono stati affrontati nell'attività del 2016. Ci si è quindi concentrati sui seguenti aspetti:

-Effetto di altri componenti sulle proprietà di trasporto: si è visto nel 2015 che l'umidità ha un grande effetto sulla permeazione. Ci si è occupati quindi di testare le membrane TR in condizioni più prossime a quelle reali, cioè in presenza di miscele. In particolare, il fenomeno che ci si attende è quello della competizione tra i due gas per l'assorbimento nella membrana, che può ridurre la permeabilità della CO<sub>2</sub>: tale aspetto è stato indagato con prove di assorbimento di miscela svolte con impianto a decadimento di pressione mixed gas pressure decay MGPD. Tale impianto è stato ottimizzato grazie al finanziamento delle attività 2015.

- Invecchiamento, fragilità: per migliorare la resistenza all'invecchiamento e alle sollecitazioni meccaniche si è valutato l'uso di nuove e migliorate membrane TR ottenute a partire da diversi precursori PI, quelle a base di monomeri diamminofenolo (DAP) o diidrossidiammina diamino resorcinolo (DAR), che studi preliminari indicano dare luogo a membrane TR con ottime performance. Si è poi operato anche una sorta di "stress test" delle membrane, usando membrane con tempi di invecchiamento più lunghi. (18 m anziché 6m)

-Economicità: si è considerato questo aspetto con l'uso di membrane sintetizzate con monomeri più economici e facili da sintetizzare, possibilmente disponibili commercialmente: il DAP e il DAR usati in questo progetto hanno queste caratteristiche.

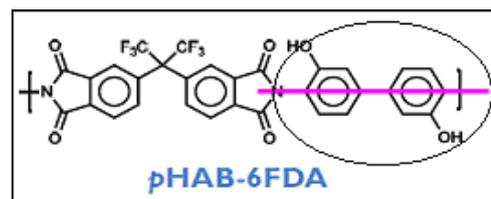
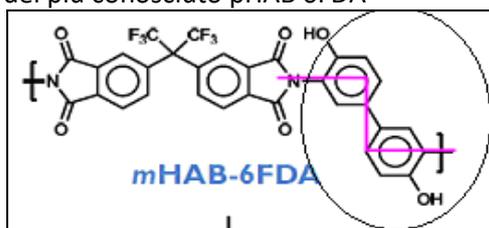
-Effetto delle condizioni operative: si è studiato l'effetto delle alte pressioni (fino a 30 bar) sulle membrane considerate, per valutare la possibile "plasticizzazione" della membrana, che può avere effetti sulla selettività

L'attività di preparazione delle membrane ha previsto, come indicato nell'allegato tecnico, l'ottenimento di membrane piane nella forma di film sottili (circa 50 micron) con una superficie di circa 10 cm<sup>2</sup>, in collaborazione con gruppi esteri all'avanguardia in questo campo, in particolare con il gruppo di ricerca SMAP dell'Università di Valladolid.

L'attività di caratterizzazione delle membrane ha previsto sia la misura della permeabilità, che di solubilità e diffusività, condotta su strumenti appositi. Le prove con miscele sono state condotte in strumenti a decadimento di pressione, che consentono di valutare la riduzione di gas assorbito per effetto della competizione. La caratterizzazione è stata condotta sia sul materiale PI di partenza che sul TR, per valutare la variazione delle proprietà legata al riarrangiamento.

L'attività svolta segue le indicazioni fornite dall'attività svolte nell'anno **2015**, che avevano evidenziato:

- Da una ricerca bibliografica, le membrane TR sono risultate le membrane ottimali per la purificazione di SNG, in particolare per il processo più cruciale, che è la rimozione di CO<sub>2</sub> da CH<sub>4</sub>. Queste membrane sono polibenzossazoli (PBO) ottenuti per riarrangiamento termico di poliimidi (PI) opportune.
- Tra le membrane TR, quella con migliori prestazioni da una analisi di letteratura la membrana mTR, di tipo innovativo (non commerciale), ottenuta dal riarrangiamento della PI mHAB-6FDA, parente del più conosciuto pHAB 6FDA



- La misura di solubilità e diffusività di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> ha mostrato l'effetto del riarrangiamento, in particolare il netto aumento di entrambe le grandezze in seguito alla trasformazione da PI a PBO, alle varie pressioni fino a 30 bar e a temperatura ambiente.

- La caratterizzazione di permeabilità e selettività ha mostrato che la membrana riarrangiata mTR PBO si colloca molto vicino al limite superiore di Robeson del 2008, avendo una permeabilità di quasi 500 Barrer e una selettività di quasi 30, come si vede dalla Figura 3.

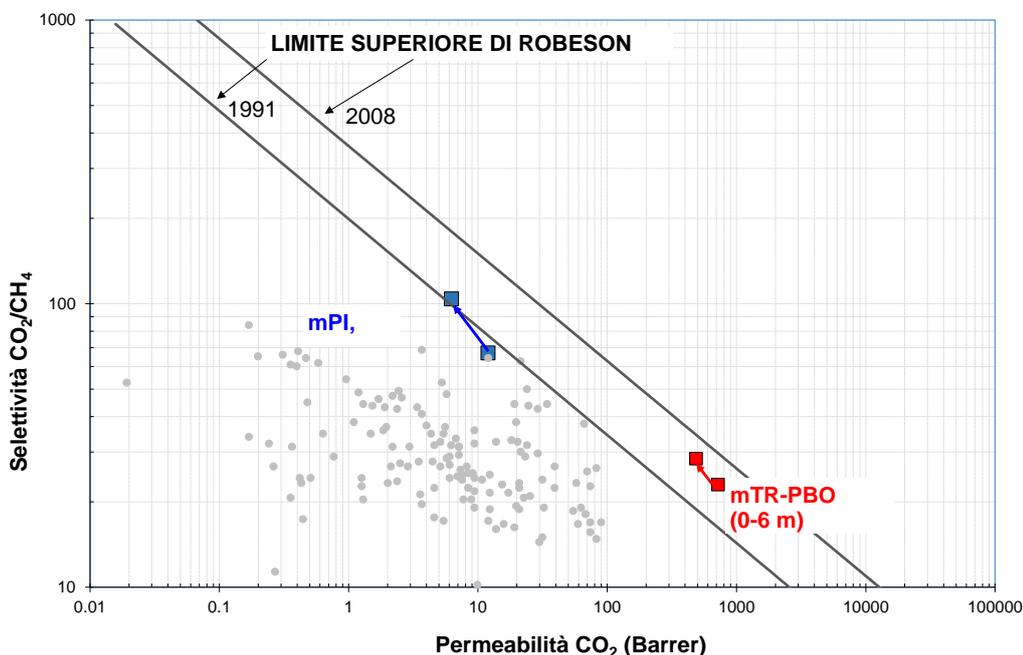
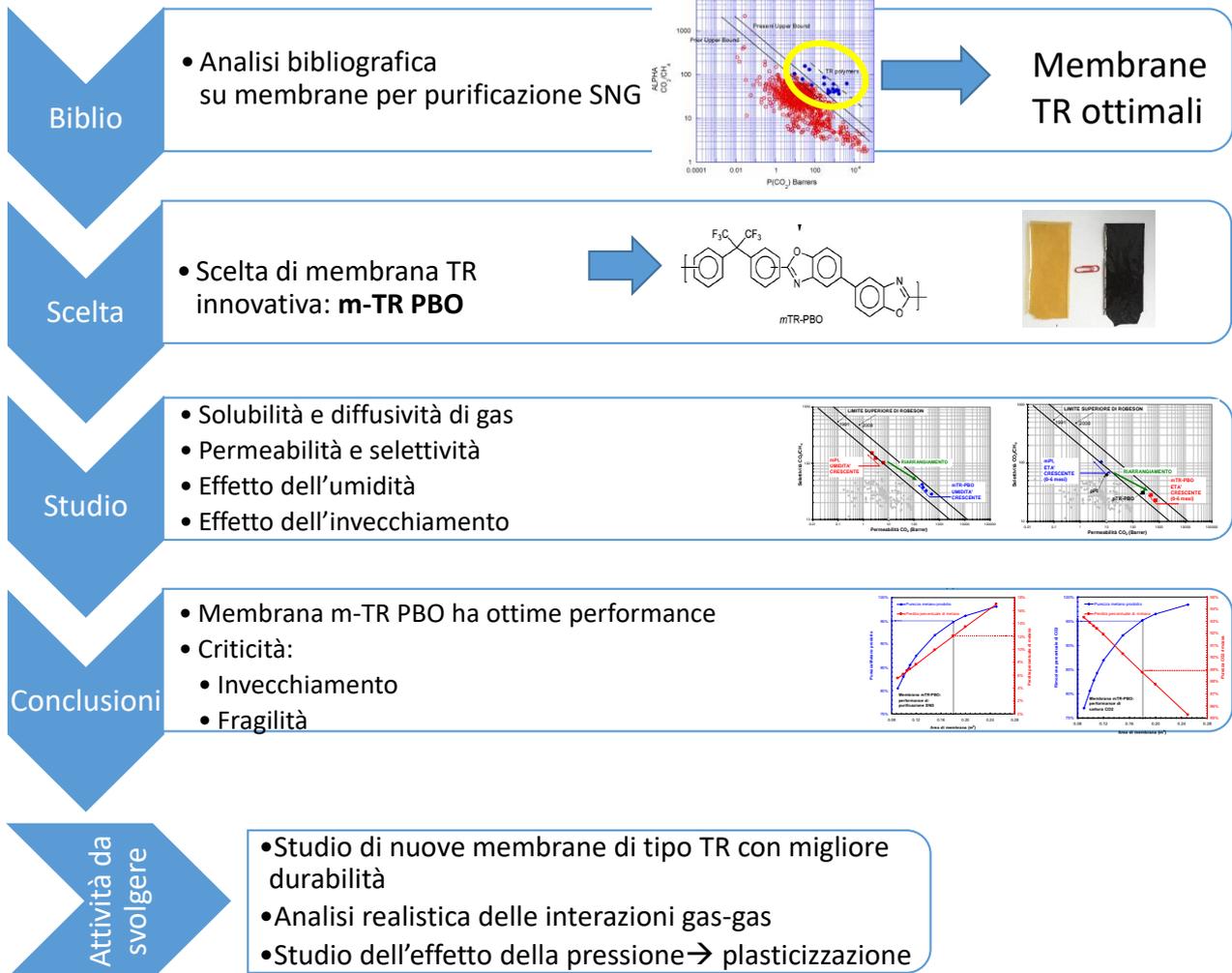


Figura 3: performance delle membrane caratterizzate nell'attività 2015 sul diagramma di Robeson

- E' stato eseguito un dimensionamento di massima di un processo a membrana condotto con questi materiali a 35°C. Se si parte da una miscela equimolare dei due gas CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> con una portata di 1 Nm<sup>3</sup>/h, e una differenza di pressione di 10 bar, uno spessore della membrana di 1 micrometro, la membrana mTR - PBO richiede una superficie di circa 0.18 m<sup>2</sup> 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. Per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>, essa è rimossa in quantità pari a circa il 95% di quella alimentata e la sua purezza nel permeato è del 89%.
- Alcune **criticità** emerse nel corso dell'attività sono state:
  - o L'effetto dell'**umidità**: si è visto che, in presenza di una umidità relativa del 75%, la permeabilità alla CO<sub>2</sub> si riduce di più del 50 % (ma la selettività aumenta del 50%) → si può disidratare la corrente a monte della membrana, oppure dimensionare opportunamente il processo a membrana in funzione dell'umidità della corrente.
  - o La **fragilità** dei materiali riarrangiati, che potrebbe rendere problematica la sopportazione di gradienti di pressione di film micrometrici nel processo reale. → Si rende necessario investigare nuovi materiali di tipo TR e valutare la loro resistenza.
  - o La **durabilità**: a causa dello stato di non equilibrio, queste membrane mostrano un lento ma costante calo di permeabilità (e aumento di selettività) che corrisponde al 67% del valore iniziale (mentre la selettività aumenta del 22%) a 6 mesi dalla sintesi. Va ricordato che questo calo di prestazioni si ha senza usare il campione, semplicemente lasciandolo in condizioni ambiente → Si rende necessario investigare nuovi materiali di tipo TR e valutare la loro durabilità, anche su tempi più lunghi.
- Alcuni aspetti rimasti da investigare sono:
  - o Effetto delle interazioni **multicomponente**: questo deve essere analizzato con modelli e/o con l'uso di prove realistiche di trasporto di gas in miscela all'interno della membrana, piuttosto complesse e time-consuming. Studi su altri sistemi mostrano deviazioni anche significative del trasporto in una membrana quando il gas permea insieme ad altri gas.
  - o Aumentare la pressione migliora la separazione, e mantiene in condizioni ottimali le correnti separate, ma può avere effetti indesiderati sulla prestazione della membrana, quali

la plasticizzazione, con perdita di selettività. L'effetto della pressione sulla permeabilità è difficile da studiare direttamente sulle membrane prodotte in laboratorio, per la loro fragilità → In attesa di migliorare la resistenza meccanica delle membrane, questo effetto si può studiare sulla solubilità, che è una misura non invasiva, e che è legata alla permeabilità dalla legge  $P = D \times S$

## RIASSUNTO GRAFICO ATTIVITA' 2015



## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Purificazione di gas con membrane polimeriche: concetti fondamentali

In questo paragrafo si rammentano alcuni concetti principali del processo di separazione con membrana

Volume libero frazionario (fractional free volume, **FFV**): coefficiente adimensionale che esprime la frazione di volume vuoto nella membrana 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:

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

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 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 permeato 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 ed uno di natura termodinamica.

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 all'aumentare delle 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 sono più permeabili di quelli meno solubili. 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. 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, per ogni miscela gassosa binaria, la permeabilità e la selettività. Con 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. Tale limite è stato aggiornato nel 2008. [2]

**Plasticizzazione delle membrane:** 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  $\text{CO}_2$  **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  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , diventa tanto più evidente quanto maggiore è la pressione del gas da trattare [3] ed è favorito se la temperatura è vicina alla temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) della membrana. Indicativamente, l'insorgenza di plasticizzazione si verifica alla pressione di  $\text{CO}_2$  a cui corrisponde un minimo nella permeabilità della  $\text{CO}_2$  oppure col cambio di concavità nelle isoterme di solubilità. La plasticizzazione si può evitare usando polimeri rigidi e ad alta  $T_g$  o con modifiche chimico-fisiche della membrana. Ad esempio, passando dalla membrana PI alla corrispondente membrana TR si verifica un innalzamento della pressione di plasticizzazione, che consente di operare a pressione più alte senza osservare il fenomeno.

**Invecchiamento delle membrane polimeriche vetrose:** E' noto che i polimeri vetrosi, che sono strutture di non equilibrio, hanno proprietà che evolvono nel tempo, poiché il sistema tende a riportarsi in uno stato di equilibrio. Nel campo delle membrane, questo implica che materiali con volume libero inizialmente molto elevato tendono a riarrangiarsi andando a ridurre il volume libero, e conseguentemente la permeabilità ai gas. [4] 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 volte a occupare meno spazio possibile. L'ageing può essere accelerato portando il sistema ad alte temperature, come dimostrato nel caso del Matrimid®, [5] 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. [6,7, 8]

**Effetti multicomponente:** è noto che la permeabilità e la selettività, così come i parametri di base, solubilità e diffusività, possono variare anche molto tra il caso di gas puro, e la situazione reale che prevede la presenza di una miscela di gas. Questo avviene sia per interazione diretta tra i gas, che per le interazioni tra gli altri gas presenti nella corrente e la membrana. I dati presenti in letteratura fanno riferimento per la maggior parte a prove condotte con gas puri, più semplici da eseguire. Tuttavia quando si vuole progredire nella valutazione reale della performance della membrana occorre operare con gas misti. E' noto in particolare che, per quanto riguarda la miscela  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , si osservano forti interazioni che danno luogo a

scostamenti dal comportamento “ideale” misurato coi gas puri. Tra i vari meccanismi si può osservare che il CH<sub>4</sub>, in presenza della CO<sub>2</sub> che rigonfia e plasticizza la membrana, può permeare più facilmente, dando luogo quindi a una selettività reale minore di quella ideale. Nelle membrane vetrose, ad esempio nel PTMSP o nel PIM, si osservano meccanismi di assorbimento competitivo che tendono a ridurre la solubilità dei gas, ma con effetto maggiore sul CH<sub>4</sub> che sulla CO<sub>2</sub>: questo dà luogo a una selettività per solubilità reale maggiore di quella ideale.[9,10, 11 ] Questo aspetto, che ha effetto principalmente sulla solubilità, è importante da studiare nelle membrane in cui un grande contributo alla selettività è dato dalla solubilità, quali le membrane TR studiate in questo progetto, perché può avere una forte ricaduta sulla permeabilità globale.

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

La rimozione di CO<sub>2</sub> da CH<sub>4</sub>, che è di interesse per il presente progetto, 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) quali I Matrimid<sup>®</sup>, e l'acetato di cellulosa (CA).[12, 13]

La separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> è peculiare, come spiegato in precedenza, perché la permeazione della CO<sub>2</sub> è favorita rispetto a quella del CH<sub>4</sub> sia per merito della solubilità, che per effetto della 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 di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> non è così marcata.

Le membrane **poliimidiche**, 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 che contengono il gruppo **6FDA** (2,2'-bis-(3,4-dicarbossifenil) esafluoropropano dianidride).[14,15] In questo gruppo è presente il gruppo, molto ingombrante, esafluoropropano C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> che blocca la mobilità intramolecolare del polimero, impedisce l'impacchettamento delle catene lasciando ampie regioni di volume libero disponibile per la diffusione dei gas,[16] 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<sup>®</sup>, 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 del Report 2015, a cui facciamo riferimento.

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, con un limite superiore (upper bound) 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, [1]); 5.369×10<sup>6</sup> Barrer e -2.636 (2008, [2]).

Ricordiamo che questo limite vale per le membrane che usano il meccanismo di soluzione-diffusione, senza ricorrere al cosiddetto “trasporto facilitato”, un meccanismo che prevede l'aggiunta di gruppi basici, mobili o fissi, alla membrana polimerica. In presenza di tali gruppi, e di acqua, si ha una reazione reversibile che vede la cessione di un protone H<sup>+</sup> dell'acqua al gruppo basico, e la cessione di uno ione OH<sup>-</sup> alla CO<sub>2</sub>, che si trasforma nello ione HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e come tale diffonde rapidamente nella membrana. A valle la reazione si inverte, liberando la molecola di acqua utilizzata e la molecola di CO<sub>2</sub>, che passa nel permeato. Tale meccanismo aumenta notevolmente il flusso di CO<sub>2</sub> rispetto a quello di tutti gli altri gas, portando simultaneamente la permeabilità e la selettività al di sopra del limite di Robeson.[17, 18] Tuttavia questi materiali non hanno ancora raggiunto la necessaria maturità: il limite principale è dato dal fatto che essi devono sempre operare in condizioni di elevata umidità, con problemi di resistenza meccanica e di durata. Inoltre si ha una progressiva saturazione, ed anche una perdita per dilavamento, del carrier alle alte pressioni. [19]

In fase di pubblicazione del suo lavoro, Robeson un articolo recente che riportava le eccezionali proprietà di una classe di nuovi materiali,[20] i cosiddetti thermally rearranged (TR) polymers, che superavano 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 di fibre cave (hollow fibers) che garantisce un elevatissimo rapporto superficie/volume, anche se il superamento del limite superiore non si è ripetuto in molti casi. [21] A partire dal 2015 quindi, abbiamo 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 quelle selezionate per l'attività di quest'anno.

### 2.3 Membrane termicamente riarrangiate (TR)

Da tempo si sa che esistono dei polimeri, i polibenzossazoli (PBO) che, pur potenzialmente ottimali per la separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> per le proprietà di trasporto e per una notevole resistenza termica e chimica, non vengono utilizzati perché, dopo la polimerizzazione, sono insolubili nei solventi organici. Si tratta di polimeri aromatici interconnessi con anelli eterociclici: la struttura di catena è molto rigida perché è 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 di ricerca ha proposto una via alternativa per ottenere membrane di PBO della geometria desiderata. [20,21, 22]

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 associati. Le poliimidi aromatiche sono da tempo studiate per le loro ottime proprietà di selettività ai gas, ma hanno una permeabilità bassa. Per migliorare proprietà quali il volume libero frazionario e la rigidità del polimero, che contribuiscono a migliorare la permeoselettività e la resistenza alla plasticizzazione, sono state considerate le membrane termicamente riarrangiate.

La conversione (riarrangiamento) induce il rilascio di una molecola di CO<sub>2</sub> per ciascun gruppo immidico reagito, a temperature comprese tra i 350°C e i 450°C. Sebbene il meccanismo di riarrangiamento sia ancora poco conosciuto, la struttura chimica finale del composto corrisponde a quella di un PBO, come dimostrato da analisi spettroscopica, e questa trasformazione causa l'enorme aumento di permeabilità ai gas che segue dalla conversione. Un altro vantaggio derivante dalle alte temperature è la formazione di legami intercatena, o crosslinks, che aumenta la resistenza alla plasticizzazione e all'invecchiamento rispetto ai precursori o-HPI.[37]

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 perdita della capacità del materiale di "setacciare" le molecole gassose sulla base delle dimensioni. Tuttavia i valori di selettività, specialmente nel caso della miscela CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sono ancora estremamente elevati e si aggirano intorno al valore di 20-30. Probabilmente il maggiore svantaggio della conversione sono le elevate temperature richieste per il processo (quella che produce la più elevata permeabilità è 450°C): oltre al dispendio energetico, che può diventare un costo nella produzione su larga scala, si può avere 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 poliimide che contiene, come di anidride, la 6FDA. Tra le diidrossidiammine aromatiche costituenti la poliimide precursore sono state esaminati relativamente pochi esemplari in letteratura: quelle più studiate sono la

2,2-bis(3-ammino-4-idrossifenil) esafluoropropano (APAF) e la 3,3-diidrossibenzidina (pHAB). La seconda è più economica e garantisce al materiale poliimidico 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  $T_g$  consente di ottenere riarrangiamento a temperature inferiori. Tuttavia, la sua minore reattività non consente di ottenere poliimidi ad elevato peso molecolare. Pertanto, quasi tutte le membrane TR studiate in letteratura vengono ottenute dalla conversione termica della poliimide p-HAB-6FDA, sintetizzata a partire dai monomeri pHAB e 6FDA, che sono anche disponibili commercialmente. (Figura 4)

Nel corso del progetto 2015 è stata caratterizzata una membrana sintetizzata a partire dal monomero 6FDA, commerciale, e un monomero, il meta-HAB (**m-HAB**),[23] (3,3-diamino-4,4-diidrossibifenil), non disponibile commercialmente, isomero del commerciale pHAB.(Figura 4) Tale monomero è polimerizzato con 6FDA in modo da ottenere la poliimide **mHAB-6FDA**, indicata brevemente con la sigla **mPI**. Questo polimero ha dimostrato di avere buona processabilità in solventi organici e buone proprietà di filmatura, nonché notevoli proprietà meccaniche simili a quelle del **pHAB-6FDA** (da qui in avanti indicata brevemente con la sigla **pPI**). Inoltre, il mPI inizia a convertirsi in PBO a temperature più basse, ed ha maggiore grado di volume libero, e maggiore permeabilità alla  $CO_2$  secca, di quello ottenuto a partire dal precursore di tipo pPI (Vedi Tabella 1: Proprietà di alcune membrane PI e TR).[23] Sebbene i precursori abbiano simili valori di permeabilità alla  $CO_2$  (10 per il pPI a 12 per il mPI rispettivamente) e di selettività  $CO_2/CH_4$  (63 e 67 rispettivamente), e nonostante, a parità di temperatura di trattamento, il materiale ottenuto a partire da mPI abbia un minore grado di conversione di quello ottenuto da pPI (88% contro 96% a  $450^\circ C$  di trattamento), la permeabilità del materiale riarrangiato a partire da mPI è molto superiore rispetto a quella del materiale ottenuto a partire dal suo isomero (720 contro 240 Barrer per una temperatura di trattamento di  $450^\circ C$ ), con una selettività inferiore, ma ancora molto alta (23).

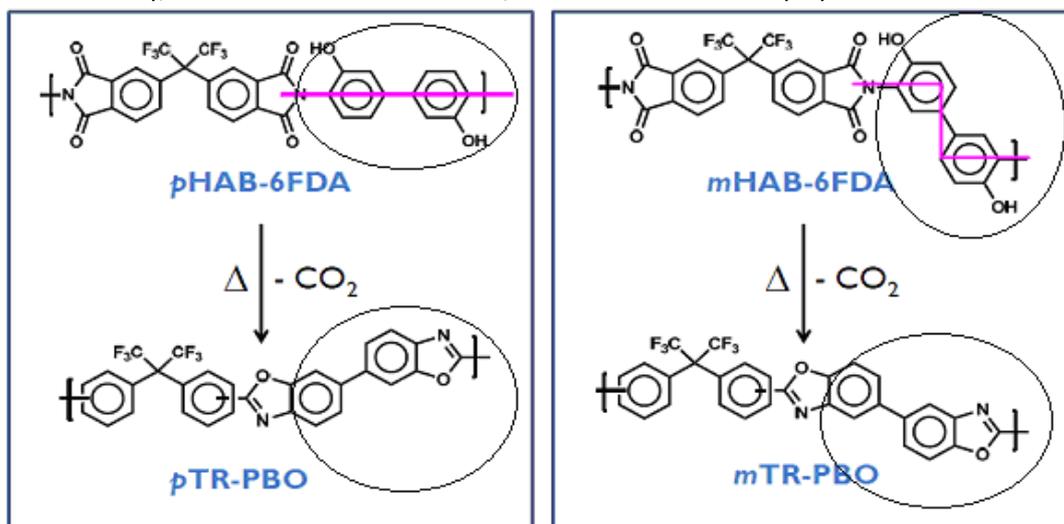


Figura 4: Meccanismo di riarrangiamento termico della membrana poliimidica pPI (sinistra) e mPI (destra) in polibenzossazolo riarrangiato di tipo para (pTR-PBO) e di tipo meta (mTR-PBO) caratterizzata nel 2015.

**Tabella 1: Proprietà di alcune membrane PI e TR studiate nel 2015**

Codice polimero <sup>3</sup>	Grado di conversione in TR-PBO (%)	Densità (g/cm <sup>3</sup> )	FFV	P (CO <sub>2</sub> ), (Barrer) a 30°C, 3 bar	α(CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	Fonte
pHAB-6FDA	0	1.458	0.160	10	63	[23]
pTR350	11	1.453	0.159	16	55	[23]
pTR400	86	1.373	0.176	57	38	[23]
pTR425	90	1.361	0.182	66	35	[23]
pTR450	96	1.337	0.194	240	31	[23]
<b>mHAB-6FDA</b>	<b>0</b>	<b>1.438</b>	<b>0.170</b>	<b>12</b>	<b>67</b>	[23]
<b>mHAB-6FDA-6 mesi</b>				<b>6</b>	<b>103</b>	<b>Rapporto 2015</b>
<b>mHAB-6FDA-6 mesi, 75% U.R.</b>				<b>2</b>	<b>470</b>	<b>Rapporto 2015</b>
mTR400	70	1.364	0.188	150	36	[23]
mTR425	77	1.351	0.193	160	30	[23]
<b>mTR450</b>	<b>88</b>	<b>1.329</b>	<b>0.202</b>	<b>720</b>	<b>23</b>	[23]
<b>mTR450-6 mesi</b>				<b>488</b>	<b>28</b>	<b>Rapporto 2015</b>
<b>mTR450-6 mesi, 75% U.R.</b>				<b>207</b>	<b>42</b>	<b>Rapporto 2015</b>

## 2.4 Membrane TR studiate in questo progetto: DAR e DAP

Il polimero mTR-PBO presenta, come è risultato dalla attività svolta nel 2015, alcuni vantaggi e alcuni svantaggi, e in particolare: una certa fragilità, specialmente dopo alcuni mesi dal trattamento, la tendenza a invecchiare perdendo performance (la permeabilità cala da 720 a 488 Barrer dopo 6 mesi) e la variazione negativa della permeabilità con l'umidità (la permeabilità cala da 488 a 207 Barrer col 75% di umidità). Inoltre, il monomero di partenza è di difficile reperibilità in quanto non commerciale. A tale scopo, in questo lavoro si sono analizzate le proprietà di nuove membrane TR, ottenute a partire da due nuovi monomeri commerciali, DAR e DAP, che da una analisi preliminare, come si evince nella Tabella 2, presentano ottimi valori di permeabilità e selettività. Tali materiali sono stati proposti in letteratura nel

<sup>3</sup> TRX indica polimeri riarrangiati termicamente e X indica la temperatura di trattamento. Il protocollo prevede il riscaldamento della membrana fino a 300°C con una rampa di 5°C/min, il mantenimento a 300°C per 2 o 3 h per completare la rimozione del solvente, e poi il raggiungimento della temperatura finale di trattamento con una rampa di 5°C/min e il mantenimento della T finale per 30 min o 1h.

2015. Si noti dalla tabella che, sebbene il materiale DAR abbia una minore conversione rispetto al materiale DAP a 450°C, è caratterizzato da una migliore permeabilità e selettività, e da un maggiore volume libero.

I precursori poliimidici (orto-idrossipoliimidi oHPI) utilizzati in questo studio sono caratterizzati dall'acronimo DAP PI e DAR PI e sono stati ottenuti attraverso un metodo di policondensazione a due stadi, usando come monomeri due **orto-diamminofenoli** disponibili commercialmente (Aldrich), il 2,4-diamminofenolo diidrocloreuro, DAP-Cl, e il 4,6-diamminoresorcinolo diidrocloreuro, DAR-Cl, rispettivamente. I monomeri sono poi stati combinati con la dianidride 6FDA in una soluzione di N-metilpirrolidone (NMP) per formare il polimero desiderato (Figura 5).

Il monomero DAR è stato scelto per la sua elevata stabilità termica, il DAP per la sua asimmetria che può dar luogo, al termine del processo di riarrangiamento termico, a copolimeri di tipo PBO-PI, come spiegato in seguito, che potrebbero presentare proprietà interessanti in vista della intima combinazione delle proprietà di poliimidi e polibenzossazoli, in particolare resistenza meccanica e durabilità.

I diamminofenoli sono molto sensibili sia all'aria che alla luce, e danno luogo facilmente a fenomeni di ossidazione, che rendono i composti inattivi ai fini della polimerizzazione. Tuttavia, l'uso di tali sostanze nella forma di idrocloreuro permette di minimizzare l'ossidazione dei gruppi amminici presenti a contatto con l'aria e ottenere poliimidi ad elevato peso molecolare in combinazione con dianidridi. Le poliimidi così ottenute sono inclini a formare PBO per riarrangiamento termico grazie alla presenza del gruppo -OH in posizione orto (Figura 6).

Va notato inoltre che, mentre usando il monomero simmetrico di tipo DAR-Cl si ottiene, in combinazione con la 6FDA, un omopolimero orto-idrossipoliimide (oHPI) simile a quelli descritti in precedenza, nel caso del monomero asimmetrico DAP-Cl si ottiene un copolimero orto-idrossipoliimide-co-poliimide. Questi precursori potranno dar luogo, in seguito a riarrangiamento termico, a copolimeri PBO-PI **poli(benzossazoli-co-imidi) (TR-PBO-PI)**, come si nota in Figura 6.

**Tabella 2: Proprietà di alcune membrane PI e TR di tipo DAR e DAP studiate in questo progetto [24]**

Codice polimero <sup>4</sup>	Grado di conversione in TR-PBO(%)	Tg (°C)	Densità (g/cm <sup>3</sup> )	FFV	Aumento % di FFV	P (CO <sub>2</sub> ), (Barrer) a 30°C, 3 bar	α(CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
<b>DAP PI</b>	<b>0</b>	<b>313</b>	<b>1.484</b>	<b>0.176</b>		<b>11</b>	<b>100</b>
DAPTR350	21		1.485	0.171		16	93
DAPTR400	84		1.435	0.185	+5.1	78	46
<b>DAP TR450</b>	<b>100</b>		<b>1.411</b>	<b>0.194</b>	<b>+10.2</b>	<b>142</b>	<b>38</b>
<b>DAR PI</b>	<b>0</b>	<b>338</b>	<b>1.512</b>	<b>0.171</b>		<b>8.2</b>	<b>102</b>
DARTR350	10		1.509	0.169		18	93
DARTR400	39		1.460	0.185	+8.2	92	61
<b>DAR TR450</b>	<b>72</b>		<b>1.391</b>	<b>0.210</b>	<b>+22.8</b>	<b>354</b>	<b>40</b>

**Formazione delle poliimidi:**[24] Il protocollo è stato sviluppato dall'Università di Valladolid. Le soluzioni polimeriche, al 10% peso/volume in NMP, sono deposte su un piatto di vetro ed essiccate a 60°C per una notte, poi riscaldate a intervalli successivi, venendo mantenute per 1 h prima a 100, poi a 150, poi a 200 e

<sup>4</sup> TRX indica polimeri riarrangiati termicamente e X indica la temperatura di trattamento. Il protocollo prevede il riscaldamento della membrana fino a 300°C con una rampa di 5°C/min, il mantenimento a 300°C per 2 o 3 h per completare la rimozione del solvente, e poi il raggiungimento della temperatura finale di trattamento con una rampa di 5°C/min e il mantenimento della T finale per 30 min o 1h.

infine a 250°C sottovuoto per rimuovere tutto il solvente. Le membrane sono poi rimosse dal piatto, lavate con acqua deionizzata, di nuovo essiccate a 130°C sottovuoto per una notte. Gli spessori delle membrane così ottenute sono pari a 40-50 μm con una deviazione standard sullo spessore inferiore al 5 %. Le membrane vengono tagliate in pezzi di 3 cm x 3 cm e posti tra due piatti di ceramica per evitare deformazione, poi posti in muffola in atmosfera inerte. Ogni campione viene riscaldato fino a 300°C con una rampa di +5°C/min in azoto, e la temperatura viene mantenuta per 3h: questo trattamento assicura la completa rimozione del solvente e la totale chiusura della struttura ad anello imidica.

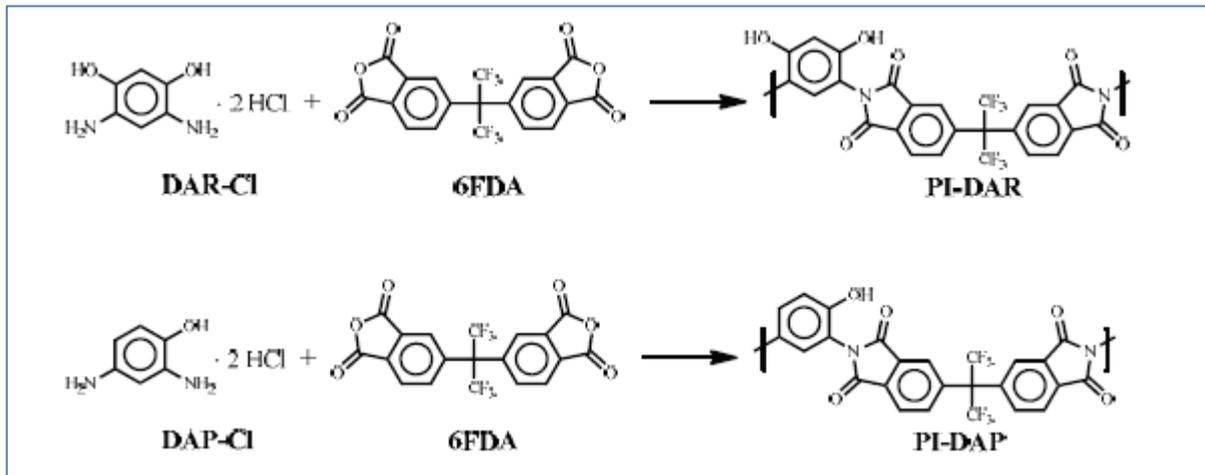


Figura 5: Reazione di formazione delle poliimidi DAP PI e DAR PI [24]

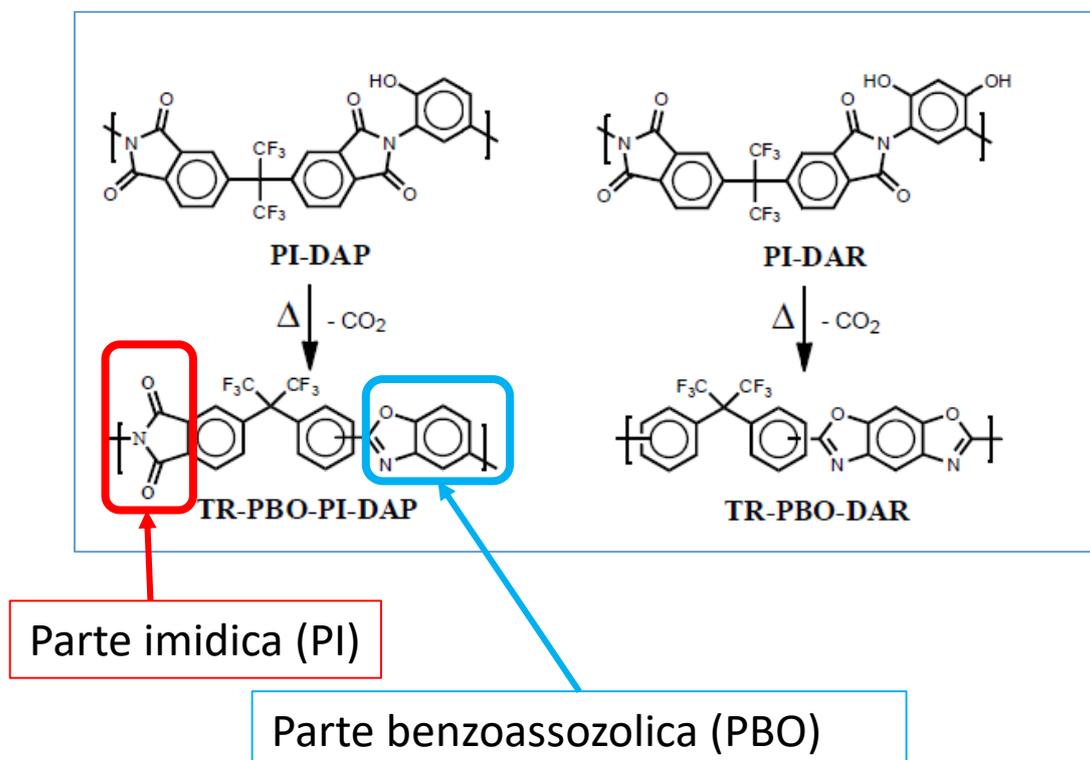
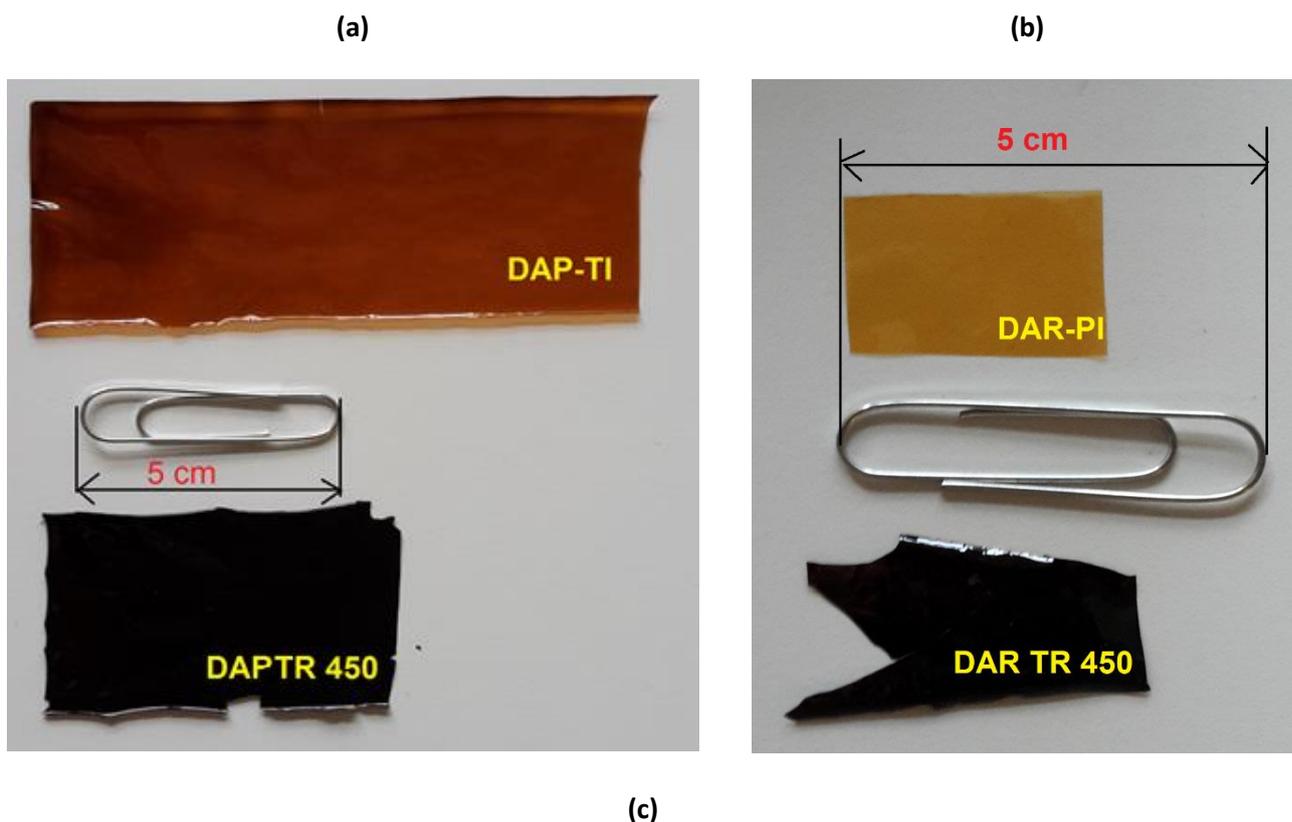


Figura 6: Meccanismo di riarrangiamento termico della membrana poliimidica DAP PI (sinistra) e DAR PI (destra), rispettivamente nel copolimero TR-PBO-PI-DAP, che chiameremo DAP TR450 e nell'omopolimero TR PBO DAR, che chiameremo DAR TR450. [24]

Le poliimidi così ottenute hanno una temperatura di transizione vetrosa piuttosto alta, grazie alla presenza dei gruppi -OH che formano legami idrogeno e determinano una maggiore rigidità: essa è pari a 313°C per la DAP PI e a 338°C per la DAR PI, che contiene un maggior numero di gruppi -OH, come è stato misurato in letteratura con tecnica DSC e TGA-MS. Queste temperature sono molto vicine alle temperature a cui inizia a verificarsi la reazione di riarrangiamento termico, che è pari a 323°C per la DAP PI e 345°C per la DAR PI rispettivamente. Ricordiamo inoltre che una maggiore rigidità è indice di una buona efficienza di separazione.

Nella Figura 7 sono riportate le foto delle membrane caratterizzate, prima e dopo il riarrangiamento termico. La Figura 7a riporta le foto della membrana DAP PI e della membrana DAP TR450, che presenta una struttura un po' più fragile e un colore molto più scuro, come è tipico di questi materiali. Analogamente, nella Figura 7b si riportano le foto delle membrane DAR PI e DAR TR450, sviluppate in collaborazione con l'Università di Valladolid: in questo secondo tipo di membrana si vede che la struttura della membrana riarrangiata è molto frammentata. Infatti, tale membrana è la più fragile tra quelle prodotte ed è risultato impossibile, come sarà discusso nei risultati, effettuare delle prove di permeazione diretta, per cui per la stima si è fatto riferimento a dati di letteratura o si sono valutati separatamente i coefficienti di solubilità e diffusione. Infine nella Figura 7c si mostra la preparazione di un campione per un test di permeazione: la membrana viene tagliata con una fustellatrice in forma circolare, e sui bordi viene applicato uno strato adesivo di film di alluminio, che protegge la membrana dallo sforzo locale esercitato dal serraggio della cella, che potrebbe provocare delle fessurazioni ai bordi.





**Figura 7: nuove membrane prodotte e caratterizzate: a) membrana poliimidica DAP-TI e relativa membrana riarrangiata termicamente a 450°C, DAP TR450; b) membrana DAR PI e relativa membrana riarrangiata termicamente DAR TR450; c) esempio di preparazione di una membrana per la prova nell'impianto di permeazione.**

## 2.5 Metodologia sperimentale

### 2.5.1 Assorbimento di gas puri ad alta pressione

La misura dell'assorbimento di gas è stata condotta a 30°C su 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 "a decadimento di pressione" (pressure decay), rappresentato in Figura 8 e la procedura di prova segue la norma ASTM D1434, di riferimento per queste misure. L'apparato è già stato descritto nel dettaglio nel report 2015 e ricordiamo qui brevemente alcuni aspetti.

Nell'impianto, grazie alla misura della pressione si risale, utilizzando un'equazione di stato, alla misura della quantità 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: segue un calo di pressione che è dovuto all'assorbimento di gas nel campione e che termina all'equilibrio. In questa condizione si valuta la massa di gas assorbita a quella pressione, cioè la solubilità, che consente di fissare un punto sull'isoterma di assorbimento. Lo step successivo si ripete 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. [25]

Rispetto alla attività svolta nel 2015, e grazie a nuove acquisizioni di materiale, è cambiato il sistema di termostatazione, in particolare alcune prove sono state eseguite su un impianto analogo, ma in cui la temperatura è mantenuta costante da un bagno termostatico di acqua, anziché di aria, riportato in Figura 8. Se da un lato questo non consente il raffreddamento, si ha una stabilità maggiore della temperatura nel tempo, aspetto che è critico in questa prova che prevede espansioni e compressioni di gas che possono dar luogo a fenomeni transitori di variazione della temperatura. Inoltre, il nuovo impianto, rappresentato in Figura 8, consente di svolgere anche prove di permeazione, e di misurare quindi la permeabilità e diffusività, con il metodo del time-lag descritto nel paragrafo successivo, grazie alla presenza di un ramo con una cella di permeazione e due manometri per la misura della pressione a monte e a valle della membrana. Si tratta perciò di un impianto "multifunzione" che consente di operare in entrambe le modalità, a temperature comprese tra quella ambiente e 60°C.

Nella Figura 9 invece si vede una foto di analogo impianto per prove di assorbimento, ma termostatato ad aria tramite un incubatore refrigerato.

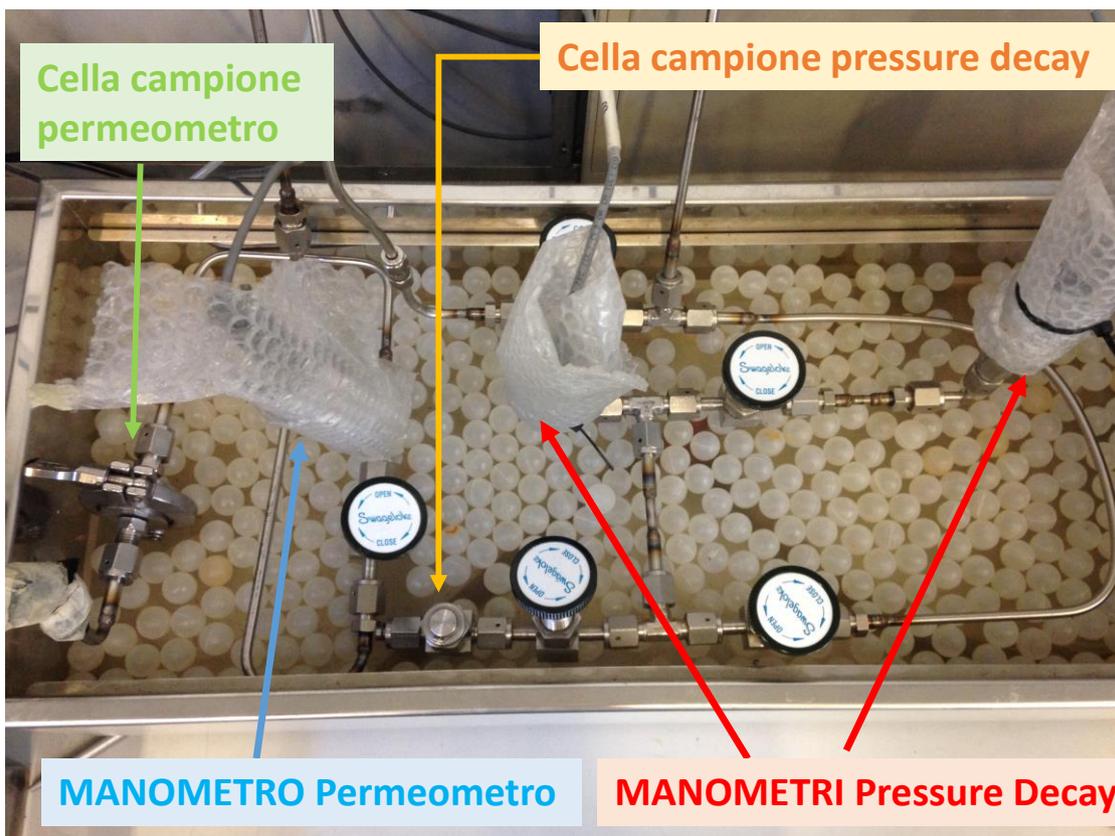


Figura 8: Foto del nuovo impianto multi funzione (pressure decay/permeometro), termostato ad acqua per la solubilità e la permeabilità di gas puri ad alta pressione. Le palline di plastica servono, a impianto riempito di acqua, per limitare l'evaporazione

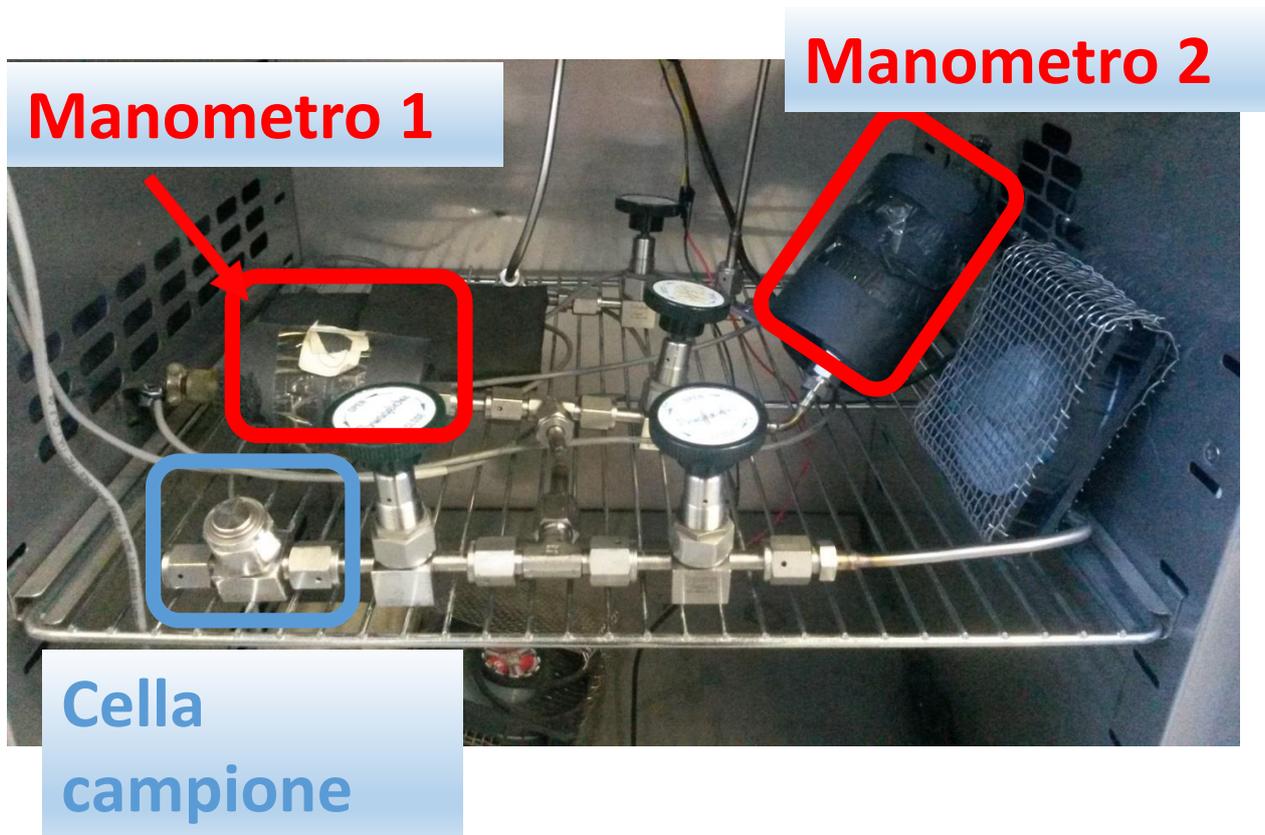


Figura 9: Foto dell'impianto pressure decay termostato ad aria

### 2.5.2 Misure di permeazione di gas puri secchi

In questa tecnica, la membrana da analizzare viene inserita nella camera del campione ed in tutto il circuito si crea il vuoto tramite un'apposita pompa. La membrana viene mantenuta sotto vuoto per una notte intera al fine di rimuovere ogni gas dal suo interno. A questo punto nella corrente di monte della camera del campione viene inviato il gas ad una pressione voluta. Nel nostro caso, data la fragilità delle membrane, la pressione massima è stata di circa 1 bar. La pressione del gas penetrante a monte è mantenuta pressoché costante da un recipiente di volume noto, molto maggiore del volume del circuito. Dunque la variazione di pressione dovuta al gas che permea attraverso la membrana è misurata tramite un manometro posto a valle della camera del campione.

Quindi la permeabilità viene misurata sperimentalmente tramite la seguente formula:

$$P \equiv \left( \frac{dp_d}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{V}{R T A} \cdot \frac{l}{\Delta p} \tag{10}$$

in cui  $A$  è l'area del campione,  $V$  è il volume di valle,  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  è la temperatura assoluta,  $l$  è lo spessore del campione e  $p_d$  è la pressione di valle.

E' riportata, a scopo esemplificativo, una tipica curva ottenibile tramite una prova di permeazione, che rappresenta l'andamento della pressione di valle nel tempo, misurata con un manometro del tipo Barocel o equivalente, di precisione.

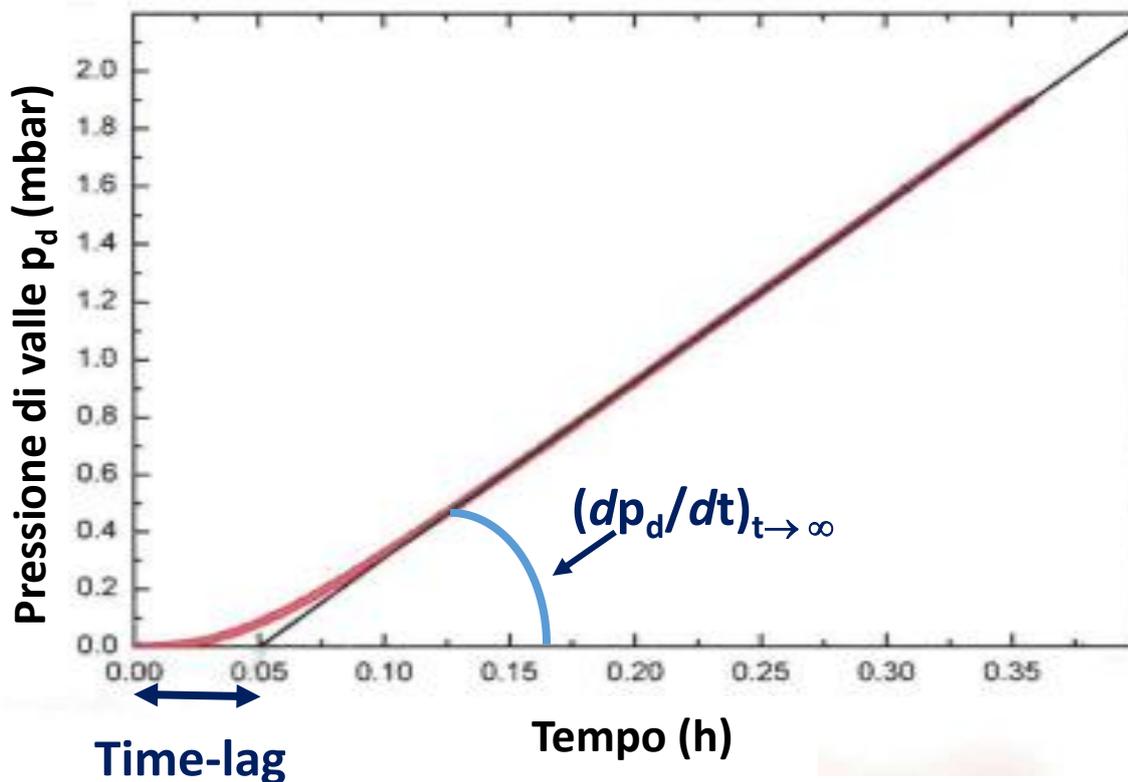


Figura 10: Tipico andamento di una prova di permeazione. La velocità di variazione della pressione di valle aumenta fino a raggiungere un valore stazionario da cui si stima la permeabilità

Inoltre, il tempo tipico del processo diffusivo può essere valutato utilizzando il valore del *time lag* ( $\theta_L$ ), che corrisponde all'intercetta sull'asse delle ascisse della curva della pressione di valle al raggiungimento dello stazionario. Se la pressione di valle è trascurabile rispetto alla pressione di monte, come nel caso del nostro esperimento descritto in precedenza, e la membrana è inizialmente isolata dal gas, il valore del *time lag* ( $\theta_L$ ) può essere messo in relazione al coefficiente di diffusione ( $D$ ) del gas nel materiale tramite la seguente equazione:

$$\theta_L = \frac{l^2}{6 \cdot D} \quad (11)$$

in cui  $l$  è lo spessore del campione.

Nella Figura 11 si vede uno schema dell'impianto.

Nella Figura 12 si vede una foto dell'impianto, termostato ad aria nell'incubatore refrigerato. Da questa foto si può vedere come questo impianto sia stato migliorato rispetto allo schema, e presenti un secondo ramo, in alto, evidenziato in giallo, in cui si può inserire una seconda cella per condurre due prove in parallelo su due campioni.

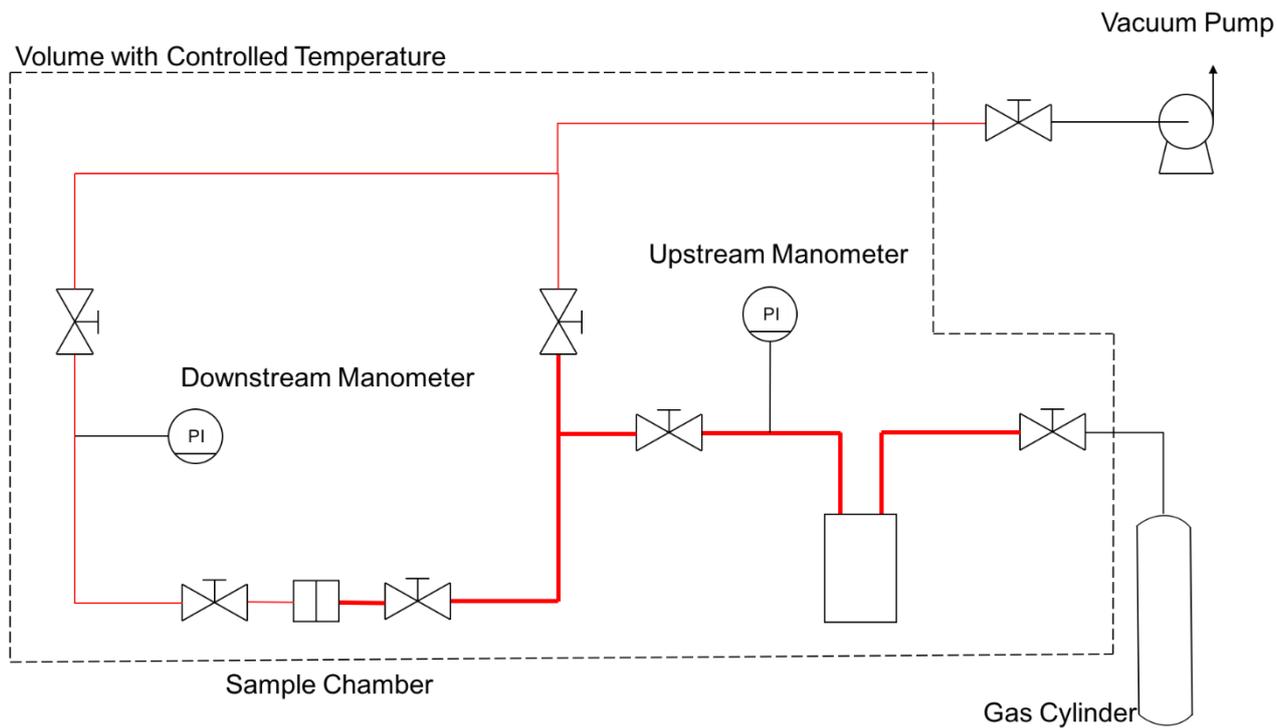


Figura 11: Schema dell'impianto di permeazione.

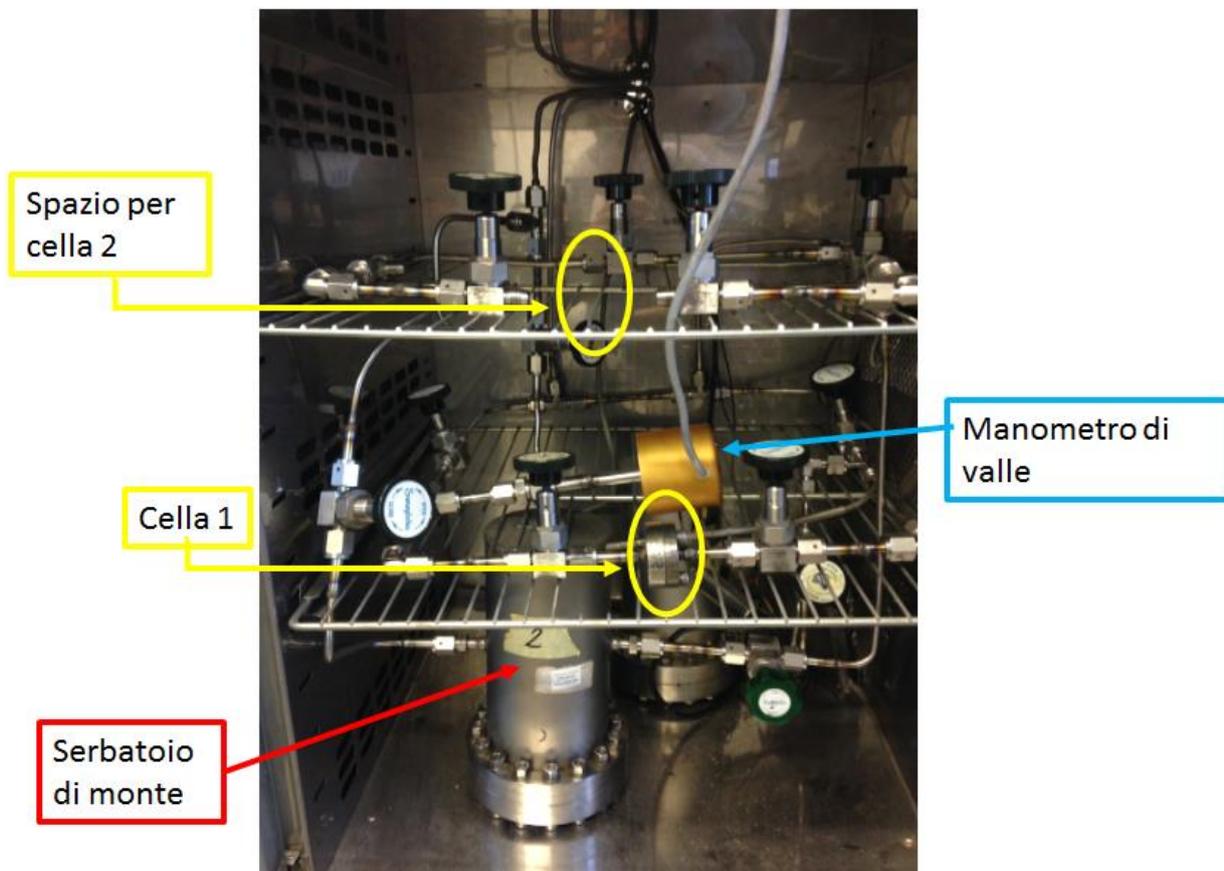


Figura 12: Foto dell'apparato di permeazione per gas secchi in uso al DICAM, a doppia cella, termostatato in aria

### 2.5.3 Assorbimento di miscele gassose ad alta pressione: Mixed Gas Pressure Decay (MGPD)

Questo impianto, di nuova formulazione, rappresenta uno di due esemplari presenti al mondo in grado di effettuare misure di assorbimento di miscele gassose in membrane polimeriche. La difficoltà di questo tipo di misura risiede nei bassi valori di solubilità dei gas nei polimeri, rispetto a quelli osservati in materiali adsorbenti porosi, che limitano di fatto la caratterizzazione a sistema a sistemi gas-polimero che presentano elevati valori di solubilità, quali quelli rappresentati dalla miscela CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> nelle membrane TR. L'impianto è stato sviluppato all'interno del DICAM: dal punto di vista costruttivo, è ispirato a un analogo sistema proposto da Sanders e coautori, [26, 27] ed oggi presente solo presso la Università del Texas ad Austin, [28] tuttavia presenta degli accorgimenti e, soprattutto, permette delle procedure che consentono, rispetto a questo sistema, diversi vantaggi:

- possibilità di operare in un ampio campo di pressioni totali di miscela e di composizioni della miscela gassosa, grazie allo sviluppo di diverse procedure sperimentali specifiche per il particolare caso investigato
- possibilità di ottenere i dati a fissata pressione totale, e composizione crescente della miscela, o viceversa a fissata composizione della miscela, e pressione totale variabile, con appositi accorgimenti procedurali e modelli usati per il settaggio dei parametri iniziali. Questa ultima modalità è molto interessante, perché ricalca i vincoli che si hanno durante un processo di separazione di gas con membrane: la composizione della miscela di gas da trattare è fissata, e se ne può eventualmente variare la pressione totale mediante processo di precompressione. La possibilità di operare in questa modalità è del tutto innovativa, in quanto i lavori di letteratura presentano dati a pressione parziale fissata di uno dei due gas della miscela, e pressione parziale variabile del secondo gas. Questa condizione è poco realistica, perché in un processo reale variare il rapporto tra le pressioni parziali dei due gas prima della separazione, pertanto i dati di letteratura risultano utili qualitativamente, ma poco utilizzabili per un progetto reale del sistema di separazione a membrana. Invece i dati ottenuti col sistema DICAM consentono di studiare, data una certa composizione di miscela, quale sarà l'effetto della compressione

Il sistema è a tutti gli effetti un sistema a decadimento di pressione, che misura, come descritto nel precedente paragrafo, l'assorbimento totale da parte del polimero della miscela gassosa alimentata, con l'uso di manometri di precisione. Alla fine della prova, quando l'equilibrio è stato raggiunto, si procede al prelievo e all'analisi, mediante un micro Gas Cromatografo, della composizione della fase gassosa che circonda il polimero. A questo punto, nota la quantità totale di gas assorbita, e la composizione del gas residuo, si può con un semplice bilancio di materia sui componenti della miscela determinare le quantità assorbite di tutti i gas presenti nella miscela

Sebbene si tratti di un sistema concettualmente semplice, lo sviluppo, utilizzo e conduzione delle prove richiedono una preparazione estremamente lunga e complessa, descritta in alcuni articoli e qui riassunta.

Lo schema dell'apparato è mostrato in Figura 13: la parte principale, delimitata dalle valvole V1, V5 e V6, è di acciaio inossidabile con gasket di alluminio Swagelok. Sono usati i sensori di pressione Honeywell STJE con fondo scala di 500 psia e il gas cromatografo Varian CP-4900 Micro-GC con la Colonna capillare Varian PoraPLOT U, lunghezza 10 m, diametro interno 0.32 mm e con un sensore a conducibilità termica (TCD). Come gas di trasporto si usa elio. La colonna viene mantenuta a 60 °C, e la pressione dell'elio nella colonna è mantenuta a 170 kPa. L'apparato è termostato ad acqua e la temperatura è stata mantenuta a 30°C. Per l'evacuazione si usa una pompa rotativa per alto vuoto Edwards RV3.

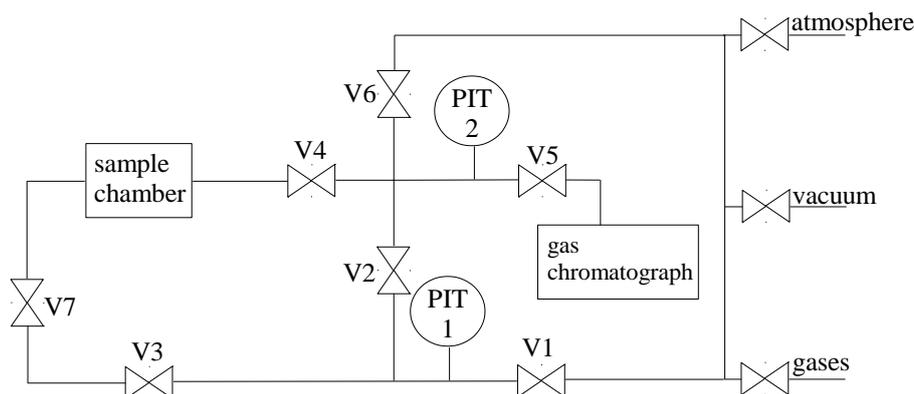


Figura 13: schema dell'apparato MGPD

L'apparato può essere usato anche per prova di assorbimento su gas puri, ovviamente. In questo caso si tiene il campione di membrana sottovuoto per un tempo sufficiente, e il volume contenente la membrana viene poi separato dal resto dell'apparato chiudendo le valvole V4 e V7. Il volume circondato dalle valvole V2, V4, V5 e V6 (contrassegnato come V2456) viene poi caricato col gas da analizzare. L'esperimento inizia aprendo V4, e termina quando la pressione letta da PIT 2 non varia più, sinonimo del fatto che l'equilibrio è stato raggiunto. I volumi delle camere V2456 e V47 sono calibrati attraverso una serie di espansioni successive condotte con elio e un cilindro di volume noto.

La membrana viene inserita in una piccola camera, di solito nella forma di piccoli film sovrapposti di spessore uniforme. Nel nostro caso il campione inserito ha una massa pari a 0.1858 g. I parametri dell'impianto sono riportati in Tabella 3.

La prova di assorbimento con miscele di gas di solito consiste in un processo in due step, che può essere condotto in vari modi, a ognuno dei quali corrisponde un diverso errore sperimentale e una diversa pressione di equilibrio raggiungibile. Noi abbiamo definito 4 diversi protocolli, indicati con PA, PB, PC e PD. Tutti i protocolli iniziano con l'evacuazione del sistema.

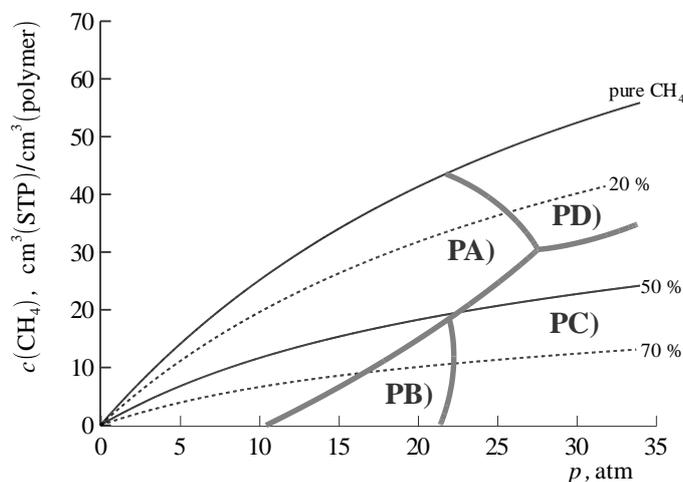
**-Protocollo PA)** Il volume V2456 è riempito col gas più solubile ( $\text{CO}_2$  di solito) poi si ha espansione nel volume (pre-evacuato) contenente il campione e delimitato dalle valvole V4 e V7. All'equilibrio, si effettua una chiusura graduale della valvola V4 nel seguente modo: prima si chiude lentamente, ma non completamente (fino a circa il 95%) la valvola, cosicché quasi tutto il gas presente nel volume morto della valvola si distribuisca uniformemente nei due volumi separati da V4, andandone ad aumentare leggermente la pressione. Si stabilisce un nuovo equilibrio di pressione e solubilità, molto simile al precedente, che viene registrato. Si chiude poi completamente V4 e si evacua V2456, che viene poi polmonato con il secondo gas ( $\text{CH}_4$ ) e infine riempito alla pressione desiderata di questo gas. Come secondo step, la V4 è aperta e lasciata aperta fino a che si raggiunge una pressione costante. Per l'analisi della composizione del gas si rimanda alla sezione successiva.

**-Protocollo PB)** Questa procedura consente di ottenere elevate pressioni del gas più solubile ( $\text{CO}_2$ ) all'equilibrio del primo step. Difatti, il protocollo PA vincola la pressione di  $\text{CO}_2$  al valore raggiunto all'equilibrio del primo step di assorbimento con  $\text{CO}_2$  nel sistema chiuso. Tale pressione di equilibrio, data la grande quantità di membrana inserita e i piccoli volumi, può essere anche molto più bassa di quella caricata inizialmente, in ragione dell'elevato assorbimento di gas da parte della membrana. La procedura inizia con l'equilibratura diretta del campione col gas più solubile, fino alla pressione desiderata: in questa fase il campione viene connesso direttamente alla linea di  $\text{CO}_2$  (la valvola V4 viene aperta così come le valvole V2 e V1). Una volta saturata la membrana alla pressione desiderata di  $\text{CO}_2$  nella fase gassosa, si chiude la valvola V1, e la valvola V4 in maniera graduale come descritto sopra. Il volume V2456 viene poi evacuato, polmonato e riempito col secondo gas ( $\text{CH}_4$ ). Poi si apre V4 e la si lascia aperta fino all'equilibrio di pressione. Si passa poi all'analisi della composizione della miscela. Questo protocollo consente di raggiungere maggiori frazioni molari di  $\text{CO}_2$  nel sistema nella miscela gassosa all'equilibrio, per le ragioni esposte in precedenza.

**-Protocollo PC)** Questa terza variante ha una prima fase che può essere uguale rispetto al protocollo PA oppure PB, fino alla chiusura graduale della valvola V4. Dopo che V4 viene chiusa del tutto, il volume V2456 viene riempito con uno dei due gas, a seconda delle esigenze, fino alla pressione desiderata e l'altro gas viene aggiunto attraverso V2. In questa fase il secondo gas deve avere una sovrappressione sufficiente per evitare la fuoriuscita del primo gas alimentato in V2456 (circa 100 psia). All'equilibrio della pressione letta da PIT 2 si apre V4 e si procede come descritto nei casi precedenti. Questo protocollo consente di ottenere elevate pressioni e composizioni del composto più solubile nella miscela gassosa di equilibrio.

**-Protocollo PD)** La procedura inizia similmente al caso della procedura PB, ma il campione viene equilibrato direttamente col gas meno solubile ( $\text{CH}_4$ ) anziché col più solubile come nel caso della PB. Si procede poi alla chiusura di V1 e alla chiusura graduale di V4. Una parte del gas nel volume V2456 viene rimossa in modo da raggiungere la pressione desiderata di  $\text{CH}_4$  e alimentare il secondo gas ( $\text{CO}_2$ ) attraverso V2, mantenendo la sovrappressione come descritto in precedenza. Si apre poi V4 e si lascia aperta ino all'equilibrio di pressione.

Una mappa dei valori di pressione e composizione raggiungibili con i diversi protocolli è riportato in Figura 14, dove si fa riferimento all'isoterma di solubilità del  $\text{CH}_4$  nel sistema  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{PTMSP}$ .



**Figura 14: Accessibilità della isoterma di solubilità di metano in condizioni di gas misto coi vari protocolli per il sistema  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{PTMSP}$  a  $35^\circ\text{C}$ .**

**Tabella 3 : Parametri del sistema sperimentale MGPD.**

Parametro	Valore
Volume delimitato da V4, V7	$(9.07 \pm 0.26) \text{ cm}^3$
Volume delimitato da V2, V4, V5, V6	$(16.32 \pm 0.47) \text{ cm}^3$
Volume morto della valvola V4	$(0.20 \pm 0.91) \text{ cm}^3$
Volume delimitato da V2, V5, V6, V7	$(25.59 \pm 0.74) \text{ cm}^3$
PIT 1 (500 psia), PIT 2 (500 psia)	0.05 % of Full-scale

Le fasi di equilibratura dei vari protocolli sono molto importanti, e bisogna essere sicuri che non solo la pressione totale, ma anche le composizioni della fase gas e della fase polimerica abbiano raggiunto il loro equilibrio, dato che si tratta di una prova statica e senza intervento di miscelatori. Il raggiungimento della pressione stabile deve quindi essere accompagnato da un valore stabile di composizione della fase gassosa (che assicura la stabilizzazione anche della composizione della fase solida). Per accertarsi del raggiungimento dell'equilibrio e stimare il tempo necessario a raggiungerlo, sono state condotti test sul lungo periodo, con ripetizione di misura della pressione e della composizione. Si è stimato che, nel caso dei sistemi formati da  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  e membrana TR DAR, il tempo di raggiungimento dell'equilibrio è tipicamente di 48 h, oltre il quale la composizione rimane invariante.

La quantità di gas assorbita nel polimero si calcola sottraendo, al numero totale di moli di gas inizialmente introdotte, la quantità di gas rimasta nella fase gassosa che viene stimata conoscendo la pressione e la composizione del gas residuo.

Stima delle condizioni di caricamento:

Si è già evidenziato che molto spesso, data la limitatezza dei volumi e l'elevata quantità di gas assorbita, le condizioni finali di equilibrio in termini di pressione e composizione di gas sono molto lontane da quelle imposte inizialmente al sistema. Si tratta cioè di una prova con condizioni al contorno fortemente variabili.

Pertanto bisogna prevedere, almeno in maniera approssimata, le quantità di gas assorbito dal campione, per poter impostare le opportune condizioni iniziali di pressione e composizione iniziali che consentano di terminare la prova vicino alle condizioni desiderate di pressione totale e composizione della fase gassosa. Ovviamente queste quantità costituiscono in realtà l'output della prova, ma esistono modelli più o meno semplici che consentono di stimare l'assorbimento multicomponente, noto l'assorbimento dei gas puri nella stessa membrana. Tra questi si è scelto il modello più semplice dal punto di vista computazionale, che è il modello dual mode multicomponente.

Analisi della composizione della miscela

Questa inizia con una rapida chiusura della valvola V4 alla fine della prova di assorbimento di miscela di gas. Il gas viene quindi fatto fluire dal volume V2456 al volume delimitati dalle valvole V1, V2, V7 (V127), precedentemente evacuato e polmonato con elio che è il gas di trasporto.

La valvola V2 viene poi chiusa, e il volume V2456 polmonato con elio ed evacuato. Un campione di miscela gassosa di pressione pari a 5 psia viene passato dal volume V127 al volume V2456. Si aggiunge poi a questo campione elio attraverso la valvola V6, fino al raggiungimento della pressione di 35 psi. Si attende poi circa 1 h per consentire al campione di miscela di equilibrarsi con l'elio presente, e poi si alimenta il tutto al GC attraverso la valvola V5. Per ogni prova di assorbimento sono possibili 2 o 4 estrazioni, a seconda della pressione, di miscela gassosa successive, e due analisi al GC per ogni estrazione, per testare la riproducibilità della prova. Le seconde analisi di ogni estrazione presentano cromatogrammi più puliti con picchi nitidi e ben definiti, dunque sono quelle che generalmente si utilizzano per fare la media delle composizioni misurate. L'errore sulla composizione sta (quasi) sempre sotto l'1%.

Il GC viene preventivamente calibrato usando miscele standard auto preparate, grazie alla misura della pressione e all'equazione di stato RKS per valutare la composizione delle miscele standard.

A una fissata frazione molare di gas corrisponde una certa area sottesa ai picchi del cromatogramma; tuttavia, per mitigare l'errore introdotto dalla variabilità nelle quantità di campione gassoso, è stato usato il metodo delle calibrazioni relative, cioè la costante di calibrazione è determinata a partire dai rapporti tra le due aree sottese ai picchi dei due gas. Considerando una miscela formata dal gas 1 e dal gas 2, la linearità del TCD impone che

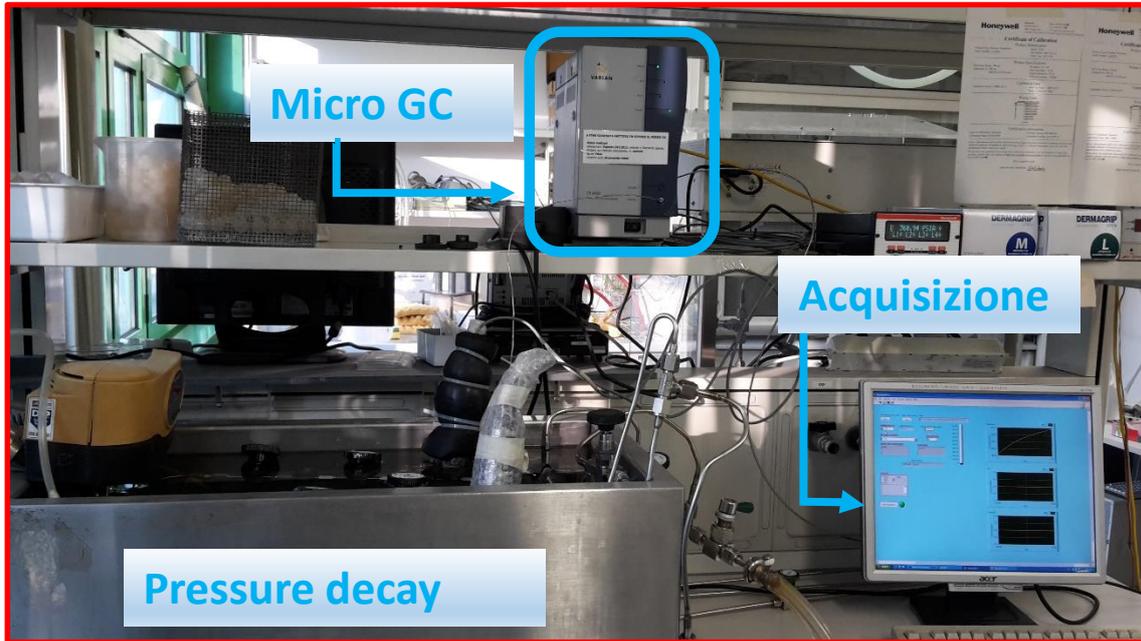
$$\begin{aligned} y_1 N &= k_1 A_1 \\ y_2 N &= k_2 A_2 \end{aligned} \tag{12}$$

Con  $A_1$  e  $A_2$  aree del picco e  $y_1$  e  $y_2$  frazioni molari,  $N$  numero totale di moli del campione. Per eliminare la dipendenza da  $N$  la funzione di calibrazione relative prende la forma seguente:

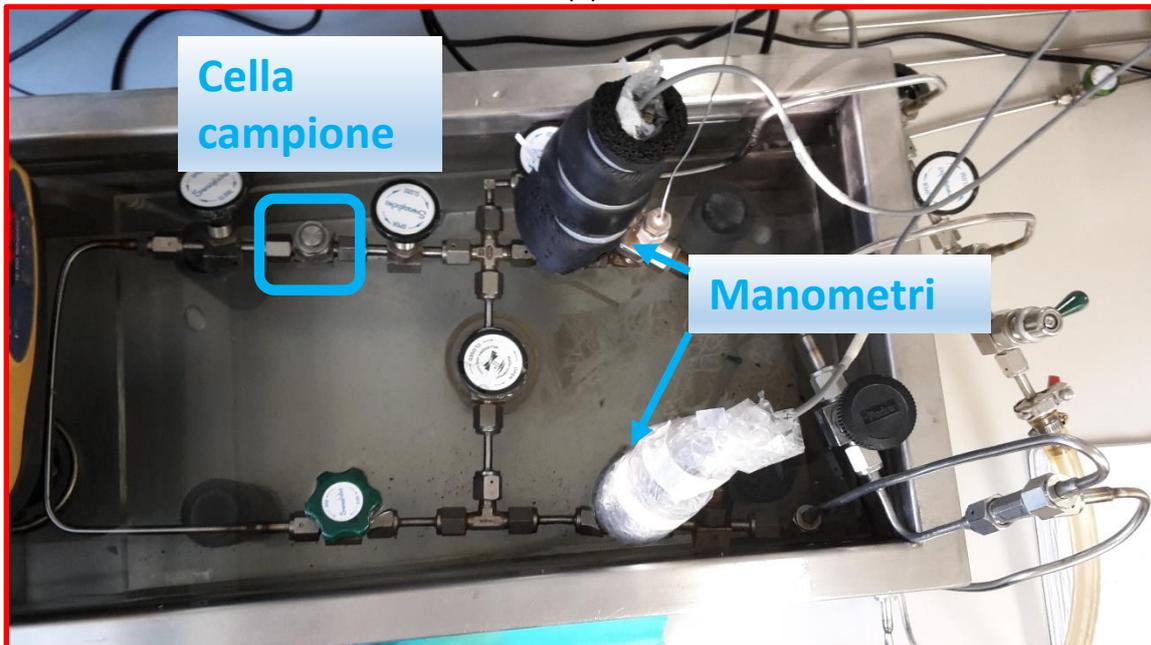
$$\frac{y_2}{1 - y_2} = \frac{k_2}{k_1} \frac{A_2}{A_1} = k'_2 \frac{A_2}{A_1} \tag{13}$$

Dove  $k'_2$  è la nuova costante di calibrazione e rappresenta la pendenza della retta nelle coordinate trasformate  $y_2 / (1 - y_2)$  e  $A_2 / A_1$ . Alcune foto dell'impianto sono riportate in Figura 15.

(a)



(b)



(c)

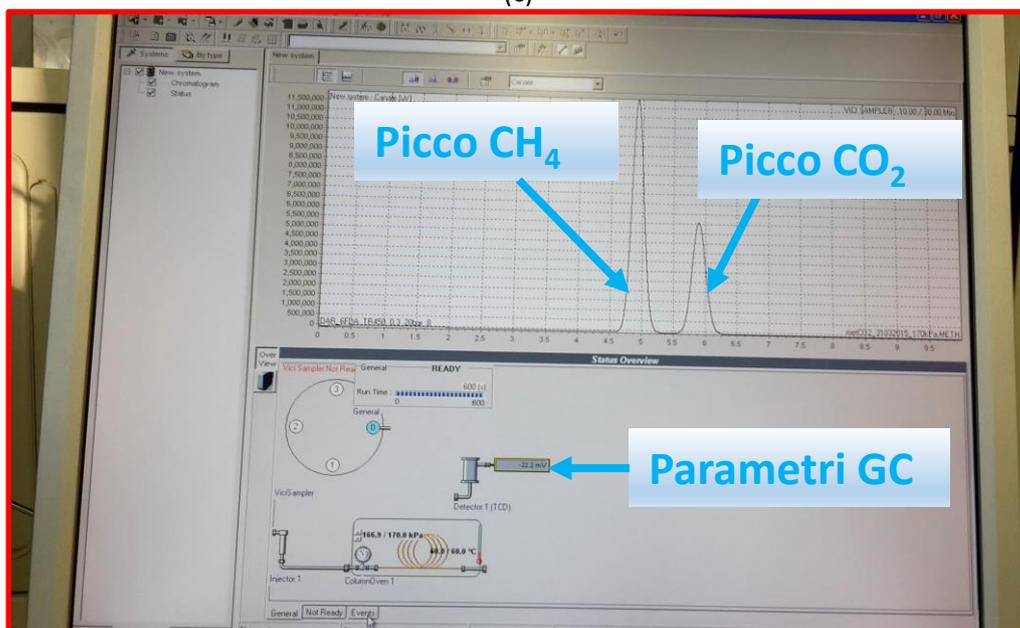


Figura 15: a) layout generale del sistema di misura di solubilità di miscele a decadimento di pressione (mixed gas pressure decay), da cui si può notare, a sinistra la vasca termostata con il campione, in alto al centro il micro Gas cromatografo per l’analisi dei gas, a destra il computer di acquisizione dati di pressione e analisi; b) dall’alto, layout del sistema di alimentazione e condizionamento gas, cella del campione, tubazioni di collegamento, valvole di intercettazione e manometri; c) esempio di cromatogramma per l’analisi della composizione di una miscela CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (software Galaxie) con i picchi del CH<sub>4</sub> (a sinistra) e CO<sub>2</sub> ( a destra), e in basso i parametri di settaggio del GC

## 2.6 Caratterizzazione delle membrane

### 2.6.1 Piano sperimentale

La caratterizzazione delle membrane ha richiesto la conduzione di diverse prove, e in particolare:

**-Membrane DAR:** queste sono le membrane che hanno, secondo i dati preliminari di letteratura, la più alta permeabilità. Presumibilmente lo stesso vale per la solubilità, pertanto su tali campioni sono state condotte sia prove di assorbimento di gas puri (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>), che prove di assorbimento di gas (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) in miscela, a 30°C, e fino a 30 bar, con composizioni di miscela gassosa variabili tra il 10% e il 50% di CO<sub>2</sub>. In particolare, queste prove sono state condotte sulla membrana DAR TR450, perché questa presumibilmente è quella caratterizzata dai maggiori livelli di assorbimento, e quindi quella che consente di avere la migliore risoluzione da una prova di assorbimento di gas in miscela con impianto MGPD. Da queste prove si possono ottenere solubilità e selettività per solubilità reali, e confrontarle coi corrispondenti valori ideali (misurati in condizioni di gas puro), per quantificare l’interazione tra i gas assorbiti. Le prove di permeabilità su questa membrana sono state caratterizzate dalla rottura del campione, che risulta ancora troppo fragile per resistere alla tensione di cella, specialmente in quanto si tratta di un campione “invecchiato” per lungo tempo (18 m), e quindi non hanno dato esito. Si fa quindi riferimento, per questi dati, ai valori di letteratura.

**-Membrane DAP:** come evidenziato in precedenza, queste membrane, una volta riarrangiate, danno luogo a un copolimero poliimide-PBO, che seppur non esibisca la stessa permeabilità della membrana di PBO pura, presenta una buona resistenza meccanica, grazie alla presenza della poliimide. Su queste membrane sono state condotte prove di assorbimento di gas puri (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>), sia sulla DAR PI che sulla DAR TR450. Sono state inoltre effettuate prove di permeabilità e diffusività sugli stessi gas, su entrambe le membrane. Questa membrana infatti, grazie alla presenza di una parte poliimidica, sono più resistenti delle membrane DAR.

### 2.6.2 Membrane DAR: Solubilità di gas puri ad alta pressione

I test di solubilità hanno coinvolto i gas  $N_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$  a  $30^\circ C$  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 16 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, evidenziato in Figura 17, che produce un netto aumento della solubilità, dovuto sostanzialmente all'aumento del volume libero associato al riarrangiamento, che è pari a circa il 50% per la  $CO_2$  e al 40% per il  $CH_4$ .

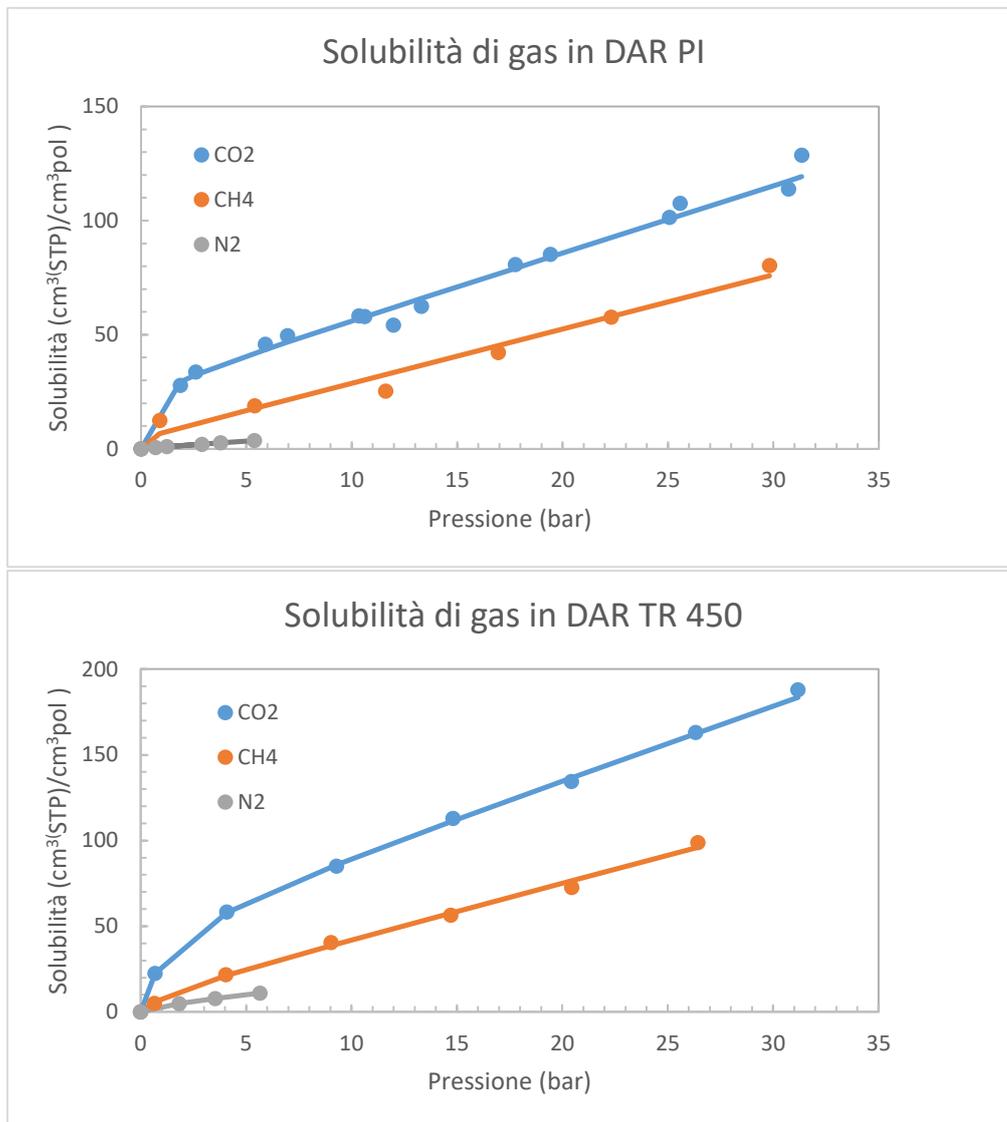


Figura 16: Isotherme di solubilità di vari gas ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ) a  $30^\circ C$  in membrana DAR PI (a) e DAR TR450.

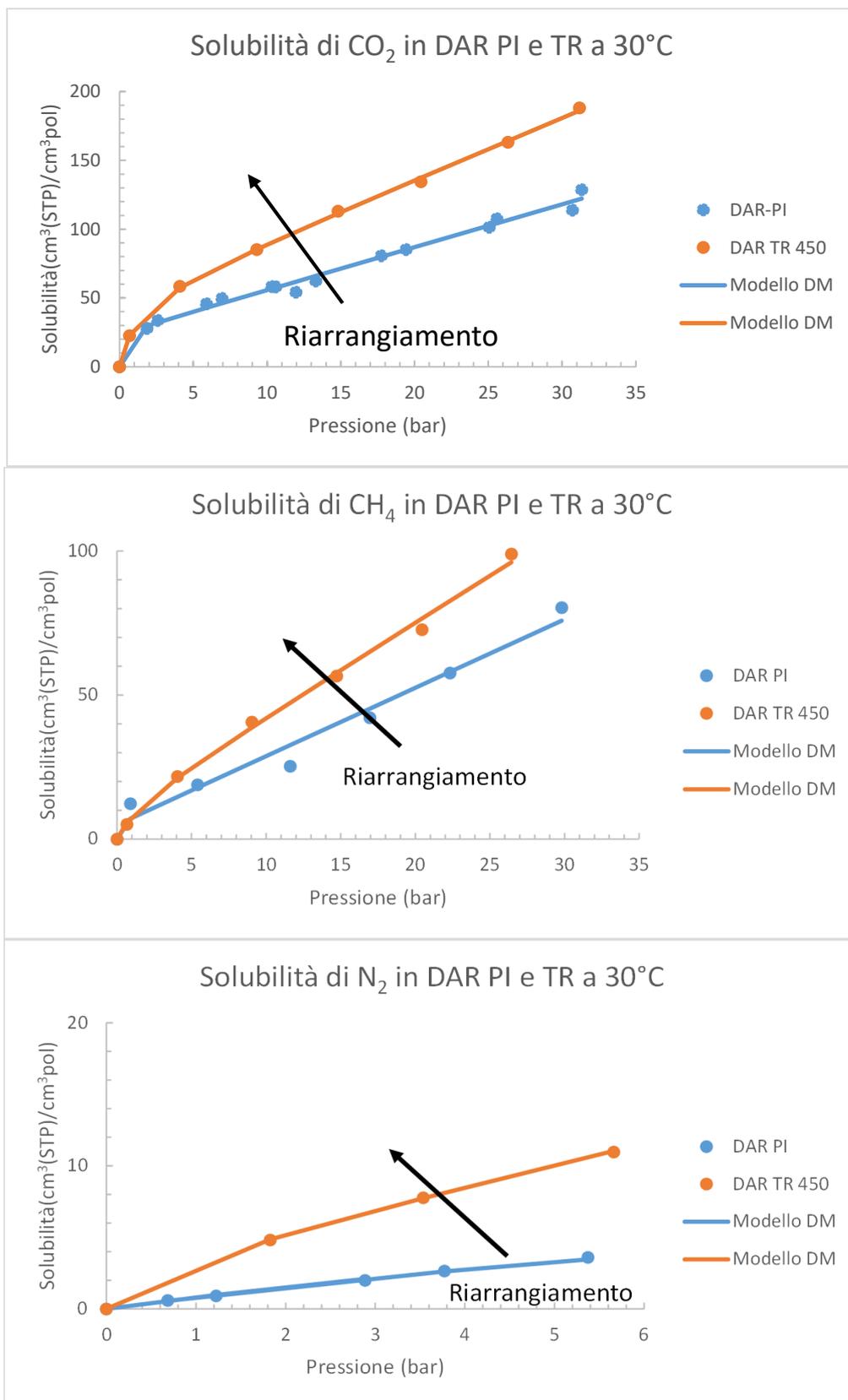


Figura 17: effetto del riarrangiamento sulla solubilità dei vari gas nelle membrane DAR

Un modo compatto per riportare i dati di solubilità in funzione della pressione è rappresentato dal modello Dual Mode, che schematizza l'assorbimento di gas in polimeri vetrosi come la somma di due contributi, uno

associato a un assorbimento di tipo “Liquido”, regolato dalla legge lineare di Henry, e uno associato a un adsorbimento simile a quello osservato nei materiali nanoporosi, regolato dalla legge di Langmuir:

$$C = K_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (14)$$

Il modello contiene i 3 parametri  $K_D$ ,  $C'_H$  e  $b$  che vanno aggiustati per ogni coppia gas-polimero e per ogni temperatura. Il parametro  $K_D$  rappresenta la pendenza della parte lineare della isoterma, che si osserva alle alte pressioni, e rappresenta il contributo di Henry, che può aumentare in seguito a un miglioramento delle interazioni energetiche gas-polimero. Il valore di  $C'_H$ , presente nel termine di Langmuir, aumenta all'aumentare della concavità iniziale della curva, che è tanto più marcata quanto è maggiore il volume libero del polimero. In Tabella 4 sono riportati i parametri del modello ottimizzati per ciascuna isoterma di solubilità di gas nelle varie membrane DAR. Il parametro  $b$  è più scarsamente associato alla fisica del processo. È interessante notare, in tutti i casi, un aumento molto significativo dei valori di  $C'_H$  in seguito al riarrangiamento, che è coerente con l'aumento del volume libero che segue alla reazione di conversione in PBO. Tuttavia, si nota anche un aumento sensibile, anche se non altrettanto marcato, dei valori di  $k_D$ , che indica una migliore interazione tra i gas e la matrice polibenzossazolica, rispetto alla matrice poliimidica di partenza. Questo comportamento indica, nuovamente, una importanza notevole della solubilità nel meccanismo di trasporto dei gas all'interno delle membrane termicamente riarrangiate che, in buona sostanza, è ciò che mantiene alta la selettività anche in seguito all'aumento del volume libero.

Per confermare questa idea, è molto utile notare l'effetto del riarrangiamento sulla selettività per solubilità ideale, cioè stimata sulla base delle solubilità dei gas puri misurate e illustrate in questo paragrafo. Difatti è noto che al riarrangiamento si associa un calo di selettività globale: a quanto sembra dalla Figura 18, tale calo di selettività non è imputabile al contributo della selettività per solubilità, che anzi aumenta leggermente a seguito del riarrangiamento, probabilmente per una migliore affinità tra i polibenzossazoli e la  $CO_2$ , piuttosto che tra le poliimidi di partenza e la  $CO_2$ . Pertanto, il calo di selettività globale osservato in letteratura nelle membrane riarrangiate, è da imputare principalmente a un calo della selettività per diffusione, che è esattamente quella che regola il meccanismo di “size selectivity”. La solubilità, invece, si mantiene nettamente maggiore per il  $CO_2$  che per il  $CH_4$ , anche nella membrana riarrangiata, e questo è quello che consente di mantenere limitato il calo di selettività globale associato al riarrangiamento,

**Tabella 4: Parametri del modello Dual mode per la solubilità di vari gas nelle membrane DAR a 30°C**

	N <sub>2</sub> in DAR PI	N <sub>2</sub> in DAR TR450	CH <sub>4</sub> in DAR PI	CH <sub>4</sub> in DAR TR 450	CO <sub>2</sub> in DAR PI	CO <sub>2</sub> in DAR TR 450
$k_D$ (cm <sup>3</sup> (STP))/(cm <sup>3</sup> pol atm)	0.65	1.28	2.37	3.25	2.94	4.29
$C'_H$ (cm <sup>3</sup> (STP))/(cm <sup>3</sup> pol)	0.15	4.89	5.06	10.7	27.4	51.2
$b$ (1/atm)	18.8	0.57	10	0.80	3.65	0.92

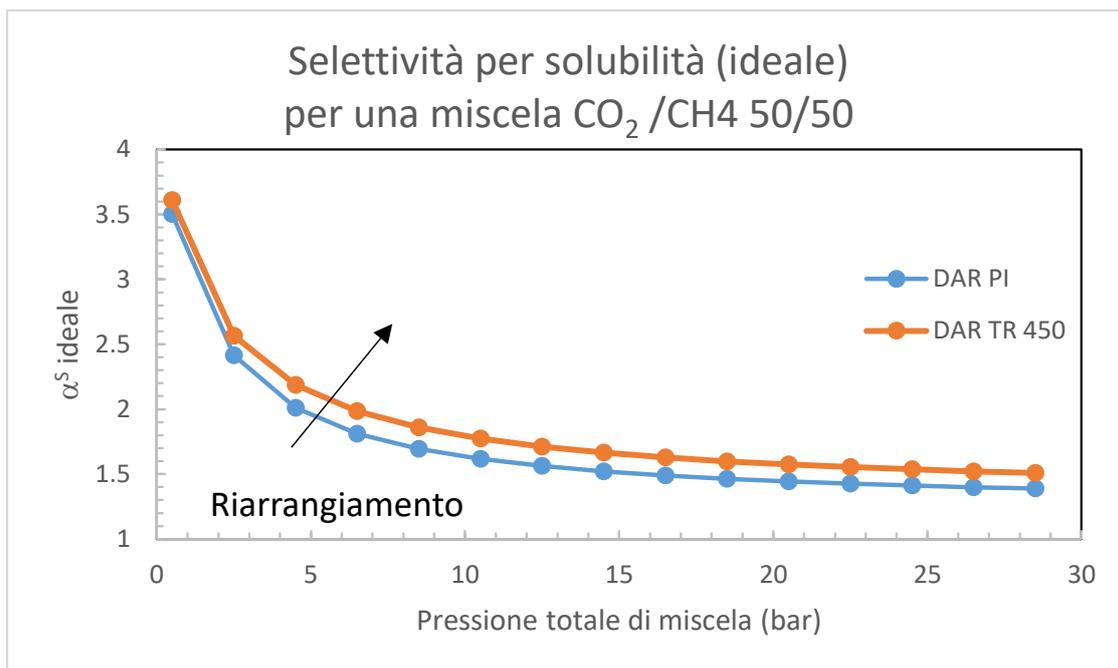


Figura 18: Variazione della selettività per solubilità (ideale) delle membrane DAR a seguito del riarrangiamento termico

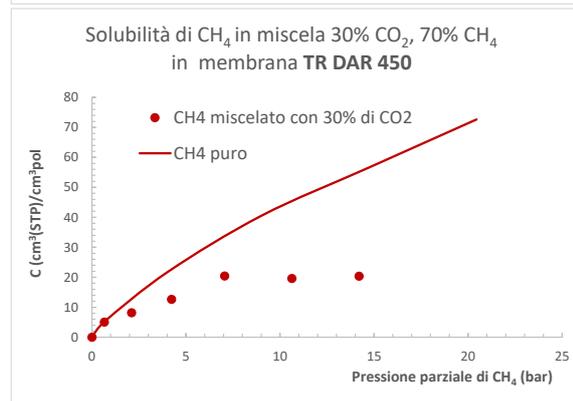
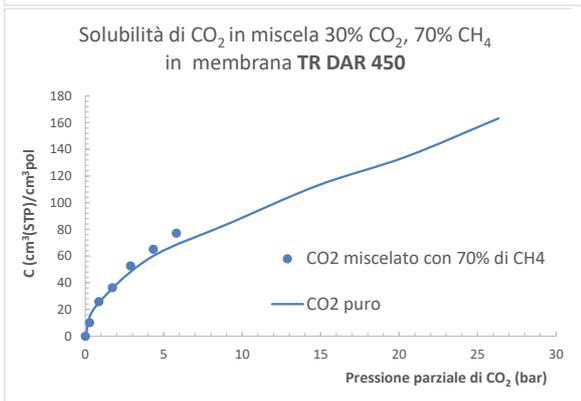
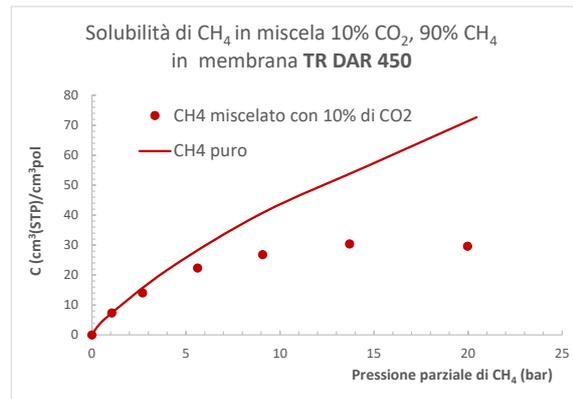
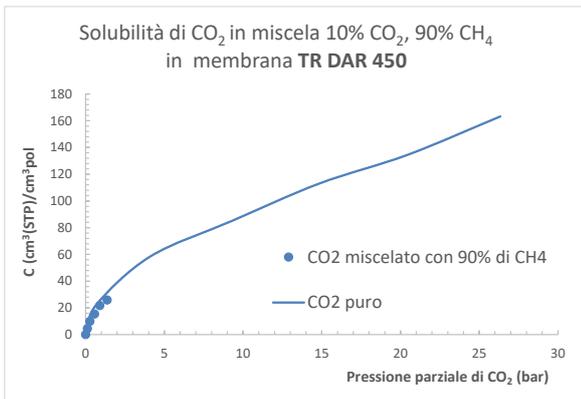
I dati del transitorio di assorbimento consentono anche di stimare la **diffusività** nel DAR TR 450, mentre nel caso del DAR PI i valori sono più piccoli e affetti da una incertezza che consente di stimarne solo l'ordine di grandezza. Si può stimare, in particolare, che il riarrangiamento delle membrane di tipo DAR produce un aumento della diffusività di CH<sub>4</sub> di un fattore pari a circa 70, e un aumento minore della diffusività di CO<sub>2</sub>, pari a circa 40. Questo ci fa intuire che la selettività per diffusione della membrana riarrangiata risulterà molto minore di quella della poliimide di partenza. Non riportiamo nel dettaglio i dati di diffusività in DAR TR 450 per brevità, ma possiamo dire che la diffusività di CO<sub>2</sub> in DAR TR450 è circa costante con la pressione nel campo studiato, e pari a  $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , mentre la diffusività di CH<sub>4</sub> varia da  $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  a circa  $6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  passando da 0 a 30 bar. Quindi, la selettività per diffusione  $\alpha^D$  nel materiale riarrangiato assume valori piuttosto limitati, e decrescenti con la pressione, da 4 a 0.7. Questi valori sono associati all'aumento di volume libero e alla perdita di potere selettivo, e possono spiegare la riduzione di selettività globale associato al riarrangiamento, imputabile principalmente al calo di selettività per diffusione. Tuttavia, come già evidenziato, la selettività per solubilità non viene influenzata, anzi aumenta leggermente, a seguito del riarrangiamento, compensando l'effetto della diffusione.

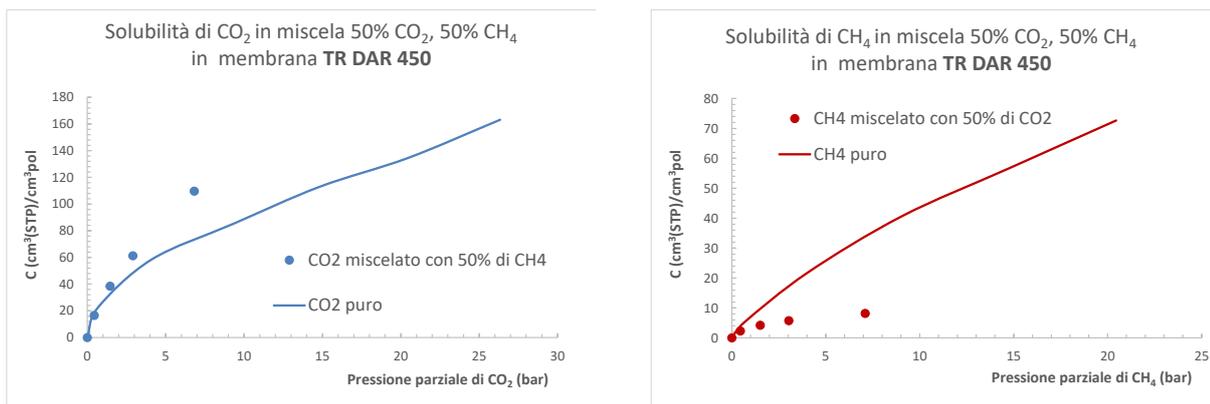
### 2.6.3 Membrane DAR: Solubilità e selettività di gas in miscela CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

In questa sezione si riportano i risultati delle misure di solubilità di gas in miscela, condotte sulla membrana DAR TR450, che risultava essere da dati di letteratura quella a maggiore solubilità. Le prove sono state eseguite su miscele gassose CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> di varia composizione (10%, 30%, 50% di CO<sub>2</sub>) e fino a 30 bar di pressione totale con l'impianto Mixed Gas Pressure Decay (MGPD).

Nella Figura 19 si riportano le isoterme di solubilità di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a varie composizioni di miscela gassosa: 10%, 30% e 50% di CO<sub>2</sub>, a varie pressioni parziali, e il relativo confronto con la corrispondente isoterma misurato con il gas puro alla medesima pressione parziale (linea continua). Si vede, a tutte le composizioni, che l'assorbimento di CO<sub>2</sub> non è sfavorito rispetto a un analogo assorbimento, a parità di pressione parziale, in fase pura, anzi sembra esservi anche un innalzamento rispetto al caso del gas puro, per le composizioni di CO<sub>2</sub> più alte (30% e 50%). Si vede invece come il CH<sub>4</sub> risenta della competizione, venendo assorbito in misura inferiore rispetto al caso dell'assorbimento in fase pura, e il calo è tanto maggiore quanto più alta è la frazione di CO<sub>2</sub>. Questo comportamento è dovuto a fenomeni di **assorbimento**

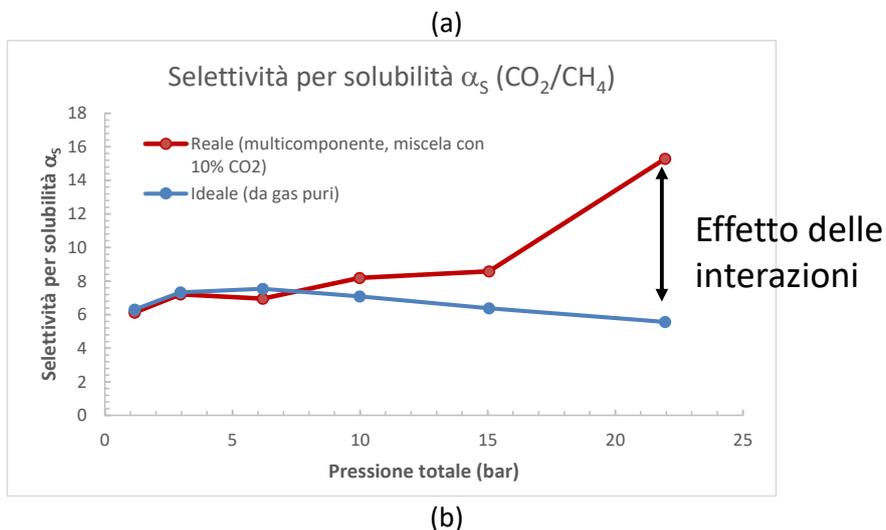
**competitivo**, cioè i due gas competono per l'assorbimento nei siti del polimero: è un fenomeno comune nei polimeri vetrosi, e un fenomeno analogo accade anche nell'adsorbimento in zeoliti. Di solito, provoca una generale diminuzione della capacità del polimero di assorbire il gas, rispetto al caso di assorbimento di gas puri, ma potrebbe avere un effetto positivo sulla selettività. Le isoterme indicano che la solubilità del composto da rimuovere ( $\text{CO}_2$ ) rimane elevata, mentre la solubilità del composto da trattenere ( $\text{CH}_4$ ) è ancora più bassa che nel caso del puro, con un effetto positivo sulla selettività (per solubilità). In conclusione, a meno di effetti compensativi dovuti alla diffusività, si può stimare che la selettività globale reale (multicomponente) possa essere più alta (o comunque non inferiore) di quella "ideale" stimata sulla base della permeabilità dei gas puri, e riportata nelle tabelle di questo report. Va inoltre ricordato che la selettività globale è il prodotto di selettività per solubilità  $\alpha^S$ , guidata dalle interazioni gas-polimero, e selettività per diffusione  $\alpha^D$ , guidata dalle dimensioni dei gas. Nella membrane riarrangiate, che hanno un volume libero elevato, e quindi un minore potere "setacciante", la selettività per solubilità è il contributo principale alla separazione, mentre la selettività per diffusione, che si basa sulle diverse dimensioni dei gas, costituisce un contributo meno importante (meno del 10% della selettività globale, sulla base dei dati dei puri). Quindi, i risultati ottenuti sulla selettività per solubilità multicomponente possono essere considerati fortemente rappresentativi di quanto si otterrebbe stimando la selettività globale in prove di permeazione multicomponente.

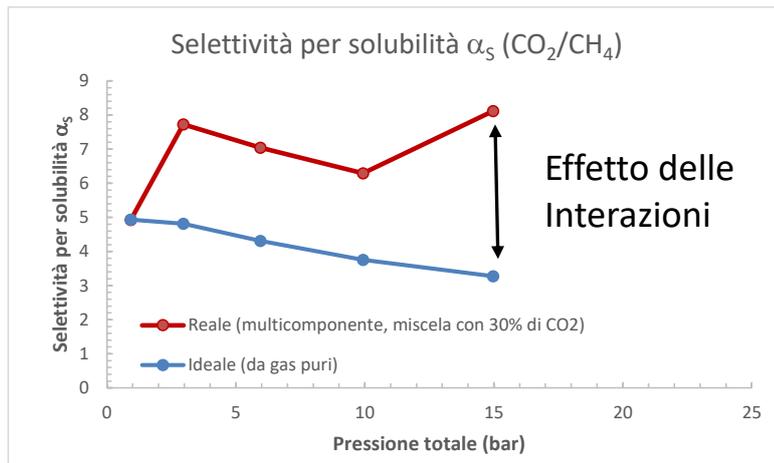




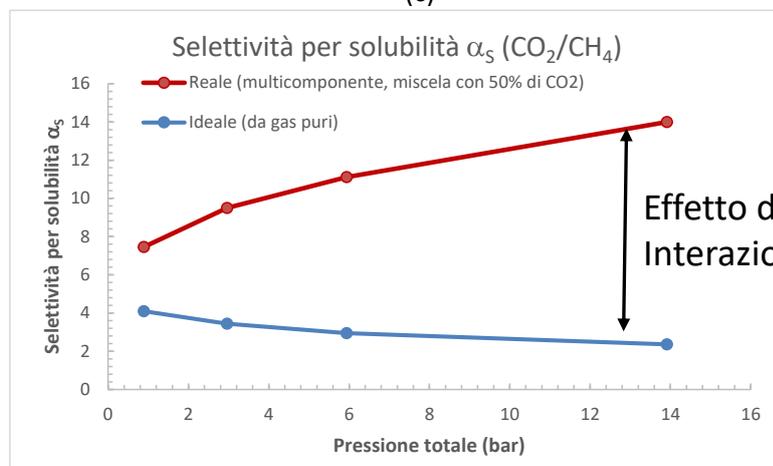
**Figura 19: Isoterme di solubilità di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in miscela in DAR TR450 a 30°C, a varie composizioni della miscela gassosa di equilibrio, in funzione della pressione parziale**

La selettività per solubilità può essere calcolata a partire dai dati ottenuti per la solubilità, ed è riportata insieme ai corrispondenti valori di selettività ideale in Figura 20 a, b e c per miscele a composizioni di CO<sub>2</sub> crescenti dal 10 al 50%. Si vede come, soprattutto alle alte pressioni, la selettività reale devii positivamente da quella ideale, evidenziando un forte effetto multicomponente che va in verso positivo. In particolare la selettività ideale rimane pressoché costante con la pressione, mentre quella reale aumenta. La selettività per solubilità reale assume valori compresi tra 6 e 15 nel caso della miscela col 10% di CO<sub>2</sub>, per pressioni comprese tra 1 e 22 bar; tra 5 e 8 per pressioni tra 1 e 15 bar, nel caso della miscela al 30% di CO<sub>2</sub>; tra 7 e 14 per pressioni comprese tra 1 bar e 15 bar, nel caso della miscela al 50% di CO<sub>2</sub>. E' interessante notare che la selettività globale ideale stimata per questa membrana è pari a circa 40, secondo la letteratura, e che quindi la selettività per solubilità risulta costituire una grande parte del fattore di separazione.





(c)

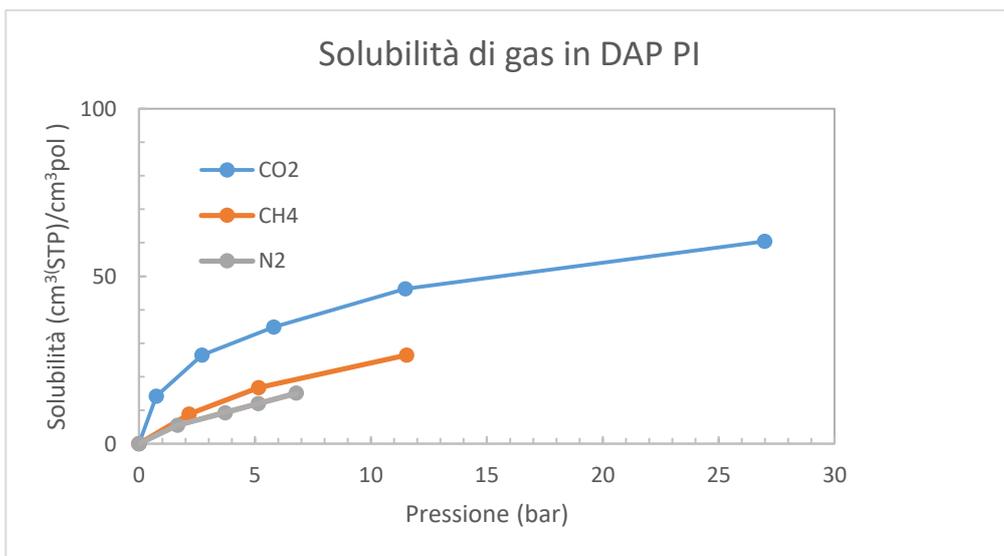


**Figura 20: Selettività per solubilità reale e ideale di una miscela  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  in membrana DAR TR450 col a) 10% di  $\text{CO}_2$ ; b) 30% di  $\text{CO}_2$ ; c) 50% di  $\text{CO}_2$ .**

#### 2.6.4 Membrane DAP: solubilità di gas puri ad alta pressione

Nella Figura 21 a e b si riportano le isoterme di solubilità per i vari gas nelle matrici DAP PI e DAP TR450, rispettivamente, misurate a 30°C nell'impianto pressure decay, a varie pressioni. Questi materiali presentano un andamento tipico. Nella Figura 22 si evidenzia l'effetto del riarrangiamento con un confronto diretto tra le isoterme di solubilità di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{CH}_4$  nelle due membrane: si vede un aumento della solubilità, anche se inferiore rispetto a quello atteso. Nel caso del  $\text{CH}_4$  non si riscontra una sensibile differenza, aspetto che deve essere ulteriormente investigato.

(a)



(b)

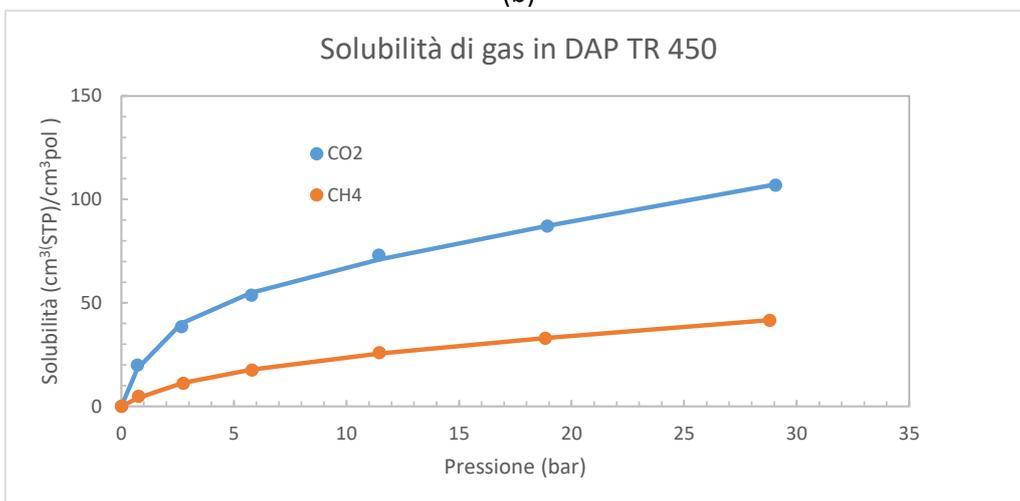
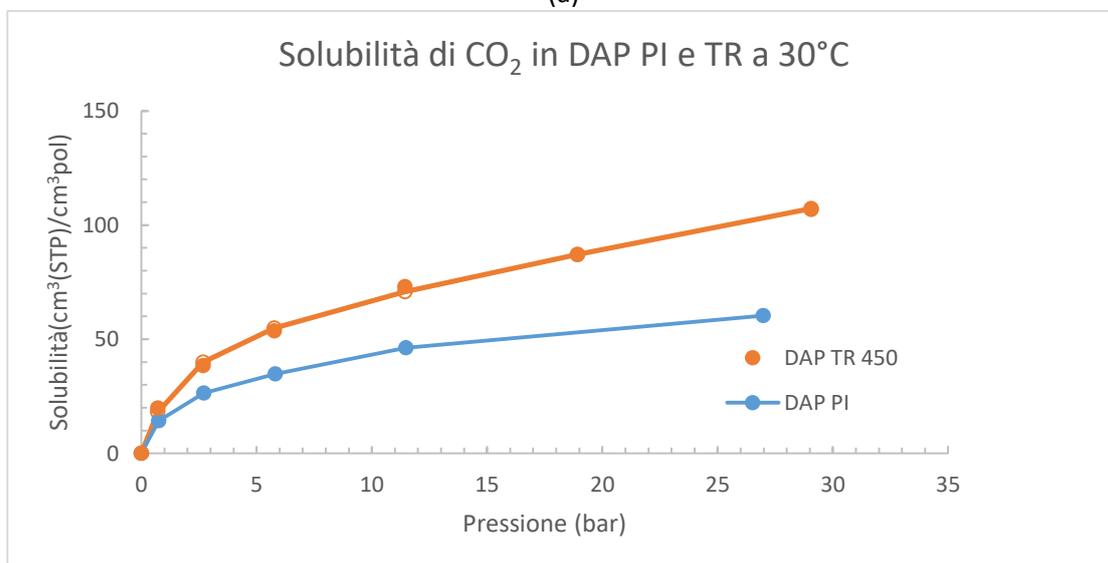


Figura 21: Isotherme di solubilità di vari gas a 30°C in membrana DAP PI (a) e DAR TR450 (b)

(a)



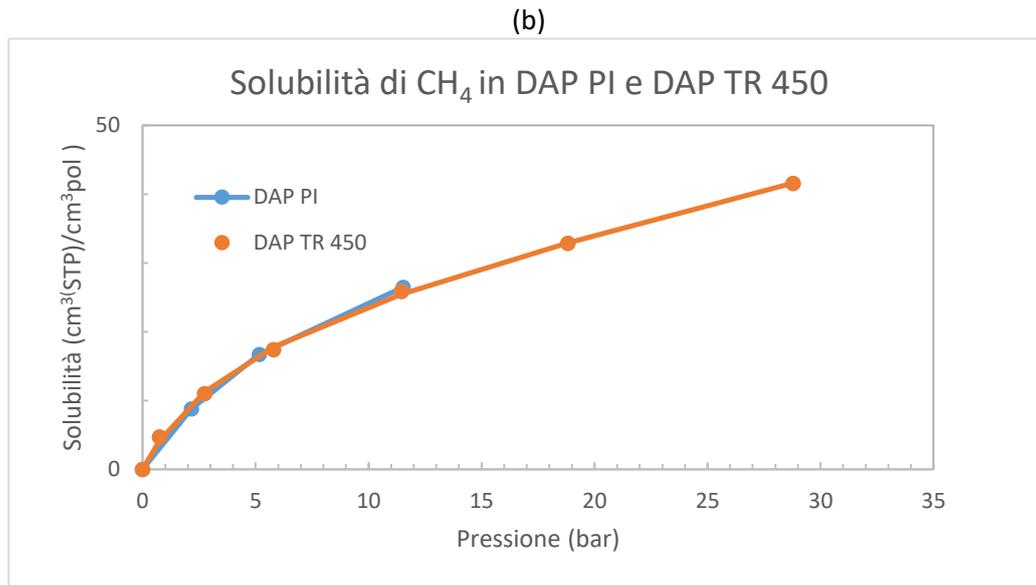
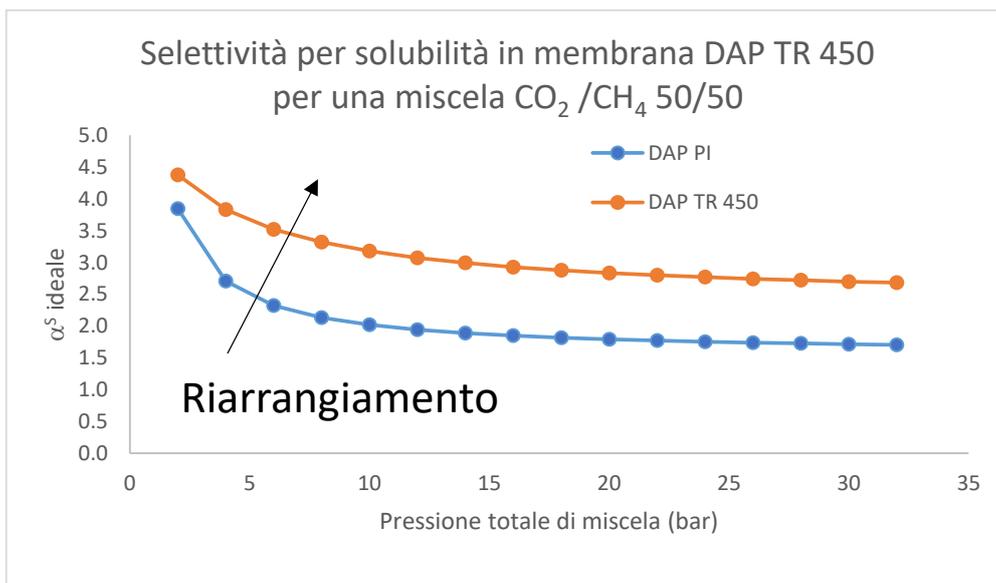


Figura 22: Effetto del riarrangiamento termico sulle isoterme di solubilità di CO<sub>2</sub> (a) e CH<sub>4</sub> (b)

Tabella 5: Parametri del modello Dual mode per la solubilità di vari gas nelle membrane DAP a 30°C

	N <sub>2</sub> in DAP PI	N <sub>2</sub> in DAP TR450	CH <sub>4</sub> in DAP PI (primi punti)	CH <sub>4</sub> in DAP TR 450	CO <sub>2</sub> in DAP PI (primi punti)	CO <sub>2</sub> in DAP TR 450
$k_D$ (cm <sup>3</sup> (STP)/(cm <sup>3</sup> pol atm)	1.76	-	0.37	0.75	0.86	1.82
$C'_H$ (cm <sup>3</sup> (STP)/(cm <sup>3</sup> pol)	3.09	-	37.5	22.8	41.8	57.5
$b$ (1/atm)	3.29	-	0.13	0.25	0.63	0.58

E' poi interessante andare a valutare la selettività per solubilità ideale, in funzione della pressione totale di miscela gassosa, per una ipotetica miscela equimolare CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, sia sulla membrana DAP PI che sulla membrana DAP TR450: si vede che i valori di questo parametro aumentano sensibilmente in seguito al riarrangiamento, cioè che la membrana TR ha una maggiore affinità con la CO<sub>2</sub> rispetto alla membrana di partenza. Questo andamento qualitativo sarà confermato nel paragrafo successivo.

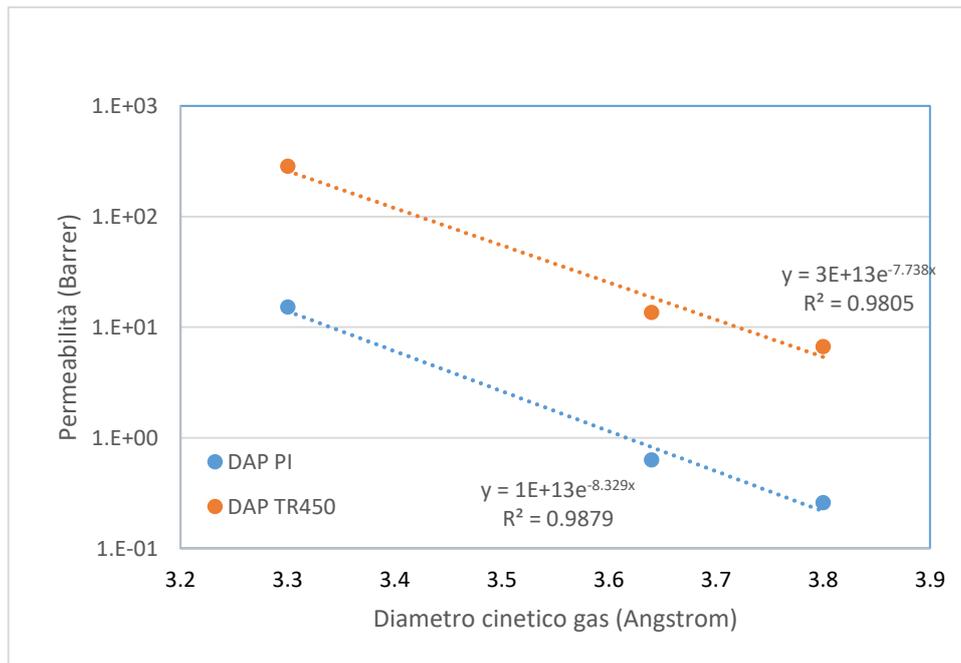


### 2.6.5 Membrane DAP: Permeabilità e diffusività di gas; selettività ideale

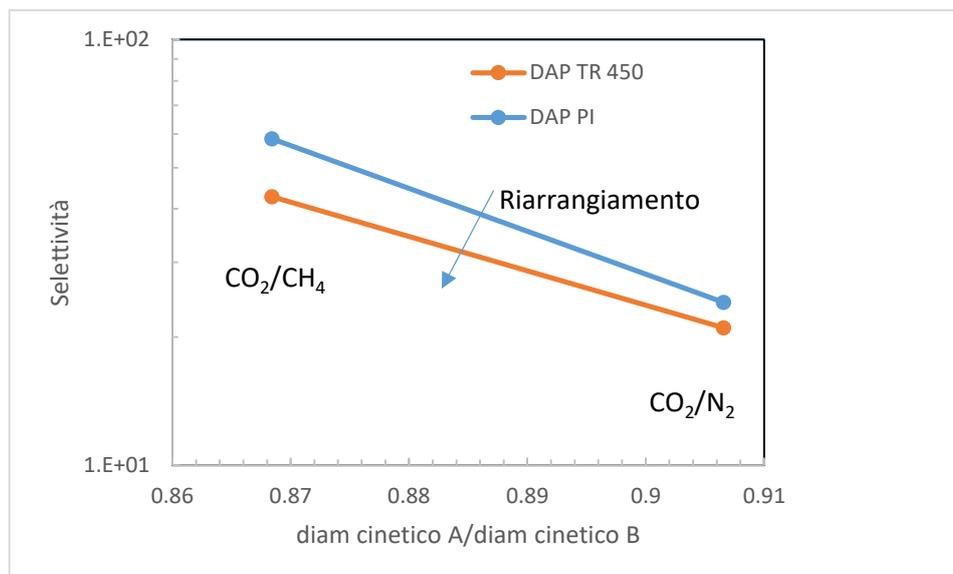
Su questa membrana sono state possibili prove di permeabilità in quanto è risultata abbastanza resistente, sebbene sia stato applicato un gradiente di pressione ridotto.

I risultati ottenuti sono riportati nelle Figure sottostanti. Nella Figura 23 in particolare si riportano i dati di permeabilità misurati sui tre gas CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> a 30°C, sulle due membrane DAP PI e DAP TR450, in funzione del loro diametro cinetico: questa rappresentazione consente di evidenziare l'effetto setacciante della membrana, in quanto maggiore è il calo col diametro cinetico, maggiore l'effetto setacciante. In questa prima figura si vede innanzitutto l'aumento di permeabilità associato al riarrangiamento, pari a un fattore 19 per la CO<sub>2</sub>, 26 per il CH<sub>4</sub> e 22 per il N<sub>2</sub>. Come si vede, cala un poco il valore assoluto del valore della pendenza della curva interpolante esponenziale riportato nel grafico, da -8.3 a -7.7, a seguito della perdita di potere setacciante della membrana.

E' interessante anche notare l'effetto sulla selettività, che cala, come atteso, ed è correlata nella Figura 24 con il rapporto tra i diametri cinetici della coppia di gas considerata (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Il calo associato al riarrangiamento è contenuto, ed è pari a -26% per il caso della coppia CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, e -17% per il caso della coppia CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. I valori di selettività sono riportati nella Tabella 6: nella medesima tabella si riportano anche i valori di letteratura, relativi a un campione fresco, mentre il nostro ha una età equivalente di circa 18 mesi: si vede come tra campioni freschi e invecchiati non vi sia una grande differenza per quanto riguarda i campioni TR; che anzi i campioni più invecchiati abbiano una maggiore permeabilità. Questo potrebbe essere associato alla parziale presenza di gruppi imidici anche nella membrana riarrangiata, che limita un poco la permeabilità, ma esalta la durabilità dato il loro minore invecchiamento.



**Figura 23: Permeabilità dei vari gas in membrane DAP PI e DAP TR450, in funzione del diametro cinetico del gas a 30°C (misurate direttamente con prove di permeazione)**



**Figura 24: Selettività ideale di membrane DAP PI e DAP TR450, in funzione del rapporto tra i diametri cinetici del gas a 30°C.**

Passando poi a considerare la diffusività, ottenuta col metodo del time-lag sopra descritto, si può osservare che (Figura 25) l'effetto associato al riarrangiamento è molto marcato: l'aumento di diffusività in seguito alla conversione termica è pari a circa 6.5 per la CO<sub>2</sub>, mentre è estremamente alto, e pari a un fattore 65, per il CH<sub>4</sub> e 50 per il N<sub>2</sub>. Questo aumento differenziato è quello che produce il calo osservato di selettività, ed è dovuto al fatto che la CO<sub>2</sub> è il composto più piccolo tra quelli esaminati, ed è quindi quello che si avvale in minore misura dell'aumento di volume libero associato al riarrangiamento. Questo si evince anche dal fatto che la pendenza della curva che lega la diffusività al diametro cinetico del gas cala nettamente in valore assoluto, passando da circa 7 a circa 2. Questo sta a testimoniare la parziale perdita di potere setacciante associata alla trasformazione da PI in PBO. La selettività per diffusione infatti, riportata in Figura 26, subisce un crollo, pari a un ordine di grandezza. Questo crollo del potere setacciante che si ripercuote sul crollo della selettività per diffusione, ha un effetto "smorzato" dalla selettività per solubilità, che invece

aumenta passando dalla membrana PI alla membrana PBO, e mantiene limitato il calo di selettività globale da 58 a 43 (-26%) per la coppia CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (si stima che la selettività per solubilità passi da circa 2 a circa 15).

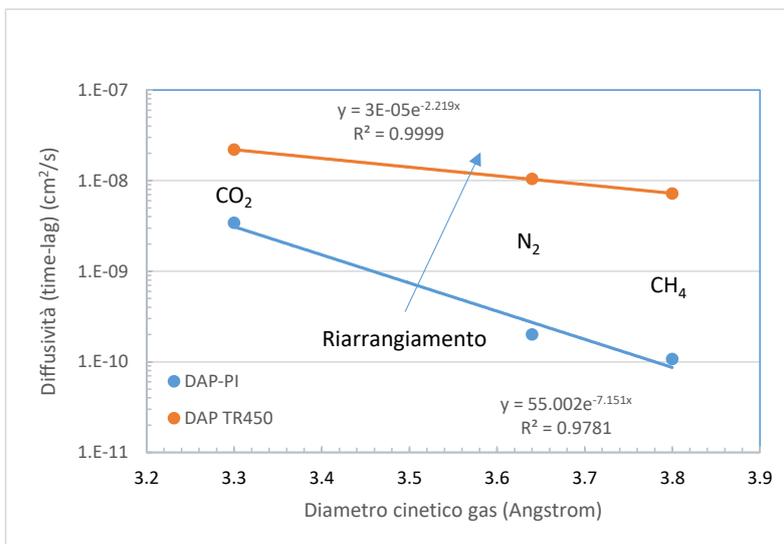


Figura 25: Diffusività, misurata attraverso esperimenti di permeazione con metodo del time-lag, dei vari gas in membrana DAP PI e DAP TR450 dei vari gas, in funzione del diametro cinetico

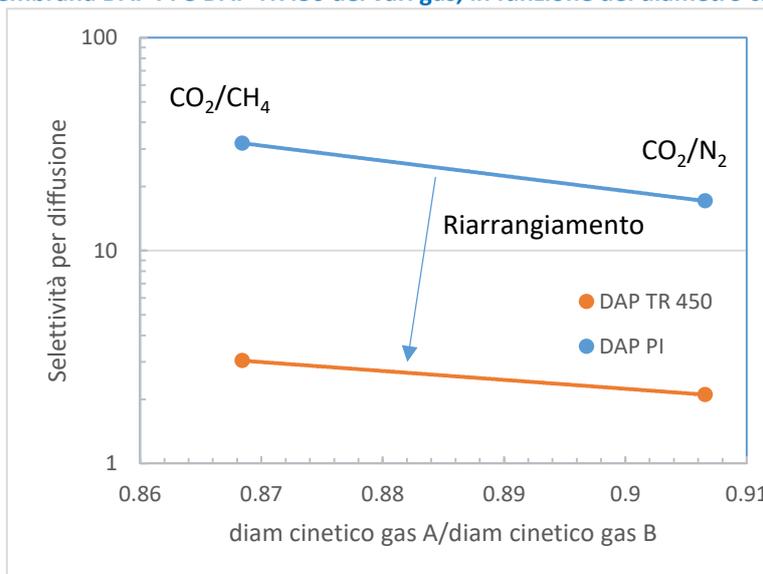


Figura 26: Contributo della diffusione alla selettività delle membrane rispetto alle coppie di gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, in funzione del rapporto tra i diametri cinetici dei gas

Tabella 6: Permeabilità, diffusività e selettività in membrane DAP, e confronto con dati di letteratura

30°C	P monte	Permeabilità Barrer			Diffusività cm <sup>2</sup> /s			Selettività $\alpha_{ij}$		Selettività per diffusione $\alpha_{ij}^D$	
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
<b>DAP PI [24]</b>	3	11	0.11	0.43	n.d.	n.d.	n.d.	100	26	n.d.	n.d.
<b>DAP TR450 [24]</b>	3	142	3.8	7.1	n.d.	n.d.	n.d.	38	20	n.d.	n.d.
<b>DAP PI dopo 18 mesi</b>	1.2	15.2	0.26	0.63	$3.4 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-10}$	$2 \times 10^{-10}$	58	24	32 (55% del totale)	17 (71% del totale)
<b>DAP TR450 dopo 18 mesi</b>	0.5	286	6.7	14	$2.2 \times 10^{-8}$	$7.2 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-8}$	43	20	3.04 (7% del totale)	2.11 (11% del totale)

Infine, la performance della membrana DAP TR450 qui caratterizzata è stata riportata nel diagramma di Robeson per la coppia CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, insieme alla performance della membrana mTR-PBO caratterizzata nel corso dell'attività 2015. Le frecce indicano il verso delle età crescenti di membrana. Si vede che, sebbene caratterizzata da una minore permeabilità la membrana DAP TR450, grazie a una eccellente selettività che supera 40, si colloca sul limite superiore di Robeson per questa separazione. Questo risultato è molto promettente, come si potrà constatare nel paragrafo successivo che riporta il dimensionamento di massima di un processo monostadio di purificazione a membrana con il materiale considerato.

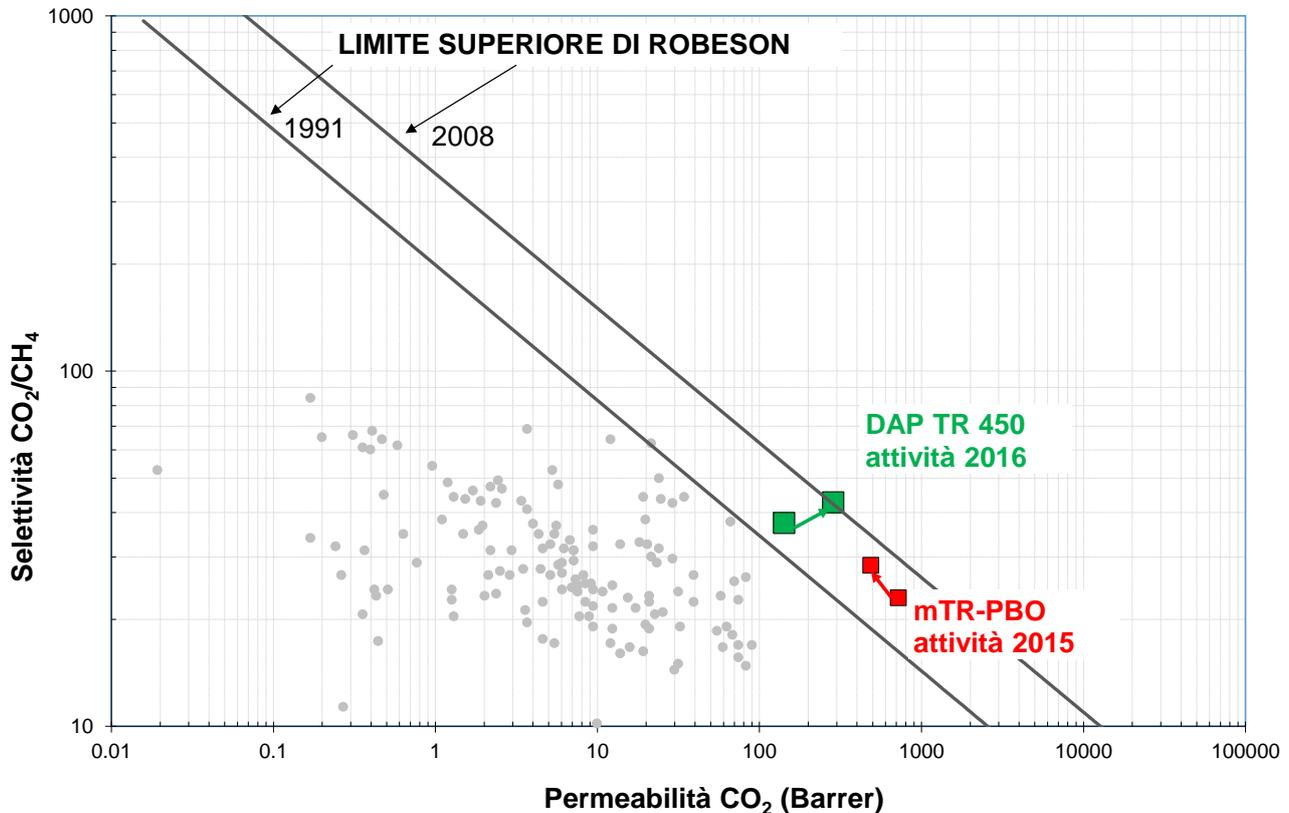


Figura 27: Posizionamento delle membrane studiate nel 2016 (DAP) e nel 2015 (mTR PBO) nel diagramma di Robeson.

### 2.6.6 Dimensionamento di massima di un processo a membrana con DAP TR450

Data la minore permeabilità, a questa membrana è richiesta una maggiore superficie, rispetto a quella della membrana mTR PBO dell'anno 2015, per operare una separazione analoga, cioè una purezza del 95% del CH<sub>4</sub> prodotto (circa 0.30 m<sup>2</sup> contro 0.18 m<sup>2</sup> per 1 Nm<sup>3</sup>/h di corrente equimolare trattata), ma si ottiene un maggiore flusso di corrente di metano ritenuta, una minore perdita di metano (8% circa contro 12%), così come una migliore purezza di CO<sub>2</sub> nel permeato (92.5% contro 88.8%), utile per eventuali processi di cattura e ricompressione successivi, grazie a una maggiore selettività di questa membrana.

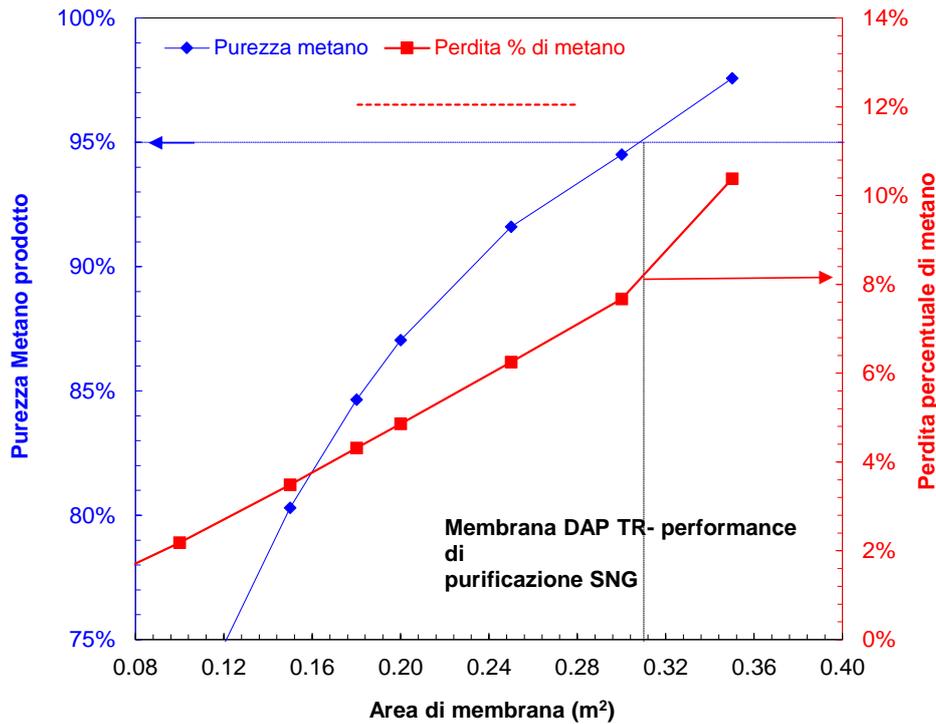


Figura 28: andamento dei parametri del processo di purificazione del SNG con l'area di membrana DAP-TR

## 3 Conclusioni

Il presente lavoro ha riguardato la selezione, preparazione e studio della applicabilità a un processo di purificazione del SNG di membrane innovative del tipo TR (termicamente riarrangiate), in particolare le membrane analizzate hanno una formula innovativa, sono apparse per la prima volta in letteratura nel 2015 e sono contrassegnate dagli acronimi DAP e DAR. Sono state eseguite prove di permeabilità e solubilità in varie condizioni operative. Alcune tra le conclusioni principali ottenute sono:

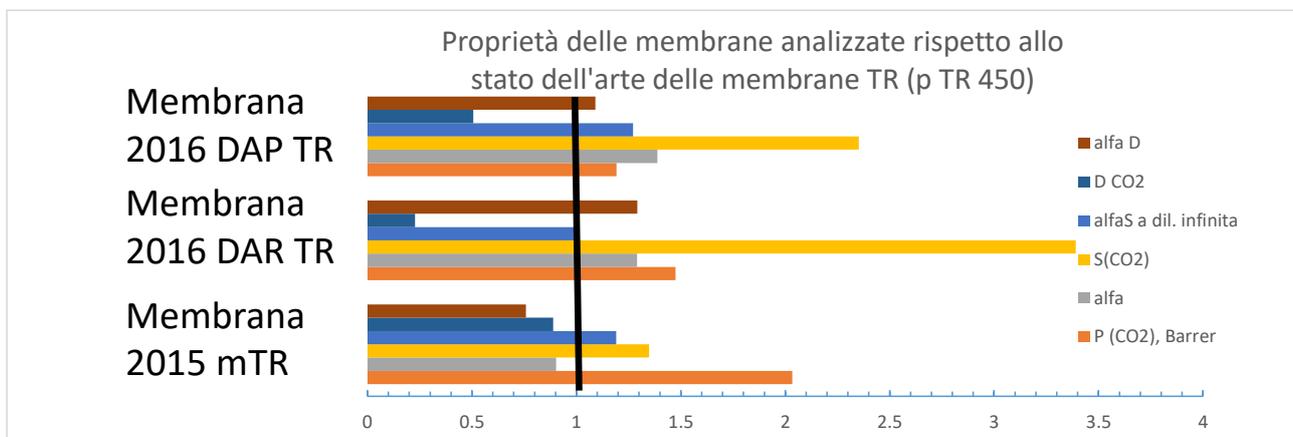
- Le membrane DAP e DAR riarrangiate presentano ottime caratteristiche di separazione. La membrana DAP TR450 si colloca sopra il limite superiore di Robeson del 2008.
- La membrana DAR è ancora troppo fragile per passare a un uso reale, mentre la membrana DAP è sufficientemente resistente
- La durabilità è elevata nel caso della membrane DAP, probabilmente grazie alla presenza di una parte poliimidica
- La solubilità gioca un ruolo essenziale nella separazione delle membrane riarrangiate, che derivano da essa una buona parte del loro potere selettivo
- La performance "reale" della membrana DAR, testata in presenza di miscele, sembra essere migliore, o comunque non inferiore, rispetto alla performance stimata sulla base dei dati ottenuti con gas puri, cosa che incoraggia ad utilizzare i dati dei puri per guidare la scelta dei materiali ottimali

-L'area di membrana richiesta è di circa  $0.30 \text{ m}^2$  per una purezza del  $\text{CH}_4$  del 95% nel caso della membrana DAP riarrangiata e una corrente di  $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

Rimangono da sviluppare alcuni aspetti, quali:

- lo studio dell'effetto della plasticizzazione, che sembra insorgere in alcuni materiali
- la fragilità delle membrane, da risolvere scegliendo nuove formulazioni chimiche
- l'effetto della temperatura, da valutare con prove dedicate
- la durabilità, da testare con prove di invecchiamento accelerato

Si riporta un grafico riassuntivo che mostra le proprietà principali delle membrane esaminate, valutate in rapporto alla membrana TR "standard", cioè la pTR 450. Come si vede, per la maggior parte degli indici prestazionali le membrane analizzate nel corso di questa attività sono superiori.



**Figura 29: Performance delle membrane studiate in relazione alla membrana TR standard (pTR 450)**

## 4 Riferimenti bibliografici

- <sup>1</sup> L.M. Robeson "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes" *J. Membr. Sci.* 62 (1991) 165.
- <sup>2</sup> L.M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membrane Sci.* 320 (2008) 390-400.
- <sup>3</sup> A.F. Ismail, W. Lorna "Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane" *Separation and Purification Technology* 27 (2002) 173–194.
- <sup>4</sup> J. M. Hutchinson "Physical aging of polymers" *Prog. Polym. Sci.*, 20, 1995, 703-760.
- <sup>5</sup> 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.
- <sup>6</sup> 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.
- <sup>7</sup> 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.
- <sup>8</sup> 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.
- <sup>9</sup> 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.
- <sup>10</sup> 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.
- <sup>11</sup> M. Minelli, S. Campagnoli, M.G. De Angelis, F. Doghieri, G.C. Sarti, Predictive model for the solubility of fluid mixtures in glassy polymers, *Macromolecules* 44 (2011) 4852–4862.
- <sup>12</sup> 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.
- <sup>13</sup> 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.
- <sup>14</sup> 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.
- <sup>15</sup> C. Chun "The Study Of 6FDA-Polyimide Gas Separation Membranes " PhD Thesis, National University of Singapore, 2003.
- <sup>16</sup> K. Matsumoto, P. Xu "Gas permeation properties of hexafluoro aromatic polyimides" *J. Appl. Polym. Sci.* 47 (1993) 1961–1972.
- <sup>17</sup> 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.
- <sup>18</sup> 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.
- <sup>19</sup> P. Luangrujiwong, A. Sungpet, R. Jiratananon, J.D. Way, Investigation of the carrier saturation in facilitated transport of unsaturated hydrocarbons, *J. Memb. Sci.* 250 (2005).
- <sup>20</sup> 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.
- <sup>21</sup> 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.
- <sup>22</sup> H. B. 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.
- <sup>23</sup> 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.

- <sup>24</sup> B. Comesaña-Gándara, A. Hernández, J.G. de la Campa, J. de Abajo, A. E. Lozano, Y.M. Lee, “Thermally rearranged polybenzoxazoles and poly(benzoxazole-co-imide)s from ortho-hydroxy amine monomers for high performance gas separation membranes”, *Journal of Membrane Science* 493(2015)329–339.
- <sup>25</sup> J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1975.
- <sup>26</sup> E.S. Sanders, W.J. Koros, H.B. Hopfenberg, V. Stannett, Mixed gas sorption in glassy polymers: equipment design considerations and preliminary results, *J. Membr. Sci.* 13 (1983) 161–174.
- <sup>27</sup> E.S. Sanders, W.J. Koros, H.B. Hopfenberg, V. Stannett, Pure and mixed gas sorption of carbon dioxide and ethylene in poly(methyl methacrylate), *J. Membr. Sci.* 18 (1984) 53–74.
- <sup>28</sup> R. D. Raharjo, B. D. Freeman, E.S. Sanders, Pure and mixed gas CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> sorption and dilation in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Polymer* 48 (2007) 6097–6114.

## 5. Abbreviazioni ed acronimi

$J_i$  : Densità di flusso molare di gas attraverso la membrana, in mol/(cm<sup>2</sup> s)

$P_i$  : Permeabilità del composto  $i$  nella membrana, in Barrer (1 Barrer=10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup>(STP) cm)/(cm<sup>2</sup> s cm Hg) dove STP sta per “standard temperature and pressure” (0°C, 1 atm). 1 mol=22414 cm<sup>3</sup>(STP)

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

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

$C_i$  : Solubilità (concentrazione) del composto  $i$  nella membrana, in rapporto di massa ( $g_{gas}/g_{pol}$ ) o concentrazione volumetrica (cm<sup>3</sup><sub>gas</sub> (STP)/cm<sup>3</sup><sub>pol</sub>)

$\alpha_{ij}$  : Selettività della membrana rispetto al composto  $i$ , adimensionale

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

$\alpha_{ij}^S$  : 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

FFV: Fractional Free volume (Volume libero frazionario) adimensionale

CO<sub>2</sub>: Diossido di carbonio (anidride carbonica)

H<sub>2</sub>: Idrogeno (molecolare)

N<sub>2</sub>: Azoto (molecolare)

CH<sub>4</sub>: Metano

DAP: diamminofenolo

DAR: diamminoresorcinolo

H<sub>2</sub>O: Acqua

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

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

CA: Acetato di Cellulosa

o-HPI: orto-idrossi poliimidi

PBO: Polibenzossazolo

pHAB: 3,3-diidrossibenzidina

PI: Poliimide

PIM: Polimero a microporosità intrinseca

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

SNG: Gas Naturale Sintetico

Tg: Temperatura di transizione vetrosa

TR: Termicamente Riarrangiati