



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio e caratterizzazione sperimentale di membrane polimeriche
per l'arricchimento in metano del biogas

L. Ansaloni, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis, G. Ce. Sarti



ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITA' DI BOLOGNA

Report RdS/2012/288

STUDIO E CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DI MEMBRANE POLIMERICHE
PER L'ARRICCHIMENTO IN METANO DEL BIOGAS

L. Ansaloni, M. Giacinti Baschetti , M. G. De Angelis, G. Ce. Sarti
Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali - Alma Mater Studiorum
- Università di Bologna

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

Sommario	4
Sommario	4
<i>Introduzione</i>	5
Materiali e Metodi	6
<i>Preparazione dei campioni di Matrimid®</i>	6
<i>Apparati sperimentali</i>	7
Risultati	9
<i>Effetto del protocollo di preparazione dei campioni</i>	9
<i>Studio dell'invecchiamento</i>	13
<i>Effetto della presenza di vapor d'acqua</i>	16
Conclusioni	20
Riferimenti bibliografici	21
Appendice 1 - Curriculum scientifico del Gruppo di Lavoro	22

Sommario

Nel presente studio si è analizzata la permeabilità della Matrimid una polimide commerciale al fine di valutarne le potenzialità nell'ambito dell'arricchimento del biogas. In particolare in continuazione con il lavoro del primo anno di attività si sono svolte prove atte a valutare l'effetto del protocollo di pretrattamento, dell'invecchiamento e della presenza di vapor d'acqua, sulle capacità di separazione della membrana.

Sono state perciò svolte prove di permeazione di CO₂ e metano su provini pretrattati a diverse temperature e sottoposti ad un protocollo di invecchiamento controllato. I film più interessanti per un utilizzo pratico sono stati poi testati in presenza di vapor d'acqua per valutare come questo composto influisse sulla permeabilità.

I risultati ottenuti mostrano come il pretrattamento a bassa temperatura porti ad un sensibile aumento della permeabilità dei gas considerati ma renda la membrana meno stabile e dunque soggetta all'invecchiamento. In tal senso le membrane trattate ad alta temperatura (200°C), seppure meno permeabili risultano invece molto stabili e dunque sono state considerate come più adatte per una possibile applicazione reale. Su di esse si è focalizzato perciò lo studio relativo alla presenza di vapor d'acqua.

Quest'ultimo si è mostrato estremamente negativo dal punto di vista del trasporto di gas all'interno della membrana causando riduzioni del flusso fino al 40% del valore iniziale. Esso però non sembra influire sulla selettività, cosicché seppure con flussi minori tal membrane restano comunque potenzialmente idonee alla separazione CO₂/CH₄ nell'ambito dell'arricchimento del biogas.

Introduzione

Nell'ambito dell'accordo di collaborazione con ENEA relativo allo studio dell'upgrading di biogas, l'Unità Operativa con sede a Bologna ha il compito di indagare le caratteristiche di diverse matrici polimeriche commerciali, al fine di individuare quelle con le migliori proprietà per la separazione di una corrente mista di metano e anidride carbonica, da usare per upgrading di biogas attraverso un processo a membrana.

In tal senso, nel secondo anno di attività, l'U.O., in accordo con ENEA, si è posta l'obiettivo di approfondire lo studio dei materiali considerati nel periodo precedente al fine di verificarne le reali potenzialità applicative. Proseguendo quanto fatto lo scorso anno, dunque, le attenzioni si sono concentrate su Matrimid®, una poliimide commerciale che possiede discrete potenzialità per la separazione anidride carbonica e metano alle basse e medie pressioni [1-4]. In particolare l'attività si è concentrata sull'analisi delle seguenti tematiche, in linea con quanto definito all'interno dell'accordo di collaborazione tra Enea e l'università di Bologna:

- a) Influenza dei diversi protocolli di trattamento sulle caratteristiche delle membrane considerate;
- b) Resistenza all'invecchiamento delle membrane;
- c) Effetto dell'umidità e degli altri composti presenti nella miscela di alimentazione sulle performance di separazione.

La ricerca è stata svolta attraverso una serie di test di permeabilità sul materiale in questione che, sempre sulla base degli accordi di collaborazione esistenti, possono essere così riassunti:

- A. Prove di permeabilità a gas puri su membrane sottoposte a pre-trattamenti diversi. (CO_2 , CH_4)
- B. Prove di permeabilità a gas puri delle migliori membrane considerate nella fase A precedente, dopo averle sottoposte a protocolli d'invecchiamento controllato o accelerato. (CO_2 , CH_4)
- C. Prove di permeabilità delle membrane di cui ai punti precedenti con gas umidi per valutare l'influenza dell'umidità sulle performance di separazione. ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$)

La scelta di approfondire tali aspetti è motivata da alcuni risultati ottenuti nel primo anno di lavoro e, in parte, a nuove informazioni che sono apparse nella letteratura scientifica nello stesso periodo.

In particolare, i test del primo anno hanno mostrato che i campioni di Matrimid utilizzati avevano una permeabilità ai gas puri sostanzialmente più alta di quella riportata in letteratura [1-4]. Tale risultato, sicuramente interessante, è stato analizzato nel dettaglio e collegato al protocollo utilizzato per la produzione degli stessi. Sono stati quindi considerati diversi protocolli, ed analizzato l'impatto degli stessi sulla durata delle membrane. Matrimid® infatti, come molte poliimidi è un polimero vetroso che può subire un invecchiamento fisico perdendo parte delle sue proprietà nel tempo [5-9].

L'analisi dell'influenza dell'umidità è invece legata al fatto che tale poliimide seppure idrofoba, sembra essere influenzata in modo non trascurabile dalla presenza di vapor d'acqua come evidenziato da un recente studio di letteratura [10]. In particolare infatti il vapor d'acqua sembra deprimere la permeabilità dei diversi gas all'interno della membrana portando inoltre, nel caso del sistema CO_2/CH_4 , ad una riduzione di selettività.

Al fine di confermare tali dati per estendere la verifica sperimentale anche a temperature diverse da quella ambiente si è perciò deciso di condurre, una serie di esperimenti di permeazione di diversi gas in condizioni di umidità controllata ed a temperature variabili tra 25 e 45°C.

Infine, è opportuno menzionare che non si è riusciti a determinare le performance di separazione della Matrimid® in presenza di miscele ternarie $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ per problemi di natura sperimentale che verranno illustrati nel report.

Materiali e Metodi

Preparazione dei campioni di Matrimid®

Come ricordato nell'introduzione il materiale considerato nel presente report è Matrimid®, una poliimide commerciale che ha mostrato una certa potenzialità per la separazione CO₂/CH₄ specialmente quando non si considerino pressioni di esercizio troppo elevate.

Tale polimero, la cui formula si struttura è riportata per completezza in Figura 1, è stato gentilmente fornito dal produttore (Huntsman Advance Materials) in forma di polvere ed ha dovuto essere filmato per poter condurre le diverse prove di permeazione.

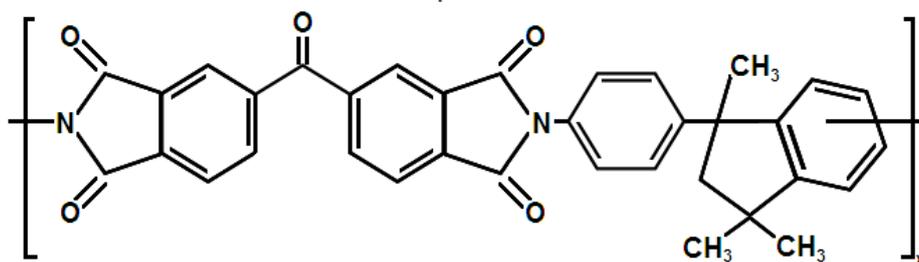


Figura 1: formula di struttura della Matrimid® 5218.

A tal scopo il polimero è stato disciolto in diclorometano che è stato utilizzato come base per produrre una miscela al 1% in peso di polimero da cui poi sono stati ricavati, tramite solvent casting, i diversi campioni utilizzati nello studio. Il solvente è stato scelto, tra i diversi disponibili, perché da un'analisi bibliografica è risultato il più promettente dal punto di vista del trasporto, portando ad una struttura della matrice che permetteva di massimizzare i flussi all'interno della membrana [1-4,11].

Per altro alcuni test effettuati con l'ausilio di altri solventi, come per esempio il cicloesanoone, hanno portato ad un sostanziale nulla di fatto a causa dei problemi incontrati nel tentativo di ottenere film omogenei in tempi ragionevoli. La lenta evaporazione infatti non solo prolungava i tempi di preparazione ma portava alla formazione di provini disomogenei con evidenti increspature superficiali causate dalla stratificazione del polimero durante l'essiccazione.

Il protocollo di produzione prevedeva dunque, dopo aver preparato la soluzione di polimero, il casting all'interno di un petri in vetro che veniva poi accuratamente ricoperto e posto sotto cappa fino alla completa evaporazione del solvente. Terminata questa fase il film così formato veniva posto in stufa da vuoto ove veniva trattato per circa 24 ore sottovuoto ed in temperatura per assicurare la totale rimozione del solvente residuo e per garantire un pretrattamento il più possibile omogeneo delle diverse serie di provini, dato che come ogni polimero vetroso, anche Matrimid® tende ad avere proprietà dipendenti dalla storia pregressa del polimero e dunque anche dal tipo di trattamento a cui è stato sottoposto il provino.

In particolare durante il presente lavoro, essendo d'interesse la valutazione e possibilmente la quantificazione di tale effetto relativo al pretrattamento sulle proprietà di trasporto del materiale, sono stati considerate 4 diverse tipologie di campioni consistenti in una diversa temperatura di pretrattamento.

In particolare 4 diverse serie di provini sono state preparate utilizzando condizionamenti sottovuoto alle temperature rispettivamente di 50,100, 150 e 200°C, appunto per evidenziare l'influenza di tale parametro sulle proprietà finali del materiale.

I provini ottenuti sono stati misurati per mezzo di un micrometro (Mitutoyo Absolute) con la precisione di 1 µm. I campioni utilizzati per le prove di permeazione per gas puri e per gas umidi sono risultati avere spessori compresi tra 30µm ed 55µm, mentre per le prove di permeazione di acqua pura si è utilizzato un campione di spessore di 138µm, a causa dell'elevato valore di permeabilità relativo a questo penetrante. In generale i film ottenuti dal protocollo di deposizione sono risultati piuttosto omogenei con variazioni di spessore che in generale non superavano il 5% sull'intera superficie del provino. Tale incertezza e variabilità

sullo spessore è da considerarsi anche una delle maggiori fonti di errore nel calcolo della permeabilità a partire dai dati sperimentali.

Apparati sperimentali

Per ciò che riguarda le tecniche sperimentali utilizzate, nel lavoro in esame in particolare per la misura del flusso si è ricorsi ad una tecnica manometrica che ha permesso di valutare la massa passata nell'unità di tempo monitorando l'andamento della pressione in un recipiente di volume noto e che fa riferimento alla norma ASTM D-1434 aggiornata nel 2009.

L'impianto per la misura della permeabilità di gas puri è già stato presentato e descritto nel report del primo anno di lavoro. Inoltre al fine di valutare tramite questo metodo anche la permeabilità di gas umidi si è ricorsi ad un apparato appositamente progettato il cui schema è riportato in Figura 2 [12,13].

In tale apparato la membrana viene inizialmente posta sotto vuoto al fine di rimuovere eventuali residui di solvente e poi saturata di vapor d'acqua ad una attività pari a quella a cui si vuole condurre la prova. Una volta che la membrana è saturata la camera di valle viene isolata e in quella di monte viene fatto fluire il gas di cui si vuole calcolare la permeabilità, umidificato in modo opportuno per mantenere costante l'attività del vapor d'acqua all'interno della membrana. In tale condizione il vapor d'acqua non ha forza motrice per il trasporto attraverso la membrana e l'unico gas a permeare è effettivamente quello di interesse.

Per meglio comprendere il protocollo di prova conviene fare un esempio; si consideri il caso di un esperimento di permeazione a 25°C ed umidità relativa del 50%. In tali condizioni la corrente di gas contiene acqua ad una pressione parziale pari a 15.8 mbar. Per evitare dunque che l'acqua permei durante la prova è necessario che la membrana venga saturata ponendola in contatto con la stessa pressione di acqua pura. Perciò dopo aver portato a vuoto il sistema lo si riempie di vapore, proveniente dal serbatoio S03 in Figura 2 fino a raggiungere un pressione appunto di 15.8 mbar. Tale pressione viene mantenuta fino a che la membrana non si sia saturata. A questo punto come detto la prova può iniziare semplicemente isolando la parte di valle (valvola V04 chiusa) e facendo fluire nel lato monte della membrana il gas al 50% di umidità (e dunque con una pressione parziale di acqua pari appunto a 15.8 mbar). Quest'ultimo valore viene misurato dal lettore di umidità RH01 e controllato variando tramite i controllori di flusso FC01 e FC02 la frazione di gas secco in entrata che viene inviata al saturatore.

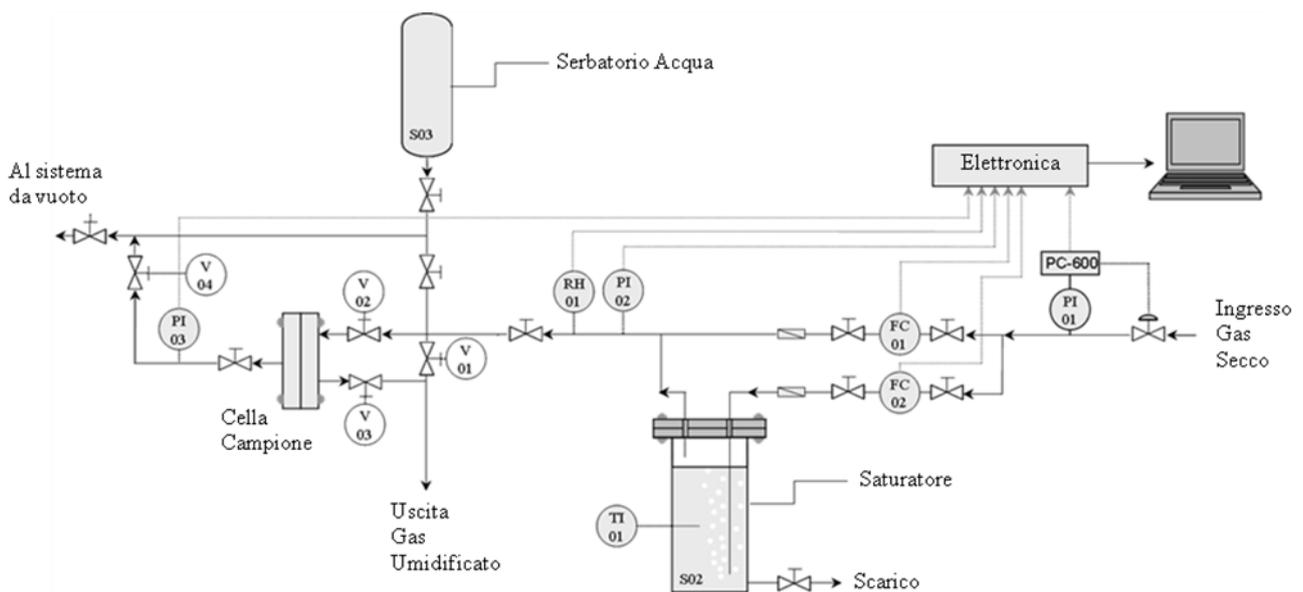


Figura 2: Schema dell'apparato di permeazione per gas umidi

In tali condizioni come detto la membrana si trova in una condizione di equilibrio per l'acqua, la cui pressione parziale è la stessa da entrambi i lati, mentre subisce una diversa pressione di gas, assente lato valle, che dunque inizia a permeare facendo crescere la pressione a valle della membrana appunto. In tal senso il calcolo della permeabilità avviene come nel caso della permeazione di gas secchi, facendo però riferimento alla pressione parziale del gas piuttosto che alla sua pressione totale. La formula da considerare è dunque la seguente:

$$P_i = \frac{|J_i|}{p_M^i - p_V^i} \delta = \left(\frac{dp_V}{dt} \right) \cdot \frac{V}{RTA} \cdot \frac{1}{p_M^i - p_V^i} \delta \quad (1)$$

Ove le grandezze note sono il volume di monte, V, la superficie, A e lo spessore, δ , della membrana oltre alla temperatura, T, alla costante dei gas perfetti, R, ed ovviamente alle pressioni di monte e di valle p_M^i e p_V^i quest'ultima in particolare in funzione del tempo, t. Dalla conoscenza di tali parametri e poi possibile calcolare il flusso di gas permeato J_i ed infine la permeabilità della membrana P_i .

Un andamento tipico della pressione di valle in una prova di permeazione è riportato in Figura 3 ove si vede che in seguito ad una prima fase di instabilità, solitamente dovuta a piccole fluttuazione di umidità nel sistema, il sistema raggiunge uno stazionario ove la pressione inizia a crescere linearmente permettendo appunto il calcolo della permeabilità.

E' da notare invece che con tale tecnica non è possibile in genere ottenere informazioni sul coefficiente di diffusione, che può essere invece calcolato nel caso di gas puri tramite il calcolo del time lag [14], grandezza legata al tempo necessario, ad inizio prova, perchè il gas attraversi il provino e inizio a riempire il lato valle. Nelle prove in umido infatti tale misura è purtroppo mascherata dalla permeazione del vapor d'acqua che, nei primi istanti di prova, è causata dalle piccole ed ineliminabili differenze tra l'umidità di precarica e quella del gas che viene fatto fluire durante la prova. Riprendendo la Figura 3 come esempio si può notare che ad inizio prova si assiste, dopo un primo ritardo, ad un picco del flusso attraverso la membrana. Tale effetto è probabilmente legato al fatto che in tale specifica prova, l'umidità della corrente in flusso risultava leggermene più alta di quella di precarica cosicchè inizialmente non solo il gas, ma anche il vapor d'acqua attraversava la membrana causando un flusso incremento del flusso di permeato.

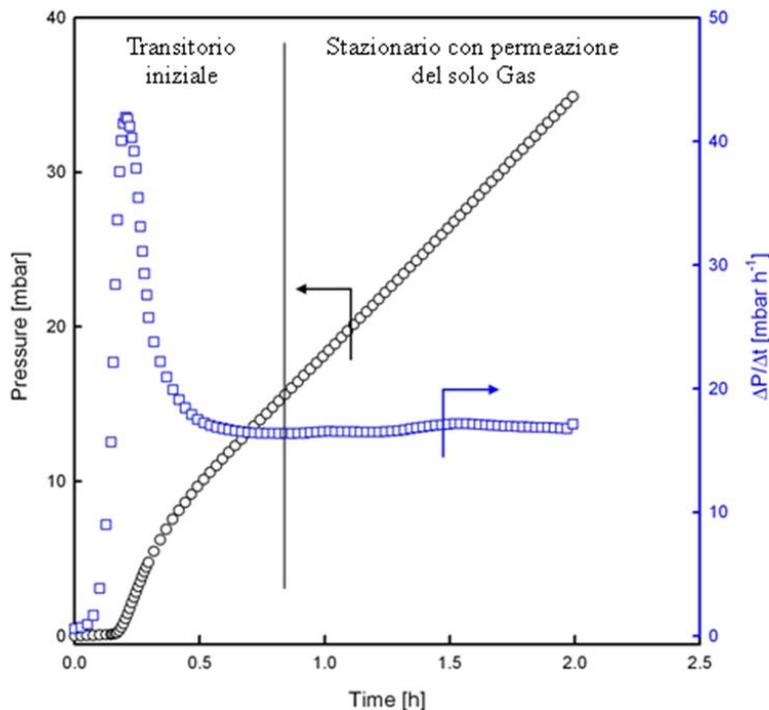


Figura 3: Andamento della pressione di valle e della sua derivata in una prova di permeazione di gas umido [12].

Risultati

Effetto del protocollo di preparazione dei campioni

Come avuto modo di precisare nella sezione relativa ai materiali, i protocolli utilizzati per la produzione di membrane di Matrimid® si sono fondamentalmente indirizzati all'analisi dell'effetto del tipo di pretrattamento termico sulle proprietà di trasporto del polimero in esame. Infatti tutti i campioni sono stati ottenuti a partire da una soluzione al 1% in peso di polimero in diclorometano.

I campioni testati sono dunque stati preparati per solvent casting e poi trattati sottovuoto ed in temperatura per un periodo di 24 ore a 50, 100, 150 e 200°C. L'obiettivo principale di tale analisi era di capire come un tale trattamento, inizialmente mirato alla completa rimozione del solvente residuo dal film potesse influire sulla capacità del polimero di separare metano ed anidride carbonica.

A tal scopo i materiali diversamente trattati sono stati testati in prove di permeazione di CO₂ e CH₄ puri a diverse temperature comprese tra i 35 ed i 55°C. I risultati di tali test sono presentati in Figura 4 per la CO₂ ed in Figura 5 per il CH₄.

Dalle figure risulta chiaro come il trattamento a temperatura più bassa porti ad un sostanziale aumento della permeabilità di entrambi i gas all'interno della matrice che risulta invece meno permeabile quando trattata alle temperature più alte. In particolare è opportuno notare come le variazioni maggiori di permeabilità siano rilevabili tra i provini trattati a 50°C e quelli trattati a 100°C con variazioni di permeabilità che sfiorano il 50%. Oltre i 100°C di trattamento invece le differenze si attenuano e per i campioni trattati alle temperature più elevate (150 e 200 °C) non si rilevano più sostanziali variazioni della permeabilità i cui valori, sia di metano che di anidride carbonica, si riportano su quelli disponibili in letteratura [1-4] per campioni sottoposti ad analogo protocollo di trattamento.

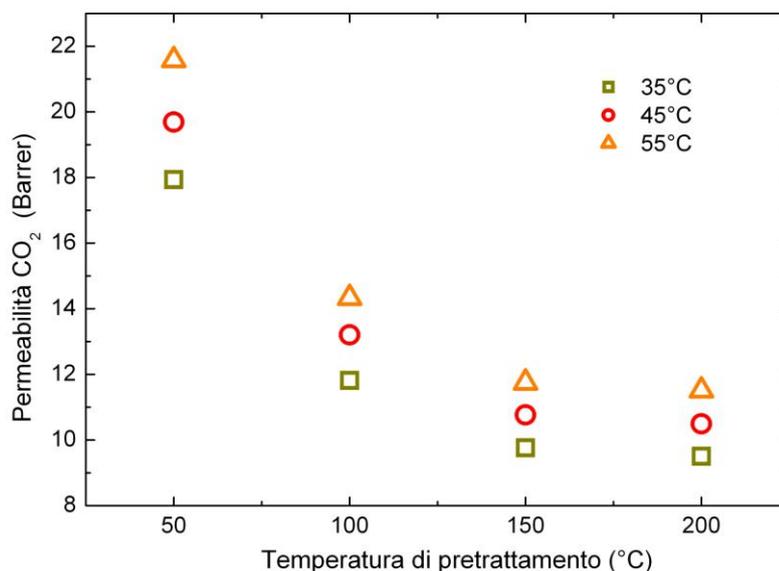


Figura 4: Variazione della permeabilità di anidride carbonica in Matrimid® come funzione della temperatura di pretrattamento.

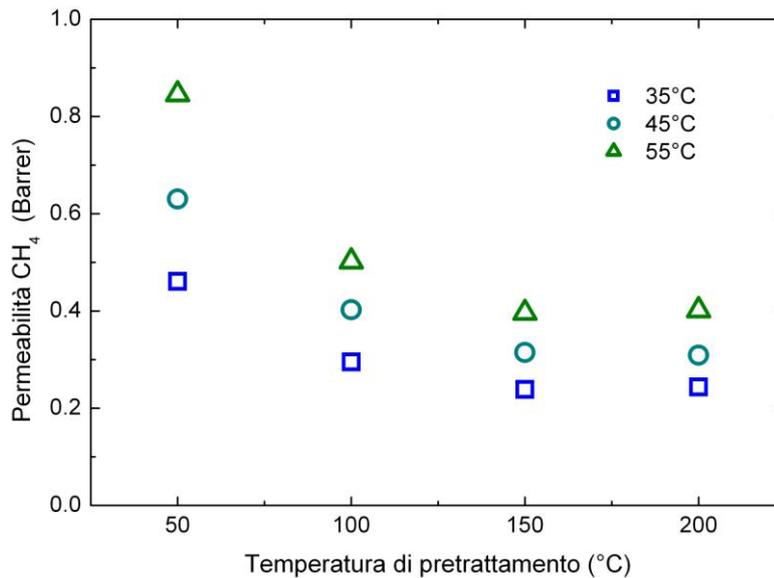


Figura 5: Variazione della permeabilità di metano in Matrimid® come funzione della temperatura di pretrattamento.

Per i due gas considerati inoltre non vi sono sostanziali differenze di andamento cosicché il pretrattamento non risulta influenzare in modo rilevante la selettività del materiale che aumenta solo leggermente passando dai provini trattati 50°C a quelli trattati a 200°C mostrando per altro un massimo relativo per il provino pretrattato alla temperatura di 150°C. In particolare, considerando i dati presi a 35°C, tale parametro si attesta su un valore pari 39.0 per il provino trattato ad alta T che scende poi fino a 38.9 quando si consideri il provino trattato a temperatura più bassa passando come detto per un massimo pari 40.9 ottenuto con il provino pretrattato a 150°C. La variazione osservata si attesta dunque su valori intorno al 5% che può essere ritenuta all'interno di quella che è l'incertezza intrinseca del dato sperimentale. Variazioni di questo tipo per altro si evidenziano anche alle altre temperature considerate come possibile notare osservando la Tabella 1 dove i valori di selettività alle diverse temperature sono riportati per completezza.

Per chiudere conviene anche considerare l'andamento della permeabilità con la temperatura che, per i diversi provini, si mantiene sempre crescente e descrivibile da una relazione tipo Arrhenius:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2)$$

in cui i parametri di energia di attivazione, E_A , e permeabilità a T infinita (o fattore pre-esponenziale), P_0 , possono essere facilmente calcolati da una regressione esponenziale sui dati di permeabilità. Analizzando tali dati, dati si ottengono infatti andamenti ben descritti dall'equazione 2 con valori di R^2 sempre superiori a 0.99 e valori dei diversi parametri di fitting riportati per completezza in Tabella 1.

Tali parametri, ricadono nel range dei valori disponibili in letteratura [2,15] e risultano in buon accordo con quelli ottenuti durante le prove condotte sullo stesso sistema nel corso del primo anno di attività. Essi confermano il minor aumento di permeabilità della CO₂ con T rispetto al metano, testimoniato dal maggior valore di energia di attivazione di quest'ultimo, ed in generale tendono calare al crescere della T di pretrattamento. Nel caso del metano questo andamento è comune ad entrambi i parametri, visto che energia di attivazione e fattore pre-esponenziale mostrano lo stesso andamento mentre per la CO₂ è solo il fattore pre-esponenziale a mostrare un calo mentre E_a rimane sostanzialmente costante al variare della T di pretrattamento. Tali effetti potrebbero essere un primo passo per uno studio più approfondito di quelle

che sono le differenze strutturali dei diversi provini, dato che energia di attivazione e fattore pre-esponenziale possono in diverso modo essere legati a parametri cinetici e termodinamici del processo di permeazione [16,17]. Una tale analisi però per poter essere significativa avrebbe necessitato di un ulteriore lavoro sperimentale ed utilizzo di tecniche e metodologie sperimentali atte ad una analisi diretta della struttura dei provini non disponibili nei nostri laboratori si è preferito dunque focalizzare l'attenzione su altre tipologie di prova utili a confermare l'esattezza dei risultati ottenuti come brevemente descritto nel seguito.

Tabella 1: Selettività, energia di attivazione e fattore pre-esponenziale in funzione della T di pretrattamento.

Temperatura pretrattamento	Selettività (CO ₂ /CH ₄)			Ea		P0	
	35°C	45°C	55°C	kJ/mol		Barrer*	
				CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
50°C	38.9	31.2	25.5	7.8	25.5	3.7E+02	9.9E+03
100°C	40.1	32.8	28.5	8.1	22.4	2.8E+02	1.9E+03
150°C	40.9	34.2	29.7	7.8	21.4	2.1E+02	1.0E+03
200°C	39.0	34.0	28.7	8.1	21.0	2.2E+02	8.8E+02

* 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP)/cm/s/cmHg

L'analisi dei dati di permeabilità relativi a campioni preparati seguendo protocolli diversi porta dunque alla conclusione che esiste in effetti una variazione rilevante della permeabilità nei provini pretrattati a bassa temperatura e che tale variazione è probabilmente legata ad una diversa struttura del materiale indotta da questa tipologia di pretrattamento.

Questo effetto è abbastanza sorprendente dato che il materiale rimane sempre ben al di sotto della temperatura di transizione vetrosa e dunque con una struttura teoricamente "congelata" nello stato di fuori equilibrio, si è perciò posta particolare attenzione per assicurarsi che non vi fossero altri effetti che potessero in qualche modo inficiare i risultati. In tal senso si è per esempio proceduto ad effettuare un'analisi all'infrarosso, per accertare in modo diretto l'assenza di residui di solvente, in particolare sui provini pretrattati a 50°C che potessero portare a falsare i risultati sperimentali.

Il risultato di tali test è riportato in Figura 6 ove si evince che, a differenza di quanto accade per i provini non trattati sottovuoto, non risultano sostanziali differenze nello spettro dei provini trattati a 50°C e quelli trattati a 150°C nelle zone di assorbimento tipiche del diclorometano (650-780 cm⁻¹) che dunque sembra essere adeguatamente rimosso già con il trattamento a bassa T.

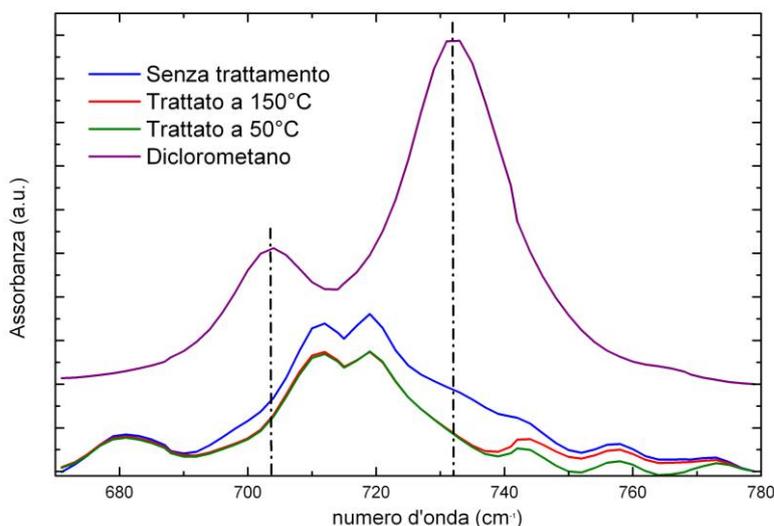


Figura 6: Spettri IR del diclorometano e dei provini di Matrimid® pretrattati a diverse Temperature

Passata questa prima verifica, sono state condotte anche delle analisi termogravimetriche (TGA) per evidenziare l'eventuale presenza di altri residui nel polimero. Tali analisi hanno in effetti evidenziato il fatto che i campioni trattati a 50°C, così come del resto il polimero puro, avessero perdite di peso non trascurabili, seppure limitate a pochi punti percentuali, concentrate in un range di temperatura compreso tra i 100 ed i 200°C. Queste perdite ovviamente risultavano molto meno rilevanti nei provini trattati ad alta T e sostanzialmente assenti in quelli trattati a 200°C.

In tal senso sembra dunque che nel materiale di partenza siano presenti impurezze (in frazioni comunque non superiori al 2% in peso) che rimangono all'interno dei provini pretrattati a bassa temperatura ed invece sono rimosse da quelli con più alta T di pretrattamento. Solitamente la presenza di tali impurezze in concentrazione così bassa non è sufficiente a spiegare le differenze riscontrate cosicché per ulteriore verifica sono state effettuate prove di permeazione di metano ed anidride carbonica su un provino preparato secondo il seguente protocollo:

- i) essiccamento della polvere a 200°C sottovuoto per 24 ore al fine di eliminare eventuali residui
- ii) preparazione di una soluzione di diclorometano e casting di un film di Matrimid® secondo i protocolli usuali
- iii) trattamento del film a 50°C sottovuoto per 24h

I risultati ottenuti dalle prove di permeazione su tale provino sono risultati analoghi a quelli ottenuti in precedenza per il campione trattato a 50°C, escludendo così anche un'influenza del residuo rilevato attraverso la TGA sulle proprietà di trasporto.

I valori di permeabilità ottenuti per i diversi pretrattamenti sembrano dunque essere legati a differenze intrinseche, probabilmente strutturali, tra i vari provini, per comprendere le quali, sarebbe ancora una volta necessaria un'analisi più approfondita del sistema.

Ciò che preme sottolineare comunque è che qualunque sia l'origine primaria dell'elevata permeabilità evidenziata nei provini trattati a bassa temperatura, essa risulta estremamente utile dal punto di vista della separazione in quanto permette di aumentare i flussi e dunque la produttività delle membrane senza ridurre in modo rilevante la selettività. Tale fatto è ben evidenziato nella Figura 7 ove i diversi punti sperimentali sono riportati all'interno di un Robeson plot che permette di evidenziare come i provini trattati a 50°C siano nettamente più vicini alla linea rispetto ai punti relativi agli altri provini considerati.

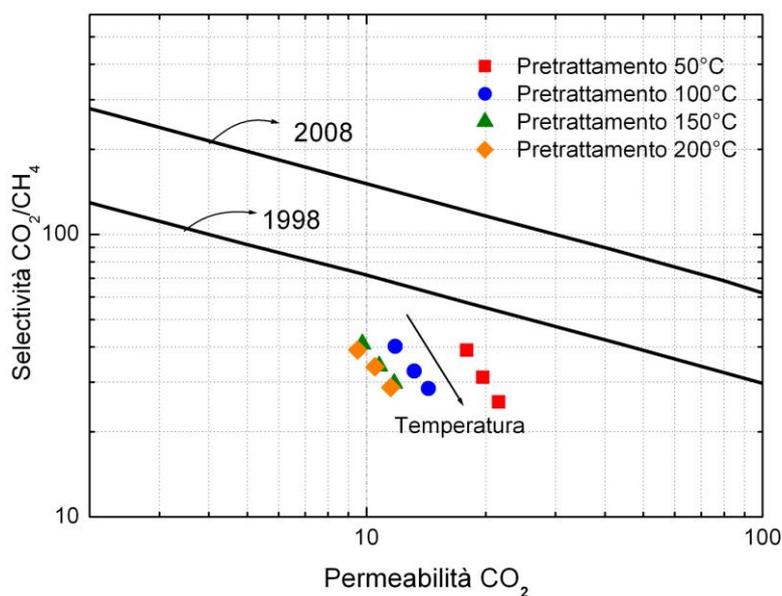


Figura 7: Robeson plot per la separazione anidride carbonica metano relativo ai provini di Matrimid® trattati a diverse temperature: 50, 100, 150 e 200°C

Studio dell'invecchiamento

Verificata l'esistenza di un importante effetto del pretrattamento che permette un sostanziale aumento di permeabilità senza intaccare in maniera rilevante la selettività delle membrane si è considerato uno studio sulla durata delle membrane così prodotte al fine di capire se esse fossero utilizzabili o meno per una attività di tipo continuativo. E' noto infatti che i polimeri vetrosi possono essere soggetti a fenomeni di invecchiamento che ne riducono in modo sostanziale la permeabilità nel tempo [18,19] e che tale riduzione può essere più o meno marcata e rapida in relazione alle condizioni iniziali del materiale stesso ed alle condizioni operative in cui esso viene utilizzato.

In tal senso, una serie di provini sottoposti ai diversi protocolli di pretrattamento citati in precedenza è stata sottoposta a test di lunga durata secondo il seguente schema.

- i) preparazione del provino e pretrattamento secondo il protocollo prescelto
- ii) test di permeazione in metano e CO₂ pura a diverse temperature (35, 45 e 55°C)
- iii) stoccaggio in ambiente anidro alla temperatura di 35°C
- iv) ripetizione dei test ad intervalli di tempo regolari per tempi fino a raggiungere circa 6 mesi di lavoro.

Ancora una volta i risultati dei test si sono rivelati interessanti avendo prodotto i diversi provini diverse reazioni di invecchiamento come evidenziato nella Figura 8 e Figura 9 ove la permeabilità dei diversi campioni è stata riportata in funzione del tempo di trattamento rispettivamente per la CO₂ ed il CH₄.

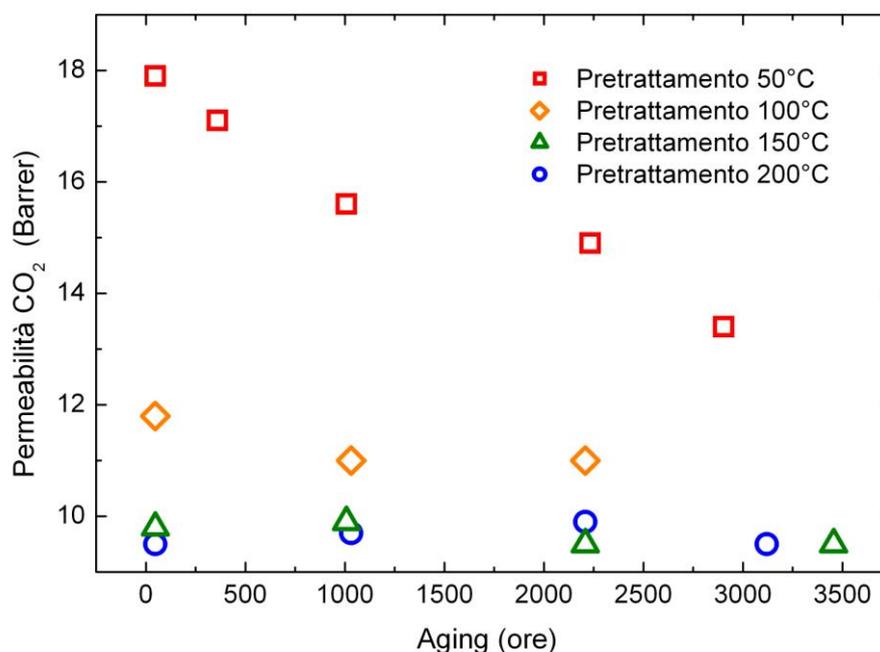


Figura 8: Andamento della permeabilità di Anidride carbonica in Matrimid® a 35°C in funzione dell'età del campione

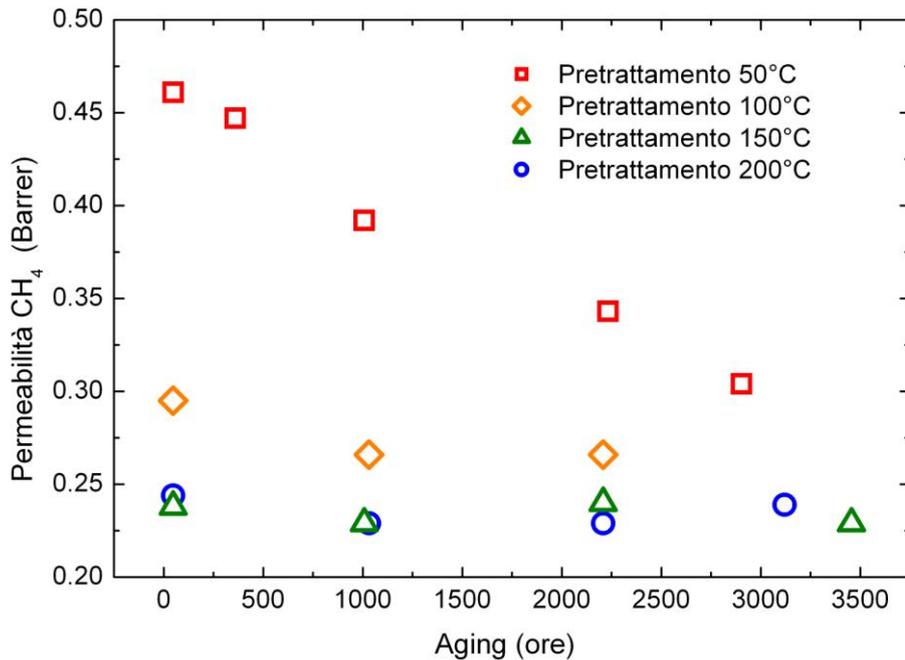


Figura 9: Andamento della permeabilità di metano in Matrimid® a 35°C in funzione dell'età della membrana

In particolare dall'analisi delle figure si nota immediatamente come il comportamento dei provini pretrattati a 50°C sia sostanzialmente diverso dagli altri mostrando un calo rilevante durante i 6 mesi di prova passando per la CO₂ da una permeabilità prossima a 18 Barrer ad un valore di circa 13.5 che risulta molto simile, seppure ancora superiore, a quelli tipicamente osservati per i campioni pretrattati a temperature maggiori. Questi ultimi d'altra parte non mostrano in effetti sostanziali modifiche al loro comportamento se si esclude un leggero calo di permeabilità evidenziatosi nel provino pretrattato a 100°C nelle prime prove effettuate. Per questo campione in effetti dopo un primo calo di circa il 10% la permeabilità sembra stabilizzarsi a valori leggermente superiori rispetto a quelli tipici dei provini pretrattati a 150 e 200°C che risultano invece avere andamento sostanzialmente sovrapponibile. Sfortunatamente a causa della rottura dell'ultimo campione disponibile durante la prova a 3000 h non si è potuto procedere a questa misura per il materiale trattato a 100°C che avrebbe dato utili informazioni su un eventuale ulteriore calo della permeabilità del provino. Questo materiale comunque sembra essere affetto anch'esso da un certo grado di invecchiamento visto che il calo di permeabilità si è verificato in modo ripetibile per entrambi i gas considerati.

In generale perciò si deve constatare che, come purtroppo spesso accade, i materiali migliori dal punto di vista delle performance sono anche quelli meno stabili e meno duraturi, caratteristica questa che solitamente ne previene un uso continuativo in sistemi di produzione reale.

Gli effetti del protocollo di invecchiamento sulla selettività sono invece visibili in Tabella 2 che mostra tale parametro per i diversi provini considerati in funzione della temperatura e del tempo d'invecchiamento. Dalla tabella è possibile notare che la selettività sembra in generale salire seppure in modo molto lieve per tutti i campioni considerati, anche se per i campioni trattati ad alta temperatura tale andamento non è sempre chiaro. Infatti, come era lecito attendersi, le maggiori variazioni, nell'ordine del 15%, sono osservabili nel campione pretrattato a 50°C in cui l'andamento considerato risulta abbastanza evidente, mentre per gli altri campioni le variazioni di tale parametro non superano il 10% e spesso mostrano andamenti non monotoni nel tempo che fanno pensare a variazioni in buona parte legate a piccole incertezze nella misura sperimentale.

Tabella 2: dati di selettività, energia di attivazione e fattore pre-esponenziale della permeazione al variare del periodo di invecchiamento.

Invecchiamento (ore)	Selettività			Ea (kJ/mol)		P ₀ (Barrer*)	
	35°C	45°C	55°C	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
	MatrAg50						
0	38.9	31.2	25.5	7.8	25.5	3.7E+02	9.9E+03
1008	39.7	31.6	28.3	8.2	22.4	3.7E+02	2.5E+03
2232	43.3	35.1	29.1	7.8	24.5	3.1E+02	5.0E+03
2904	43.9	36.0	29.9	6.9	23.1	1.9E+02	2.5E+03
	MatrAg100						
0	40.1	32.8	28.5	8.1	22.4	2.8E+02	1.9E+03
1032	41.4	34.1	29.3	9.0	23.5	3.7E+02	2.6E+03
2208	41.5	33.8	28.6	7.3	23.0	1.9E+02	2.1E+03
	MatrAg150						
0	40.9	34.2	29.7	7.8	21.4	2.1E+02	1.0E+03
1008	43.1	34.4	29.4	8.0	24.1	2.2E+02	2.8E+03
2208	39.5	36.1	31.7	8.5	17.8	2.4E+02	2.2E+02
3456	41.6	35.7	30.2	8.7	22.2	2.1E+02	9.8E+02
	MatrAg200						
0	39.0	34.0	28.7	8.1	21.0	2.2E+02	8.8E+02
1032	42.3	35.6	29.6	8.7	23.7	2.9E+02	2.4E+03
2208	43.4	37.9	30.4	8.6	23.5	2.9E+02	2.2E+03
3120	39.6	35.2	28.3	8.1	22.1	2.2E+02	1.3E+03

* 1 Barrer = 10^{-10} cm³(STP)/cm/s/cmHg

In Tabella 2, vengono anche riportati per completezza i valori di energia di attivazione e coefficiente pre-esponenziale che risultano dal fitting, tramite l'equazione 2, dei dati a diversa temperatura per i sistemi in esame. I dati a diverse temperature risultano ben descritti dal tale equazione anche durante il processo di invecchiamento, che però non sembra influenzare i parametri di fitting in modo regolare. Sia l'energia di attivazione che i fattori pre-esponenziali variano infatti in modo non monotono nel tempo, oscillando intorno a valori medi che confermano gli andamenti considerati nel caso dei provini non invecchiati.

Questo fatto si scontra con l'effetto invece evidente che si ha nell'andamento della permeabilità suggerendo dunque che gli errori e le incertezze sperimentali influiscono in modo importante sul calcolo dei diversi parametri. Essi dunque risultano utili soprattutto come riferimenti per il calcolo della permeabilità nelle diverse condizioni operative ma, come del resto già detto in precedenza, non possono essere utilizzati come partenza per uno studio più approfondito delle differenze dei diversi provini senza essere coadiuvate da altre e più precise tecniche di analisi strutturale.

Rimanendo dunque nell'ambito di quanto previsto dal programma di collaborazione si può senz'altro dire che il risultato di maggior interesse nell'ambito dello studio effettuato sull'invecchiamento dei materiali è collegato al fatto che in generale i provini più performanti risultano instabili e tendono a perdere parte delle loro caratteristiche con il passare del tempo. Per tale motivo è stato deciso di utilizzare per le successive analisi solamente i provini pretrattati a 200°C che davano maggiori garanzie di stabilità delle proprietà nel tempo. Si deve tenere conto infatti che lo studio dell'invecchiamento ha interessato comunque un periodo piuttosto breve rispetto a quello di previsto utilizzo delle membrane in applicazioni reali, cosicché, nonostante i campioni pretrattati a 50 o 100°C risultassero ancora più permeabili rispetto a quello prescelto per ulteriori approfondimenti, essi non davano sostanziali garanzie in caso di utilizzo per periodi prolungati ed in un di lavoro ambiente reale ove la continua presenza di vapor d'acqua ed anidride carbonica potrebbe addirittura velocizzare i processi di invecchiamento osservati. La scelta del provino pretrattato a temperatura maggiore, rispetto a quello trattato a 150°C, è legata al fatto che con tale trattamento è possibile eliminare anche le impurezze rivelate dalle analisi TGA eliminando riducendo quasi completamente così tutte le possibili cause di perturbazione della struttura del film.

Effetto della presenza di vapor d'acqua

Come detto in precedenza le prove in presenza di vapor d'acqua sono state effettuate per verificare l'effetto di questo composto sulle proprietà della membrana. Dati di letteratura suggeriscono infatti forti riduzioni dei flussi di cui si dovrebbe sicuramente tener conto in una applicazione come quella dell'arricchimento di biogas che ha come principale caratteristica quella di contenere oltre alla CO₂ anche rilevanti quantità di vapor d'acqua.

I dati raccolti in questa parte dell'attività sono riportati nelle Figura 10, Figura 11 e Figura 12 dove è possibile vedere la permeabilità di acqua pura in Matrimid® a diverse temperature e la permeabilità di CO₂ e metano nello stesso polimero a diverse temperature ed umidità relative.

La prima figura, che riporta i dati riguardanti la permeabilità di acqua pura, conferma il fatto, già evidenziato in letteratura [10] che tale materiale, seppure idrofobo, sembri estremamente affine al vapor d'acqua arrivando a mostrare permeabilità estremamente elevate, nell'ordine del migliaio di Barrer. Tale valore di permeabilità, è legato all'elevata condensabilità dell'acqua che fa sì che, in determinate condizioni di pressione e temperatura, la concentrazione di tale composto all'interno della membrana sia assai elevato se confrontato con quello di gas come appunto CO₂ e metano. D'altra parte conviene notare come, proprio questa elevata condensabilità, limita notevolmente i salti di pressione che riguardano tale composto in fase vapore (a 100°C per esempio non è possibile avere salti di pressione maggiori di un'atmosfera senza causare la condensazione dell'acqua presente nel sistema), cosicché il flusso di acqua nelle condizioni di lavoro usuali non risulta così elevato rispetto a quanto il solo valore di permeabilità, che è normalizzato sulla pressione assoluta e non sull'attività, potrebbe far credere. Gli altri gas, meno permeabili, risultano infatti soggetti in genere a salti di pressione molto più elevati che compensano almeno in parte la differenza di valore riscontrata per questo parametro chimico fisico. Per altro, la permeazione dell'acqua presente all'interno del sistema non rappresenta un problema operativo visto che comunque essa deve essere rimossa prima dell'immissione del gas in rete e dunque la capacità dell'acqua di attraversare la membrana potrebbe anche essere considerato una proprietà di interesse, nel caso che, insieme all'arricchimento, si volesse procedere anche ad una parziale disidratazione del biogas, in quanto la corrente di retentato conterrebbe una minore frazione di CO₂ e di H₂O

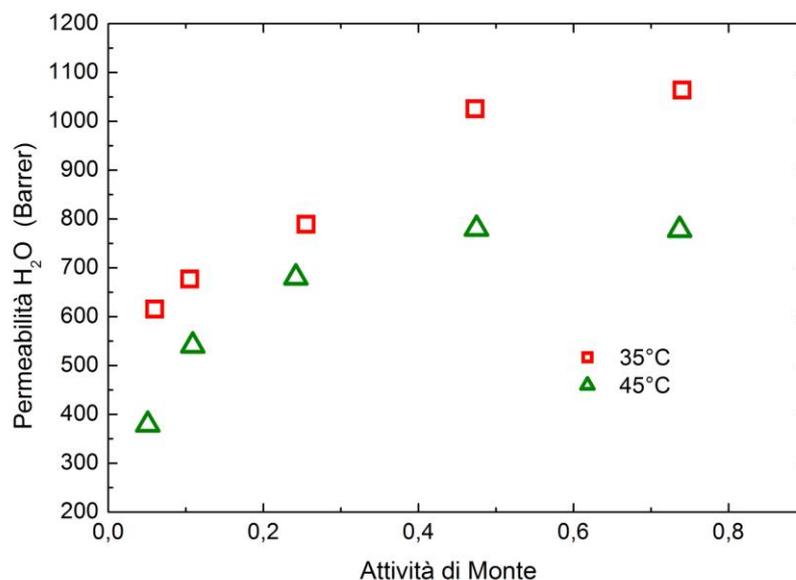


Figura 10: Andamento della permeabilità di acqua in Matrimid® al variare dell'attività e della temperatura

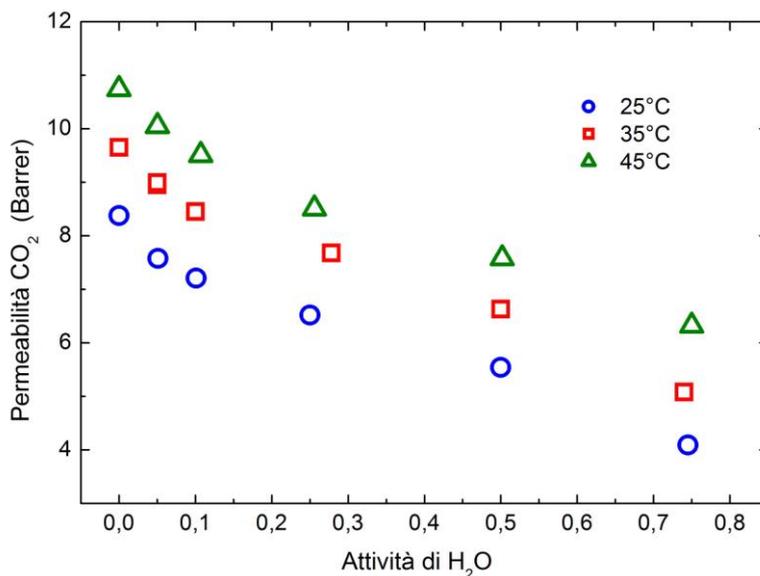


Figura 11: Andamento della permeabilità di Anidride carbonica in Matrimid® al variare dell'umidità relativa e della temperatura.

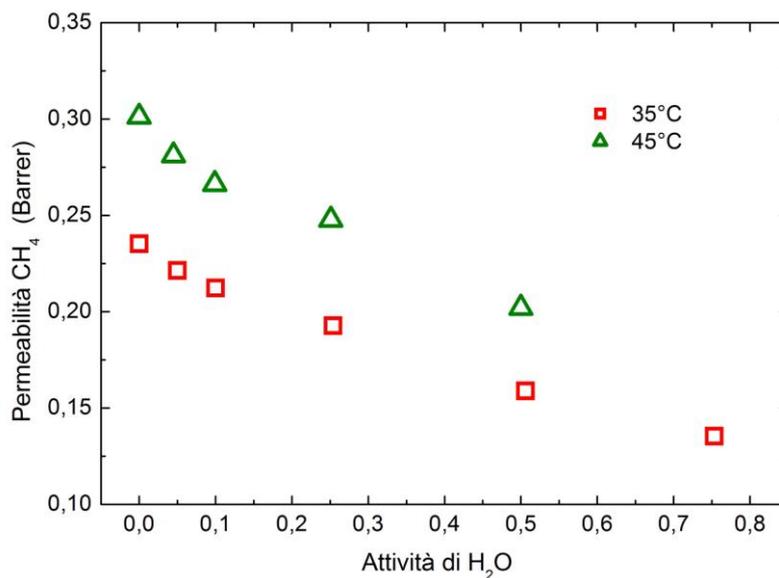


Figura 12: andamento della permeabilità del Metano in Matrimid® al variare dell'umidità relativa e della temperatura

Più interessanti e, se si vuole, più allarmanti rispetto ai dati precedenti sono i dati ottenuti per ciò che riguarda l'influenza del vapor d'acqua sulla permeazione degli altri gas di interesse.

Si nota, infatti, dalla Figura 11 che al crescere dell'umidità relativa all'interno della membrana diminuisce la permeabilità di CO₂ fino a raggiungere valori in prossimità della saturazione pari a circa il 60% di quelli ottenuti nel caso del gas secco.

In tal senso è da notare che la temperatura ha solo un effetto limitato sul calo di permeabilità dato che esso varia dal 41% ottenuto a 45°C fino ad un 51% di riduzione a 25°C.

Simile comportamento è per altro osservabile anche nel caso del metano i cui dati, come detto, sono mostrati in Figura 12, al variare di temperatura e contenuto di acqua nell'alimentazione.

Anche in tal caso, tuttavia, si ottiene che al crescere della umidità relativa nella corrente in ingresso al sistema si accompagna un netto decremento della permeabilità del gas che raggiunge anche in questo caso valori del 60% rispetto a quanto ottenuto nel caso di polimero secco.

La similitudine di comportamento è, in effetti, evidente e diviene lampante quando la permeabilità dei diversi gas viene riportata, invece che in forma assoluta, in rapporto alla permeabilità a secco come fatto in Figura 13 ove vengono riportati in tal modo i dati di ottenuti sia per il metano che per la CO₂ alle temperature di 35 e 45°C.

Da tale figura si nota infatti come tutti i dati, a meno di differenze minimali evidenziabili alle alte attività per il caso dell'anidride carbonica, ricadano su una stessa curva indipendentemente dalla temperatura di prova e il gas considerato.

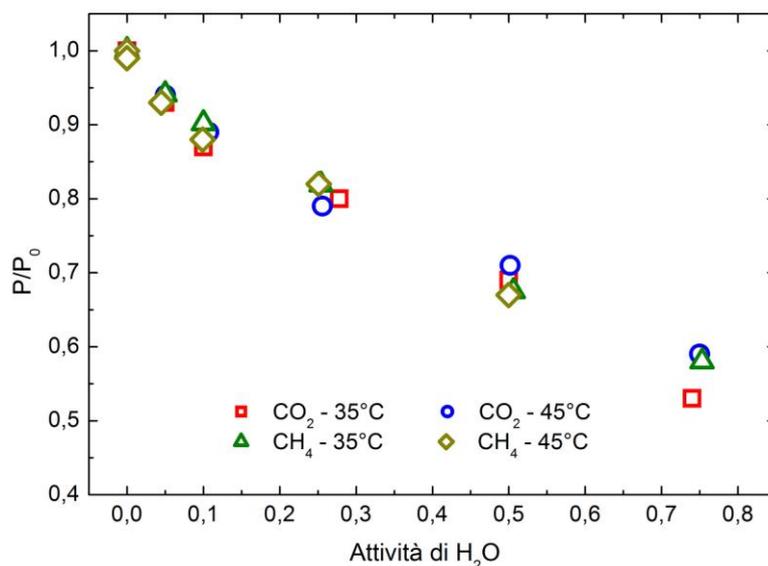


Figura 13: Andamento della permeabilità scalata sulla permeabilità del secco al variare dell'umidità della corrente di alimentazione

Questo fatto, di per se estremamente interessante, suggerisce che in effetti il calo di permeabilità evidenziatosi in presenza di acqua all'interno del polimero sia un effetto legato al processo diffusivo e dunque di tipo sostanzialmente cinetico. Esso non risente perciò delle diversa condensabilità dei due gas considerati, che rappresenta la principale causa della diversa permeabilità osservata essendo CO₂ e CH₄ piuttosto simili dal punto di vista delle dimensioni atomiche. Del resto le quantità di acqua e gas effettivamente contenute, disciolte, nel polimero nelle condizioni di prova considerate sono effettivamente estremamente limitate tanto da poter considerare il sistema a diluizione infinita e descrivibile dunque trascurando dunque l'effetto delle interazioni termodinamiche tra le diverse specie presenti all'interno del polimero.

Da un punto di vista logico, si può ragionevolmente supporre che, analogamente a quanto avviene in fase di invecchiamento e di trattamento ad alta temperatura, il volume libero disponibile alla diffusione di CO₂ e CH₄ si riduca anche quando è presente acqua, che va ad occupare parte del volume disponibile, limitando perciò il processo diffusivo delle molecole di gas che dunque sono più lente ad attraversare il polimero.

Al di là delle spiegazioni teoriche che, come detto in precedenza potrebbero essere confermate da ulteriori analisi, conviene comunque notare che l'osservata somiglianza di comportamento tra anidride carbonica e metano ha come prima conseguenza pratica il fatto che, ancora una volta, la selettività del polimero sia solo marginalmente influenzata dalla presenza di vapor d'acqua. Essa infatti rimane sostanzialmente fissa a valori prossimi a quelli osservati per il secco qualunque sia il valore di umidità considerato.

Ancora una volta tale fatto può essere utilmente evidenziato mostrando l'andamento dei punti sperimentali all'interno del Robeson plot al variare dell'umidità relativa, come fatto in Figura 14. Le curva

sostanzialmente orizzontali in esso riportata, come ottenute dai dati a 35°C, evidenzia infatti come l'effetto principale dell'aggiunta d'acqua sia legato alla già citata riduzione di permeabilità che ovviamente porta ad un allontanamento del materiale dalle curve limite. E' comunque da notare che essendosi mantenuta la selettività, il materiale rimane ancora potenzialmente in grado di separare i due composti; ovviamente il valor minore di permeabilità richiederà a parità di potenzialità del sistema e di spessore delle membrane l'utilizzo di una maggiore area di scambio e dunque di una maggior quantità di materiale.

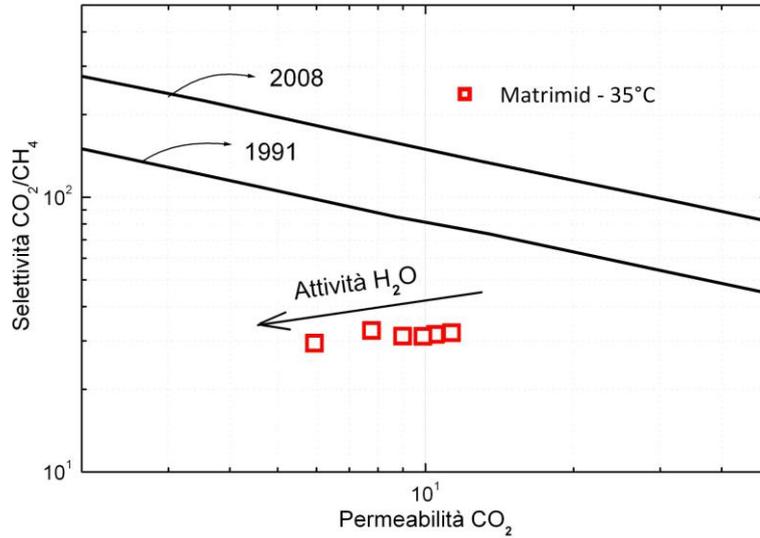


Figura 14 Robeson plot per la separazione anidride carbonica metano relativo ai provini di Matrimid® testati in condizioni di diversa umidità relativa

Conclusioni

Nel presente lavoro sono state analizzate le proprietà di trasporto di Matrimid® in relazione alla CO₂ al CH₄ ed all'H₂O in vista di una possibile applicazione di tale polimero per l'arricchimento in metano del biogas.

In particolare lo studio si è focalizzato sull'analisi dell'effetto di diversi protocolli di preparazione delle membrane sull'efficienza di separazione delle stesse, sull'eventuale invecchiamento dei materiali con conseguente peggioramento delle loro performance nel tempo, sull'effetto del vapor d'acqua sulla capacità di permeazione degli altri gas.

I risultati ottenuti nei diversi argomenti sono stati di sicuro interesse. Infatti l'analisi di campioni pretrattati a diverse temperature ha permesso di evidenziare come il pretrattamento a bassa T (50°C) consentisse di aumentare in modo rilevante la permeabilità del film, senza comprometterne la selettività. Purtroppo tali campioni, sicuramente interessanti dal punto di vista dell'applicazione sono risultati anche i più soggetti all'invecchiamento perdendo fino al 35% della loro capacità di permeazione dopo soli 5 mesi di test.

Anche l'acqua ha mostrato di avere un effetto importante sulla permeazione provocando riduzioni fino al 40% nel flusso di gas alle più alte umidità testate, aumentando dunque la superficie di membrane necessaria per trattare una determinata quantità di gas.

A fronte di questi risultati apparentemente negativi bisogna però evidenziare il fatto che i diversi trattamenti considerati così come l'aggiunta di vapor d'acqua non hanno sostanzialmente modificato la selettività delle membrane considerate che rimane prossima la valore di 40 piuttosto interessante per un materiale commerciale pur se non all'altezza dei materiali disponibili oggi in ambito di ricerca. Oltre a ciò i dati di permeazione di acqua hanno confermato come un polimero come la Matrimid® possa essere utilizzato anche per una parziale disidratazione della corrente di gas da trattare in virtù delle elevate permeabilità di vapor d'acqua misurate.

In generale la Matrimid® non risulta particolarmente interessante avendo proprietà simili se non inferiori ad altri materiali attualmente utilizzati per tale scopo siano essi proprietari (P84 Polyimide) che liberamente accessibili sul mercato (acetato di cellulosa). Ciò non esclude ovviamente un suo utilizzo in tale campo con moduli a fibre cave ottenibili con questo materiale. E' necessario però sottolineare che da un punto di vista delle applicazioni esistono materiali che seppure non ancora commerciali promettono un effettivo salto di qualità per le proprietà e dunque capacità di arricchire il biogas.

In conclusione pensando ad un'attività futura sembra poco utile continuare uno studio su tale materiale senza considerare almeno la possibilità di studiarne possibili miglioramenti tramite modifiche per via chimica o tramite l'aggiunta di nanofiller. In tal senso sembrerebbe interessante, dopo aver concluso la caratterizzazione del sistema tal quale con le prove su miscele di biogas, concentrare lo studio sulle possibili modifiche atte a migliorarne le prestazioni del materiale in vista della applicazione considerata. Processi come l'aggiunta di nanofiller, la miscelazione con sistemi diversi fino ad arrivare alla modifica chimica del sistema sono tutte strade percorribili per tentare l'ottimizzazione del materiale.

In parallelo potrebbe essere interessante considerare altri materiali, ancorché non propriamente commerciali che possano risultare promettenti punti di partenza per la separazione in oggetto.

Riferimenti bibliografici

1. A. Bos, I.G.M. Punt, M. Wessling, H. Strathmann, "Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations", *Separation and Purification Technology*, 14 (1998), 27–39.
2. S. Shishatskiy, C. Nistor, M. Popa, S. Pereira Nunes and K. V. Peinemann, "Polyimide Asymmetric Membranes for Hydrogen Separation: Influence of Formation Conditions on Gas Transport Properties" *Advanced Engineering Materials* 8 (2006), 390-397.
3. Zhang Y., I.H. Musselman, J.P. Ferraris, K.J. Balkus, Jr, "Gas Permeability Properties of Mixed-Matrix Matrimid Membranes Containing a Carbon Aerogel: A Material with Both Micropores and Mesopores", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008), 2794-2802.
4. De Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. Preparation and experimental results", *Journal of Membrane Science*, 211 (2003), 311–334.
5. F. Galvani, A. Ruvolo-Filho, L. A. Pessan, Influence of Molecular Structure and Packing on Sorption and Transport Properties of Dichloromethane in Polyetherimides, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 46 (2007), 931-948.
6. A.G. Wonders, D.R. Paul, "Effect of CO₂ exposure history on sorption and transport in polycarbonate" *Journal of Membrane Science*, 5 (1979), 63–75.
7. H. Hachisuka, H. Takizawa, Y. Tsujita, A. Takizawa, T. Kinoshita, "Gas transport properties in polycarbonate films with various unrelaxed volumes", *Polymers* 32 (1991), 2382–2386.
8. Y. Huang, X. Wang, D.R. Paul, "Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation", *Journal of Membrane Science*, 277 (2006), 219-229.
9. S.M. Jordan, W.J. Koros, G.K. Fleming, *Journal of Membrane Science*, 30 (1987), 191-212.
10. G.Q. Chen, C.A. Scholes, G.G. Qiao, S.E. Kentish, "Water vapor permeation in polyimide membranes" *Journal of Membrane Science*, 379 (2011), 479-487.
11. R. Recio, L. Palacio, P. Pradanos, A. Hernandez, A.E. Lozano, A. Marcos, J.G. de la Campa, J. de Abajo "Gas separation of 6FDA–6FpDA membranes: Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity", *Journal of Membrane Science*, 293 (2007), 22–28.
12. Catalano, J., Myezwa, T., De Angelis, M. G., Baschetti, M. G., Sarti, G. C., "The effect of relative humidity on the gas permeability and swelling in PFSI membranes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012), 6308-6316.
13. Minelli, M., Giacinti Baschetti, M., Doghieri, F., Ankerfors, M., Lindström, T., Siró, I., & Plackett, D., "Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films", *Journal of Membrane Science*, 358 (2010), 67–75.
14. H.L. Frisch, "The time lag in diffusion", *Journal of Physical Chemistry*. 61 (1957) 93–95
15. C.A. Scholes, W.X. Tao, G.W. Stevens, S.E. Kentish, "Sorption of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Water in Matrimid 5218", *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (2010), 2284–2289
16. Yu. Yampolskii, S. Shishatskii, A. Alentiev, K. Loza, "Correlations with and prediction of activation energies of gas permeation and diffusion in glassy polymers", *Journal of Membrane Science*, 148 (1998), 59-69.
17. L.M. Robeson, "Polymer membranes for gas separation", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4 (1999), 549–552.
18. Struik L.C.E., "Physical Aging in amorphous polymers and other materials", (1978) Elsevier, Amsterdam.
19. Struik L.C.E., "Volume relaxations and secondary transition in amorphous polymers", *Polymer*, 28 (1987), 1869-1875

Appendice 1 - Curriculum scientifico del Gruppo di Lavoro

Il Gruppo di Ricerca Diffusione in Polimeri, attivo dalla metà degli anni '80 nel dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali dell'Università di Bologna, si compone di ricercatori con un solido background relativo allo studio dei processi di separazione a membrane sia per ciò che riguarda la caratterizzazione dei materiali sia relativamente alla modellazione della fluidodinamica del processo in vista della progettazione ed ottimizzazione dei moduli di separazione.

La composizione attuale del gruppo comprende attualmente 8 unità: 2 Professori, 2 Ricercatori, 2 post doc e 3 dottorandi che seguono le diverse linee di ricerca attualmente attive spaziando dall'analisi di sistemi barriera per il packaging alimentare, alla caratterizzazione e modellazione dei processi di assorbimento e diffusione in polimeri, allo studio di materiali e membrane per applicazioni energetiche.

Quest'ultima attività, tra le diverse citate ha, negli ultimi anni, acquistato sicuramente un crescente importanza differenziandosi sulle seguenti linee di lavoro:

- i) Caratterizzazione e modellazione dell'assorbimento di acqua e trasporto di gas in membrane a scambio protonico per l'utilizzo in sistemi a celle a combustibile. (Collaborazione con Solvay - Solexis spa - 2002-2006 - e Drexel Univ. - 2004-present)
- ii) Studio di membrane polimeriche per la purificazione di idrogeno prodotto per via biologica (progetto Biohydro - 2010-2013¹)
- iii) Studio di membrane metalliche e di moduli a membrana per la purificazione di idrogeno proveniente da reforming di metano ad alta temperatura. (Progetto FISR - 2005-2009² - progetto tecnopoli -2011-2013³)
- iv) Studio di membrane polimeriche commerciali per l'arricchimento del Biogas (collaborazione con ENEA- 2011-presente)
- v) Studio di membrane polimeriche innovative per la separazione e cattura della CO₂ (collaborazioni con OHIO State Univ., Drexel Univ., University of Austin Texas ecc...)

Le diverse attività di ricerca hanno portato a risultati scientifici di sicuro interesse che sono stati presentati nel tempo in numerosi congressi internazionali e fornito materiale per oltre 100 lavori pubblicati su riviste scientifiche ad alto impact factor.

Per maggior informazioni sull'attività del gruppo e sui singoli progetti si rimanda al seguente sito internet (<http://serwebdicma.ing.unibo.it/polymers/index.htm>)

¹ Progetto finanziato dal MIPAF relativo alla "Produzione combinata di idrogeno e metano da scarti agro-zootecnici tramite processi biologici" (2010-2013)

² Progetto: "Idrogeno puro da gas naturale mediante reforming a conversione totale ottenuta integrando reazione chimica e separazione a membrana". finanziato all'interno tramite il "Contributo del Fondo Integrativo Speciale Ricerca FISR DM 17/12/2002-anno 2001" (2005-2009).

³ Progetto "Sviluppo di una filiera integrata dell'idrogeno per lo sfruttamento delle fonti energetiche alternative e la decarbonizzazione." all'interno dell'Accordo Programma Quadro tra il Ministero dello Sviluppo Economico, il Ministro dell'Università e della Ricerca e la Regione Emilia-Romagna - Il Integrativo - "Sostegno allo sviluppo dei laboratori di ricerca nei campi della nautica e dell'energia per il Tecnopolo di Ravenna" (2011-2012).