



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di membrane polimeriche innovative e caratterizzazione
sperimentale delle stesse e di membrane ceramiche
per l'arricchimento in metano del biogas

V. Calabrò, A. Basile, Stefano Curcio, A. Gugliuzza, A. Iulianelli, S. Liguori

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Dipartimento di MODELLISTICA
PER L'INGEGNERIA



Report RdS/2012/289

“SVILUPPO DI MEMBRANE POLIMERICHE INNOVATIVE E CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DELLE STESSE E DI MEMBRANE CERAMICHE PER L'ARRICCHIMENTO IN METANO DEL BIOGAS”

V. Calabrò, A. Basile, Stefano Curcio, A. Gugliuzza, A. Iulianelli, S. Liguori
Dipartimento di Modellistica per l'Ingegneria, Università della Calabria

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 e scarti

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	<i>5</i>
Descrizione delle attività svolte e risultati	5
<i>Messa a punto dell'impianto sperimentale per i test di permeazione mediante l'uso di membrane polimeriche nanocomposite e per quelli relativi a membrane inorganiche</i>	<i>5</i>
<i>Metodologia di preparazione di membrane polimeriche con filler inorganici</i>	<i>9</i>
<i>Implementazione del metodo di preparazione e testing delle membrane polimeriche con filler inorganici.....</i>	<i>10</i>
<i>Test di permeazione su membrane polimeriche nanocomposite: risultati sperimentali</i>	<i>11</i>
<i>Test di permeazione su membrane inorganiche modificate: risultati sperimentali.</i>	<i>15</i>
Conclusioni	16

Sommario

In relazione a quanto siglato nell'accordo tra ENEA ed UNICAL, tale report mira a fornire i risultati ottenuti nel corso dell'attività sperimentale condotta, in riferimento alle tematiche di interesse e gli obiettivi previsti dall'accordo di programma, in relazione all'utilizzo dei sistemi a membrana nella purificazione del biogas.

La prima linea di interesse (capoverso A del contratto) prevede l'utilizzo delle membrane polimeriche nanocomposite al fine della loro applicazione in processi di separazione di CO₂ e CH₄ (e altri gas di interesse).

La seconda linea di interesse (capoverso B del contratto) è relativa allo svolgimento di test di permeazione a gas puri e miscele mediante l'uso di tecnologia a membrana inorganica, in cui le membrane sono state fornite dai partner coinvolti nel progetto.

Nel corso del progetto sono stati messi a punto gli impianti da utilizzare per lo svolgimento dei test sperimentali in scala da laboratorio, sono state sviluppate e testate le membrane composite e vengono, infine illustrati i risultati relativi alla sperimentazione con gas puri e miscele su tutti i tipi di membrana previsti.

Si evidenzia la possibilità di procedere su scala semi-pilota per le membrane composite in diversa configurazione.

Introduzione

Il progetto sviluppato presso il Dipartimento di Modellistica per l'Ingegneria dell'Università della Calabria è stato centrato sullo studio di membrane polimeriche nanocomposite e membrane inorganiche fornite dal partner ENEA di Brindisi, per verificarne l'applicabilità nella purificazione di biogas.

L'attività svolta è stata articolata in una prima fase di revisione e messa a punto degli impianti sperimentali in scala da laboratorio, introducendo alcune modifiche nel sistema a membrane piane. Successivamente è stata messa a punto la metodologia per preparare le membrane polimeriche nanocomposite piane, da testare sulla cella in scala da laboratorio individuando le condizioni operative da variare per procedere successivamente all'ottimizzazione della metodologia di preparazione, sulla base dei risultati ottenuti con le prove di permeazione.

In particolare si è cercato di individuare la concentrazione di filler che consentisse di ottenere le migliori prestazioni come permeazione e selettività, oltre che garantire una buona stabilità nel tempo, intesa come riproducibilità dei risultati per più test di separazione.

Vengono, quindi, presentati i risultati più descrittivi delle prestazioni delle membrane polimeriche denominate "TPO", ovvero membrane polimeriche nanocomposite caricate con differenti nanofiller inorganici.

Per quel che riguarda lo studio sulle membrane inorganiche, una volta messo a punto l'impianto sperimentale, si è proceduto a testare membrane ceramiche modificate di concerto con l'Unità Operativa C.R. ENEA di Brindisi e vengono riportati i risultati dei test condotti nel corso delle prove sperimentali con gas puri.

Descrizione delle attività svolte e risultati

Messa a punto dell'impianto sperimentale per i test di permeazione mediante l'uso di membrane polimeriche nanocomposite e per quelli relativi a membrane inorganiche

Setup sperimentale per tecnologia a membrane polimeriche nanocomposite

L'impianto sperimentale utilizzato durante lo svolgimento dei test sperimentali con membrane piane polimeriche nanocomposite è costituito da una cella in acciaio AISI 316L, atta ad ospitare membrane polimeriche piane, progettata e realizzata secondo le specifiche di cui agli schemi di Figura 1.

I parametri utili alla descrizione delle prestazioni delle membrane polimeriche da adottarsi durante i test di permeazione a gas puri e miscele di interesse sono riportate nel seguito:

Selettività ideale $\alpha = (Q_{CO_2}/Q_{CH_4})_p$

Prevalentemente utilizzata nella descrizione delle prestazioni del sistema quando alimentato da gas puri. Q_{CO_2} e Q_{CH_4} rappresentano le portate di gas puro permeante attraverso il campione di membrana utilizzato nei test sperimentali ed il pedice "p" indica che le portate sono quelle di permeato, ossia provenienti dal lato permeato del modulo a membrana.

Fattore di separazione $SF = (x_{CO_2}/x_{CH_4})_p / (x_{CO_2}/x_{CH_4})_r$

utilizzato per descrivere le prestazioni del modulo a membrana quando alimentato da miscele binarie costituite da CO_2 e CH_4 a diversa concentrazione di alimentazione. $(x_{CO_2}/x_{CH_4})_p$ rappresenta il rapporto tra le concentrazioni di CO_2 e CH_4 nella corrente di permeato e $(x_{CO_2}/x_{CH_4})_r$ quello nella corrente di retentato.

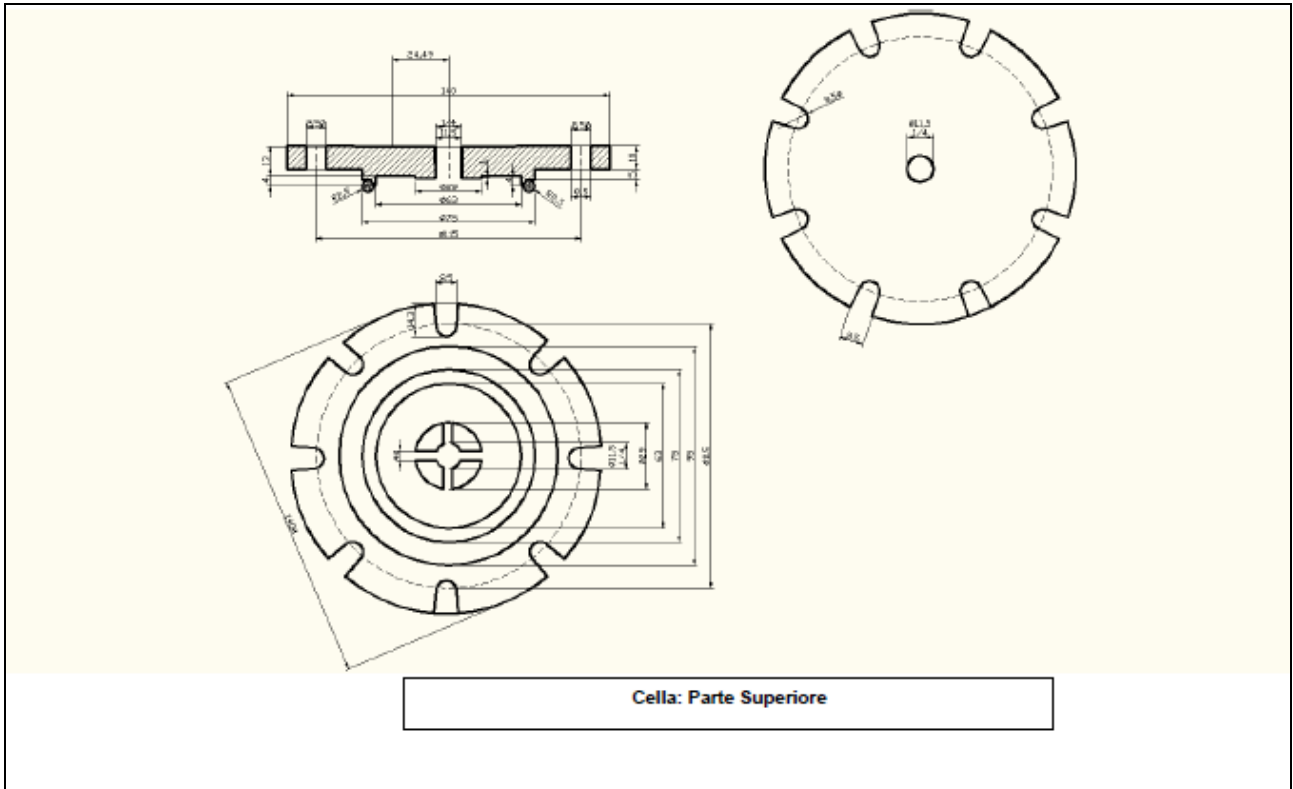
Le condizioni sperimentali utilizzate per l'esecuzione dei test di permeazione a gas puri e miscele con le membrane nanocomposite sono state individuate sulla base di prove preliminari e sono le seguenti

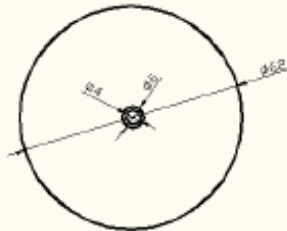
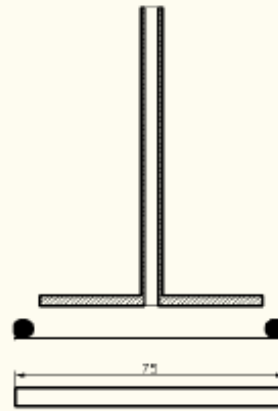
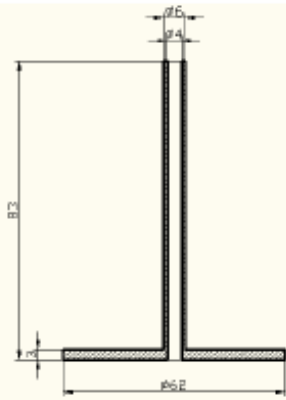
$T = 20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$;

ΔP transmembrana = 450 – 600 kPa;

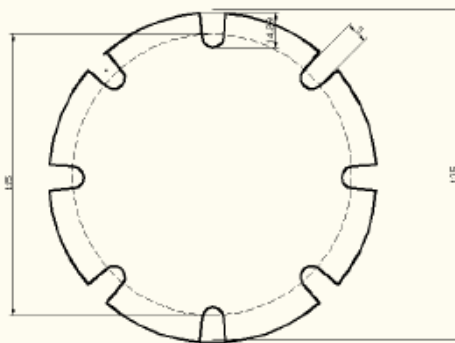
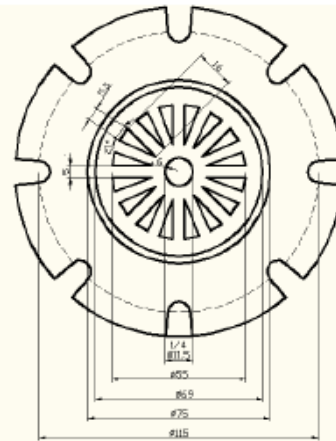
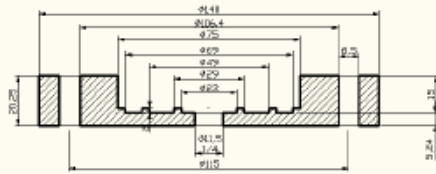
Gas puri utilizzati = H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 ;

Miscele di gas utilizzate = CO_2/CH_4 in rapporto molare 30/70, 40/60, 50/50.





Cella: Disco Diffusore interno



Cella Parte Inferiore

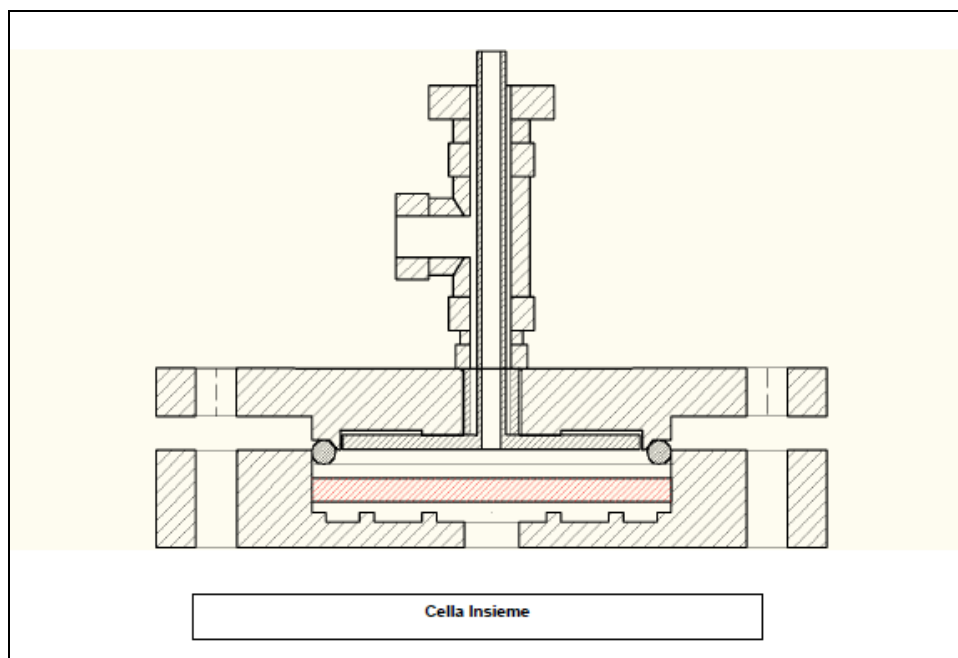


Figura 1. Schemi progettuali della cella in acciaio inox AISI 316L per misure di permeabilità a gas puri e miscele di interesse mediante l'uso di membrane polimeriche

Setup sperimentale per tecnologia a membrane inorganiche

I test sperimentali riferiti a misure di permeazione a gas puri e miscele di interesse mediante l'uso di membrane inorganiche fornite dai partner del progetto sono stati eseguiti utilizzando il setup sperimentale riportato in Figura 2.

Il setup sperimentale si compone di:

- una zona di alimentazione gas mediante mass-flow Book-Instruments;
- una zona di preriscaldamento in cui i gas alimentati vengono riscaldati;
- una zona relativa al modulo a membrana;
- una zona di analisi sperimentale, svolta mediante l'uso di un gas-cromatografo GC HP 6890 ed un misuratore di flussi gassosi.

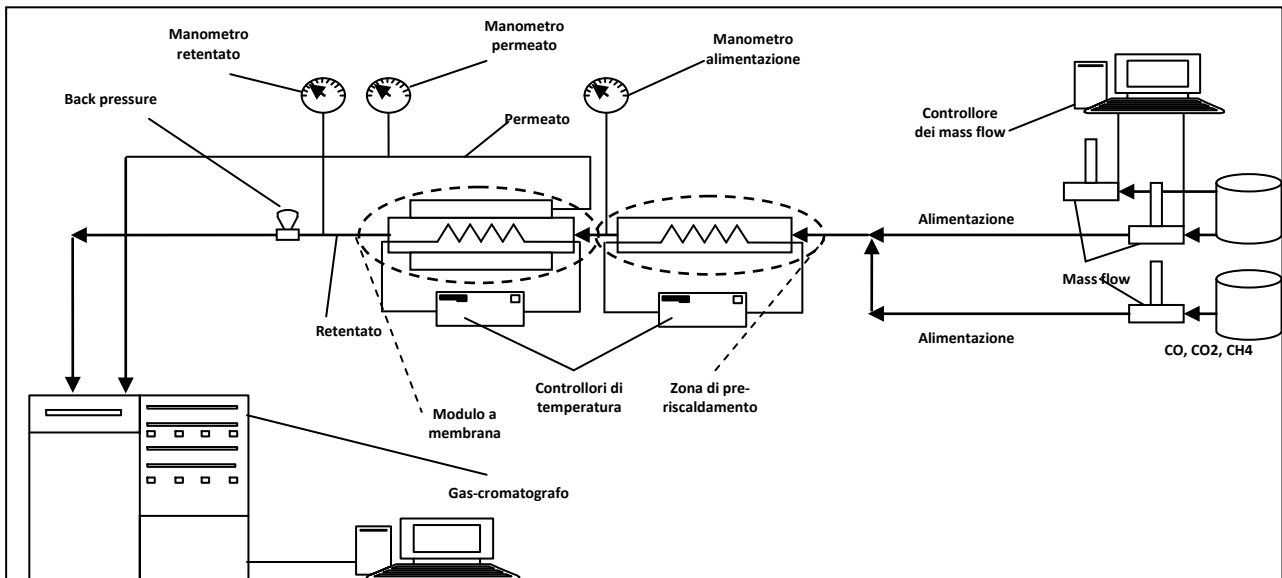


Figura 2. Schema del setup sperimentale relativo all'uso di moduli a membrana inorganica tubolare per test di permeazione a gas singoli o miscele

La parte principale dell'impianto sperimentale è costituita dal modulo a membrana. Esso è costituito da un modulo tubolare in acciaio inossidabile (lunghezza 280 mm, diametro interno 20 mm) capace di contenere membrane inorganiche tubolari di 1 cm di diametro esterno e lunghezza massima di 20 cm, di cui una delle parti finali delle stesse risulta chiusa. I parametri selettività ideale e fattore di separazione, precedentemente introdotti, sono parametri utili alla descrizione delle prestazioni del testing sperimentale da realizzarsi su membrane inorganiche.

Metodologia di preparazione di membrane polimeriche con filler inorganici

Sono state preparate le membrane a base di film polimerici densi isotropici, sviluppate a partire da miscele di un copolimero elastomerico con particolare affinità per la CO₂ e nanofiller inorganici (membrane TPO) in grado di influenzare il trasporto sia da un punto di vista termodinamico sia cinetico.

Le membrane polimeriche nanocomposite sono state preparate miscelando i diversi componenti in soluzione. Soluzioni uniformi e stabili sono state filmate su supporti di vetro, lasciando il solvente evaporare in condizioni di atmosfera controllata (20°C, 45%) come di seguito schematizzato (Figura 3).

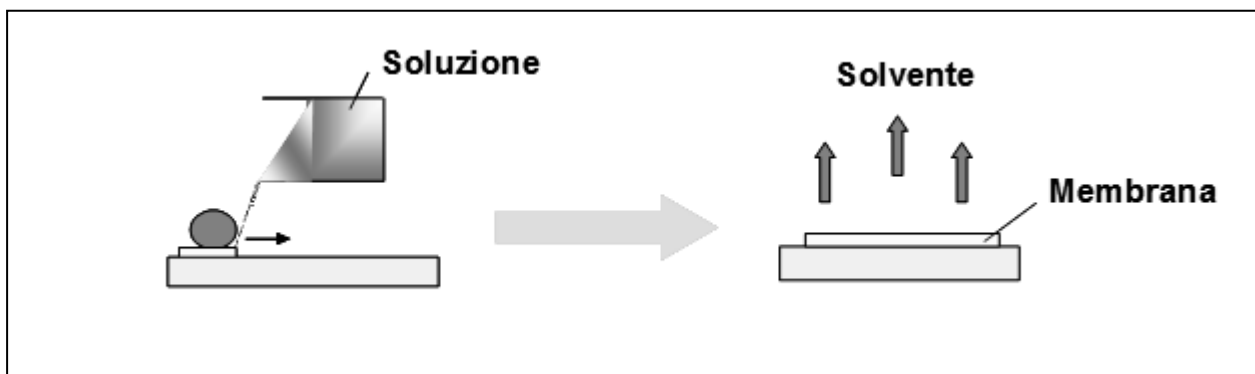


Figura 3. Filmatura della soluzione polimerica e formazione della membrana per evaporazione del solvente

In seguito ad allontanamento del solvente si è indotta precipitazione del polimero favorendo la formazione di membrane monolitiche dense in configurazione piana e con spessori di circa 70 micron. Al fine di rimuovere tracce di solvente e favorire un maggior compattamento delle catene polimeriche all'interno della matrice, diversi cicli di annealing termico sono stati effettuati sui diversi campioni di membrana (Figura 4).

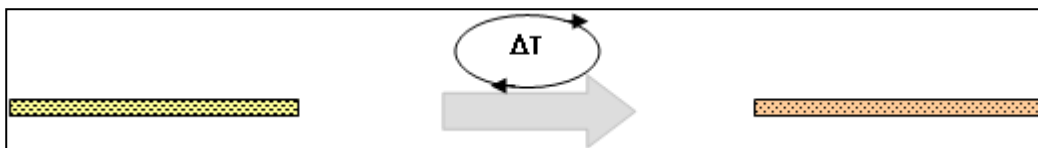


Figura 4. Cicli di annealing termico cui sono state sottoposte le membrane polimeriche prima dei test di permeazione

Analisi morfologico-strutturali sono state effettuate sulle diverse membrane mediante Microscopia a Scansione Elettronica (SEM), al fine di valutarne l'uniformità e l'integrità. La Figura 5 mostra un film denso compatto ed uniforme in cui nanoaggregati di filler sono uniformemente dispersi sull'intera area di superficie della membrana. Tutte le membrane appaiono integre e prive di difetti.

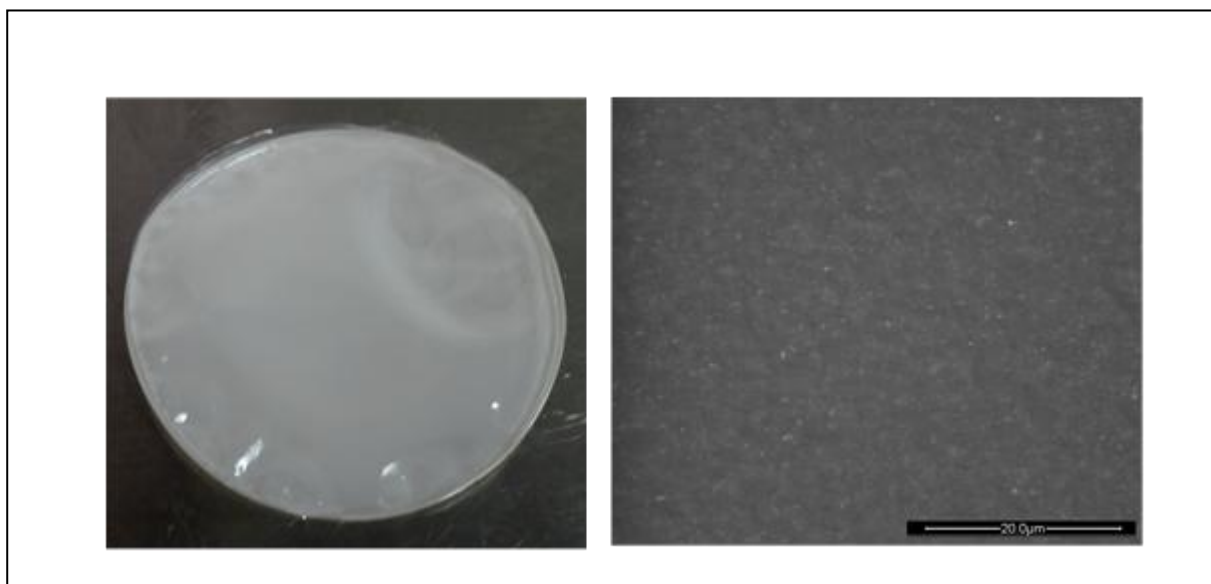


Figura 5. Campione di membrana polimerica nanocomposita. Immagine SEM della superficie ed ingrandimento a 5000X

Implementazione del metodo di preparazione e testing delle membrane polimeriche con filler inorganici

Il metodo di preparazione delle membrane polimeriche nanocomposite con filler inorganici (classe TPO) prevede la dispersione dei nanofiller nella soluzione polimerica fino all'ottenimento di una miscela colloidale stabile. Le miscele di interesse sono state poste, quindi, all'interno di una camera climatica pre-equilibrata a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{RH} \sim 50\%$. I campioni di membrane utilizzati sono di tipo denso, con diametro utile di circa 6 cm e spessori variabili tra 40 e 70 μm . Essi sono stati preparati per evaporazione controllata del solvente mediante dry casting process. Inoltre, tutti i campioni di membrane sono stati sottoposti ad una serie di cicli termici in tempi diversi e sotto vuoto al fine di rimuovere eventuali tracce di solvente. I campioni di membrane sono stati, quindi, trasferiti nella cella di acciaio AISI 316L, figura 1, disegnata per testare la capacità permeante ai gas delle varie membrane nanocomposite.

Test di permeazione su membrane polimeriche nanocomposite: risultati sperimentali

Le condizioni sperimentali utilizzate per l'esecuzione dei test di permeazione a gas puri e miscele sono nel seguito indicate:

1. $T = \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
2. ΔP transmembrana = 450 – 600 kPa;
3. Gas puri utilizzati = H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 ;
4. Miscele di gas utilizzate = CO_2/CH_4 in rapporto molare 30/70, 40/60, 50/50.

La scelta di utilizzare miscele binarie CO_2/CH_4 a varia concentrazione è una semplificazione di approccio a cui, in futuro, potrà far seguito il testing con miscele di biogas reali.

Come detto in precedenza, i parametri chiave per la caratterizzazione delle membrane e per valutarne le proprietà, sono la permeabilità e i fattori di separazione tanto in presenza di gas puri (selettività ideale α_{ij}) quanto di miscele (fattore di separazione SF) già introdotti e valutabili secondo le equazioni di seguito riportate:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad \text{eq.1}$$

$$SF = \frac{(\chi_{ip} / \chi_{ir})}{(\chi_{jr} / \chi_{jr})} \quad \text{eq.2}$$

dove con i si è indicata la CO_2 e con j si è indicato il CH_4 , χ_{ip} e χ_{ir} sono rispettivamente le frazioni molari dell'anidride carbonica lato permeato e retentato, mentre χ_{jr} e χ_{jr} sono le frazioni molari del metano lato permeato e retentato.

Nel seguito, vengono proposti i risultati più significativi riguardanti i test di permeazione a gas puri e miscele binarie CO_2/CH_4 a varie concentrazioni di alimentazione su campioni di membrane piane di tipo TPO (denominati TPO20).

Test con gas puri CO_2 e CH_4

In Figura 6 vengono mostrati i risultati di test di riproducibilità condotti sulla membrana TPO20.

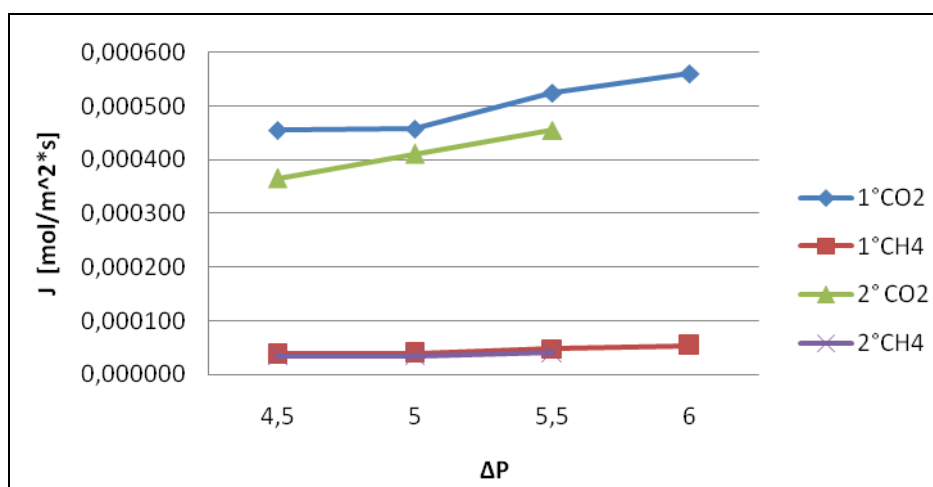


Figura 6. Flusso di permeato, J, attraverso la membrana in funzione della pressione trans-membrana a 20 °C in due diversi cicli di prove; campione di membrana TPO20

In particolare, sono riportati 2 cicli di prove condotte sul medesimo campione a distanza di 25 giorni le une dalle altre. Per quanto attiene alle misure di permeazione a CO₂ puro, si evidenzia un lieve decremento rispetto al primo set di prove, mentre sono praticamente convergenti i risultati dei due cicli di test effettuati sul metano.

Nelle successive Tabella 1a. e Tabella 1b. si riportano gli andamenti delle selettività ideali nei due diversi cicli di test di permeazione con gas puri.

Tabella 1a. Selettività ideale (CO₂/CH₄) in funzione della pressione trans-membrana per membrane TPO20 nel 1° ciclo di testing

ΔP [bar]	$\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
5,0	11
5,5	12
6,0	11

Tabella 1b. Selettività ideale (CO₂/CH₄) in funzione della pressione trans-membrana per membrane TPO20 nel 2° ciclo di testing

ΔP [bar]	$\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
4,5	13
5,0	12
5,5	11
6,0	10

Test con miscele binarie CO₂/CH₄

A valle delle prove condotte mediante l'uso di gas puri, è stato condotto il testing sperimentale su miscele binarie CO₂/CH₄, utilizzando i medesimi campioni di membrane di tipo TPO20.

In Figura 7 vengono riportati i risultati ottenuti in termini di fattore di separazione, calcolato mediante l'eq. (2) e a valle delle misure gas-cromatografiche atte a determinare le concentrazioni dei gas sia nella corrente di retentato sia nella corrente di permeato.

I risultati sono ripetibili e confermano fattori di separazione di poco inferiori a 30 per miscele contenenti il 30% di CO₂.

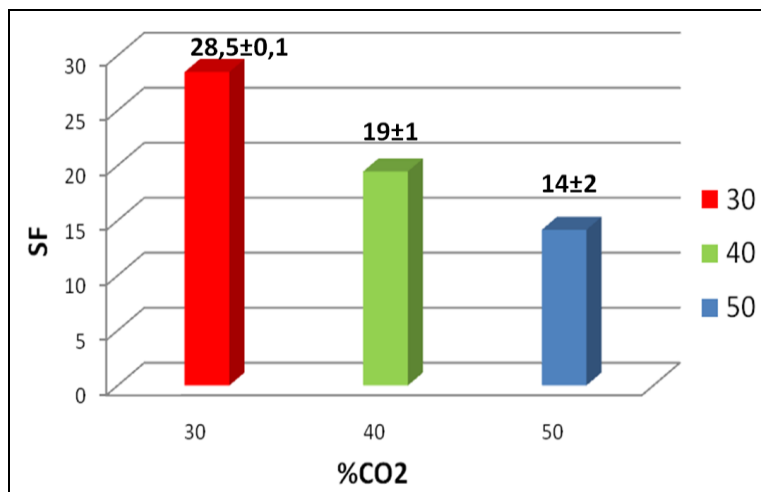


Figura 7. Fattore di separazione SF vs concentrazione di CO₂ per membrane polimeriche di tipo TPO20, nella prova con miscele di gas

Di particolare rilievo sono i risultati riportati nella successiva Figura 8, dove l'influenza dei cicli di pre-trattamento della membrana oggetto di indagine così come dei test sperimentali è mostrata e confermata dai differenti valori del fattore di separazione nell'unità di tempo. E' utile osservare che le membrane sottoposte a cicli di pretrattamento con un gas inerte quale azoto determinano nel tempo un valore costante del fattore di separazione (1^a e 3^a prova).

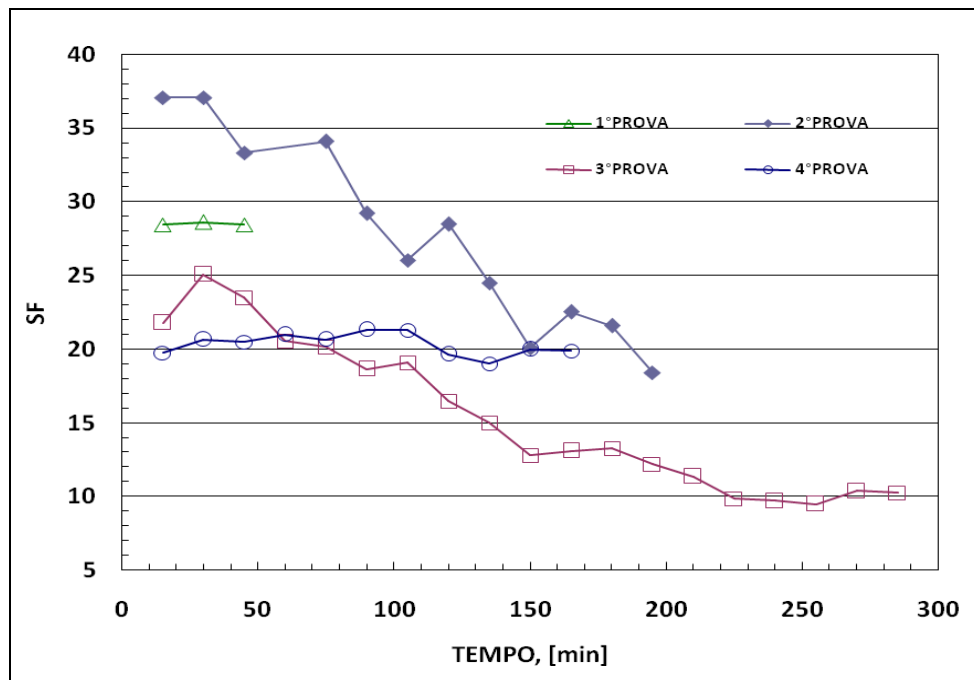


Figura 8. Fattore di separazione SF di CO₂/CH₄ per un campione di membrana TPO20 in funzione dei tempi di lavaggio o pretrattamento (di cui al dettaglio di Tabella 2)

In Tabella 2 si riportano, schematicamente, le modalità di conduzione dei test sperimentali per numero di prova, evidenziando i vari step operativi ed introducendo le condizioni di lavaggio o pre-trattamento.

Tabella 2. Condizioni di pre-trattamento e testing per la membrana TPO20

N° PROVA	DETTAGLIO PROVA
1	Membrana esposta a corrente di CO ₂ pura – lavata con N ₂ per 5min – esposta a miscela di CO ₂ /CH ₄ 30/70 Acquisizione: dopo 15 min
2	Membrana esposta a miscela CO ₂ /CH ₄ - 30/70 - 40/60 - 50/50 senza alcun lavaggio intermedio e successivamente esposta a miscela CO ₂ /CH ₄ 30/70 Acquisizione dati dopo 45 min di permeazione
3	Membrana lavata per 1 h con N ₂ e successivamente esposta a miscela CO ₂ /CH ₄ 30/70 Acquisizione dati dopo 30 min di permeazione
4	Membrana lavata per 4 h con N ₂ ed esposta a miscela CO ₂ /CH ₄ 30/70 Acquisizione dati dopo 30 min di permeazione.

Il testing sperimentale su membrane polimeriche nanocomposite con filler inorganici ha messo in luce come importante sia seguire un protocollo di pre-trattamento (definito con il termine “lavaggio della membrana “ mediante l’uso di un gas inerte) della membrana prima dell’esecuzione delle prove di interesse. La Figura 9 conferma quanto sopra enunciato, dimostrando che i valori di fattore di separazione per miscele binarie CO₂/CH₄ restano costanti quanto più rigoroso e prolungato (almeno 4 h di pretrattamento tra una prova sperimentale e quella successiva) è il pre-trattamento subito dal campione di membrana.

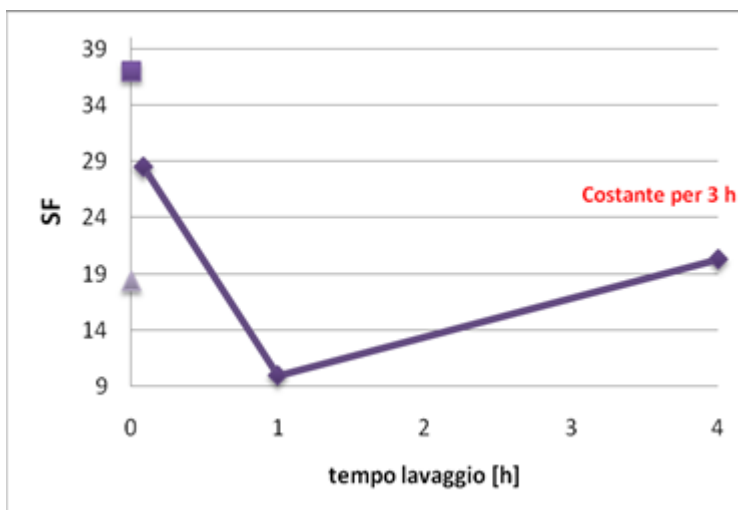


Figura 9. Fattore di separazione in funzione del tempo di pre-trattamento (lavaggio) della membrana

In Figura 10 sono riportati i risultati relativi ai flussi di permeazione di idrogeno e anidride carbonica alimentati come gas puri, facendo uso di un secondo campione di membrana TPO.

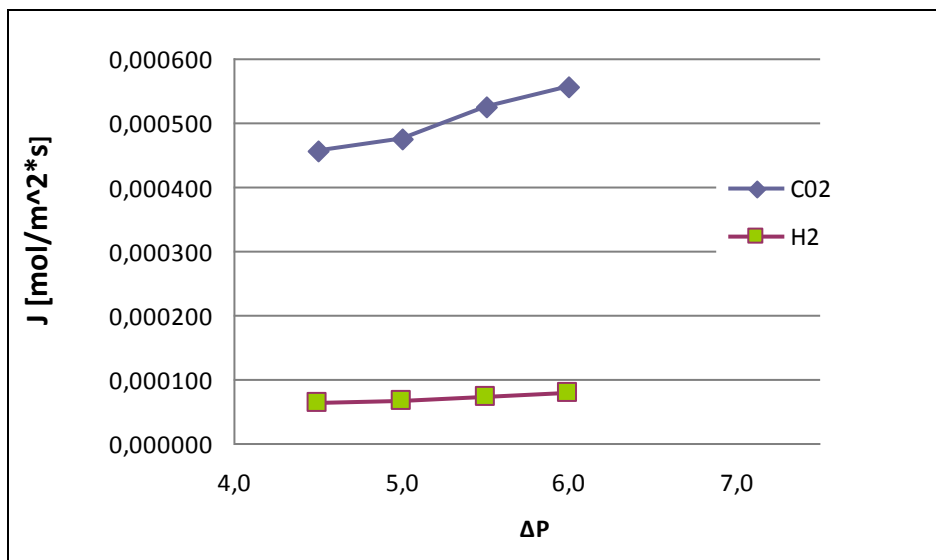


Figura 10. Flussi di idrogeno e anidride carbonica alimentati puri in funzione della pressione trans-membrana a 20 °C

Di conseguenza, le selettività ideali α_{CO_2/CH_2} che sono espresse in Tabella 3 mostrano che esse rimangono praticamente invariate all’aumentare della pressione transmembrana.

Tabella 3. Selettività ideale anidride carbonica/idrogeno al variare della pressione transmembrana e a temperatura ambiente

ΔP [bar]	α (CO ₂ /CH ₄)
4,5	7,4
5,0	7,2
5,5	7,2
6,0	7,1

Una ulteriore considerazione che può farsi, alla luce dei risultati sopra riportati è che prove ripetute di permeazione hanno evidenziato una buona stabilità delle membrane TPO, che quindi possono essere utilizzate per il successivo passaggio di scala.

Test di permeazione su membrane inorganiche modificate: risultati sperimentali.

Come detto sono state utilizzate membrane inorganiche modificate presso l'Unità ENEA di Brindisi. L'impianto sperimentale già schematizzato in Fig. 2 è stato adeguato alle esigenze sperimentali e sono state svolte le prove di permeazione ai gas puri per valutare l'efficacia della membrana così realizzata.

Adeguamento dell'Impianto sperimentale

L'impianto utile allo svolgimento di test sperimentali, prevede la presenza di:

- una zona relativa all'invio dei gas di interesse mediante mass-flow Book-Instruments,
- una zona in cui è alloggiato il modulo/reattore a membrana,
- una zona di elaborazione dei dati.

La membrana, alloggiata all'interno del modulo (Figura 11), è costituita da un layer di silica (caratterizzato da un diametro dei pori medio di ~35 nm) supportato su α -Al₂O₃ (avente un diametro dei pori medio di ~200 nm) e presenta una lunghezza totale di 12,6 cm, una lunghezza attiva di 10 cm, un diametro interno di 0,7 cm ed uno esterno di 1,0 cm. La membrana è aperta da ambo i lati e le estremità sono vetrificate per una lunghezza pari a 1,3 cm, le quali favoriscono l'alloggiamento della stessa all'interno del modulo.

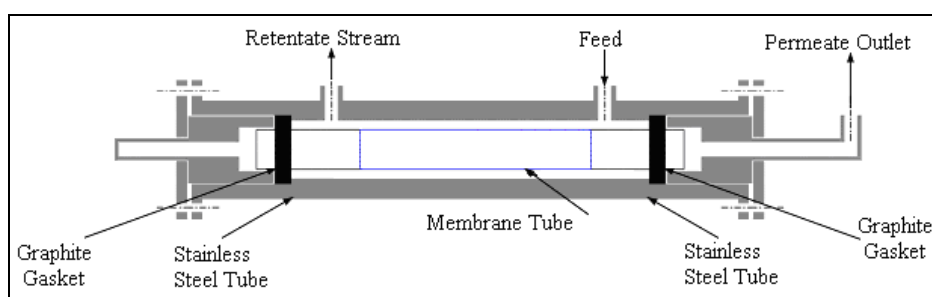


Figura 11. Schema del modulo a membrana ceramica

Nel seguito, si riportano le condizioni operative utilizzate e la definizione di selettività ideale utile alla descrizione delle prestazioni del modulo a membrana.

Condizioni operative:

- Temperatura T = 25, 100, 200 °C;
- Pressione lato permeato = 1,0 bar (abs)
- Pressione lato pretentato = 1,1 bar (abs)
- Nessun uso di sweep gas.

Selettività ideale ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) = Permeanza CO_2 / Permeanza CH_4 (rif. Eq.1)

Test di permeazione

La membrana composita ceramica (ossia con layer in silica e supporto in allumina) è stata caratterizzata alla permeazione di gas puri quali: CO_2 e CH_4 a diverse temperature e mantenendo la zona di permeato a pressione atmosferica.

La membrana, probabilmente, non garantirà buone prestazioni in termini di separazione a causa della notevole differenza tra i diametri cinetici dei gas di interesse CO_2 (3,3 Å) e CH_4 (3,8 Å) e il diametro nominale del poro.

Durante lo svolgimento delle prove sperimentali non si è riusciti a realizzare una differenza di pressione tra lato retentato e quello permeato maggiore di 0.1 bar.

In tabella 4 si riportano le selettività ideali ottenute a diverse temperature.

Tabella 4. Selettività ideale ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) vs temperatura; condizioni operative: pressione retentato = 1,1 bar e pressione permeato = 1,0 bar

Temperatura [°C]	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ [-]
25	1,23
100	1,25
200	1,26

Come confermano i risultati, la membrana composita ceramica non realizza alcuna separazione in tutto l'intervallo di temperatura considerato. Pertanto, una successiva ulteriore deposizione, con una maggiore copertura dei pori della membrana, potrebbe favorire la separazione CO_2/CH_4 .

Conclusioni

L'attività sperimentale sin qui svolta ha mostrato la fattibilità della purificazione del biogas con membrane polimeriche nanocomposite prodotte ad hoc. Le selettività, i fattori di separazione e la stabilità si sono rivelate soddisfacenti. Presumibilmente una ulteriore attività di ottimizzazione finalizzata ad individuare la composizione ottimale di filler può rendersi necessaria in vista di uno scale-up, necessario per verificare la fattibilità su scala pilota del processo.

In quest'ottica lo scale-up deve prevedere una modifica della configurazione della membrana, al fine di ottimizzare anche il rapporto superficie utile/volume di ingombro.

In merito all'utilizzo di membrane inorganiche modificate, è necessario ottimizzare il procedimento di deposizione sulla membrana ceramica al fine di migliorarne le prestazioni complessive.