



Ricerca di Sistema elettrico

Test sperimentali con membrane polimeriche per la purificazione del biogas da CO₂ e H₂S

Antonio Molino, Francesco Nanna, Pierpaolo Iovane

TEST SPERIMENTALI CON MEMBRANE POLIMERICHE PER LA PURIFICAZIONE DEL BIOGAS DA CO₂ E H₂S

Antonio Molino, Francesco Nanna, Pierpaolo Iovane (ENEA UTTRI)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 PREMESSA	7
2.2 MATERIALI E METODI	7
2.3 DESCRIZIONE DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....	10
2.4 EFFETTO DELLA SELETTIVITÀ IN H ₂ S, H ₂ ED N ₂	14
3 CONCLUSIONI.....	17
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	18
ALLEGATO I: TECNOLOGIE DI DESOLFORAZIONE DEL BIOGAS	20
ALLEGATO II: MEMBRANE POLIMERICHE UTILIZZABILI PER LA SEPARAZIONE CO ₂ /CH ₄	22

Sommario

Scopo del presente documento è quello di illustrare i risultati sperimentali ottenuti dall'impianto di upgrading del biogas mediante tecnologia a membrane, attualmente installato presso il Centro Ricerche ENEA della Trisaia valutando in particolare l'efficienza di tale tecnologia in presenza di inquinanti tipici di un biogas proveniente da digestori anaerobici alimentati da scarti animali, reflui zootecnici e FORSU.

Nello specifico, in continuazione al lavoro dello scorso anno, riguardante test sperimentali con miscele binarie CH_4/CO_2 nel range di composizione tipica, sono state svolte prove atte a valutare le prestazioni della membrana in caso di presenza di H_2S .

La membrana utilizzata è la stessa impiegata nei test precedenti avente una configurazione del tipo Hollow fiber in polimero PEEK (polietereterchetone) e shelf life a targa di circa 3 anni in condizioni ordinarie.

La finalità ultima della presente annualità dell'accordo di programma con il Ministero dello Sviluppo Economico è stata la valutazione dell'effetto degli inquinanti presenti nel biogas su moduli a membrane in grado di massimizzare sia il recupero che la purezza in metano.

I dati sperimentali, ottenuti nella sperimentazione della presente annualità, sono in linea tra loro e le regressioni non portano sostanziali variazioni in termini di equazioni rispetto a quanto ottenuto nelle precedenti sperimentazioni, ottenendo così un'elevata riproducibilità dei risultati e comunque in linea con l'andamento teorico.

1 Introduzione

Il tema della produzione e uso di biometano sebbene sia relativamente recente ha conosciuto un forte impulso negli ultimi anni. In Europa il mercato di riferimento per la produzione di biometano dal comparto agricolo è quello tedesco dove i primi impianti sono stati avviati già nel 2007 e hanno in via prevalente lo scopo di produrre biometano per immissione in rete. Anche altri paesi come Austria, Svizzera, Svezia e Olanda hanno sviluppato il settore con l'avviamento di numerosi impianti [1].

Il biometano è un gas che contiene principalmente metano (CH_4) ed è prodotto da una fonte rinnovabile come il biogas a seguito di processo di upgrading associato ad un trattamento di purificazione. Il biogas è infatti una miscela di gas costituita principalmente da CH_4 e anidride carbonica (CO_2) prodotti durante il processo di digestione anaerobica di diversi substrati organici. Oltre ai due componenti principali, il biogas presenta diverse impurità in tracce che devono essere rimosse al fine di non incorrere in inconvenienti nel successivo utilizzo del biometano [2-6]. A titolo semplificato si riporta in tabella 1 le principali impurità che possono essere presenti nel biogas:

Tabella 1 – Impurità del biogas e le rispettive conseguenze

Impurità	Possibile inconveniente
Particolato/Polvere	➤ Intasamento a causa di depositi nei compressori, serbatoio di stoccaggio gas
H₂S	➤ Corrosione in compressori, serbatoio di stoccaggio gas e motori; ➤ Tossicità per inalazione; ➤ Possibile formazione di SO₂ e SO₃ dovuta a combustione che sono più tossici del H₂S e causa corrosione per formazione di gas acidi per reazione con acqua.
CO₂	➤ Abbassa il potere calorifico del gas
Silossani	➤ Formazione di SiO ₂ e quarzo microcristallino a causa di combustione; deposizione a candele, abrasione della superficie delle valvole e teste cilindri.
Idrocarburi	➤ Corrosione nei motori dovuta a combustione.
NH₃	➤ Corrosione se sciolta in acqua.
H₂O	➤ Corrosione in compressori, serbatoio di stoccaggio gas e motori a causa della formazione di gas acidi per reazione con H ₂ S, NH ₃ e CO ₂ ; ➤ Accumulo di acqua nei tubi; ➤ Condensazione e/o congelamento a causa dell'alta pressione.
O₂/Aria	➤ Possibilità di formare miscele esplosive per alte concentrazione di O ₂ nel biogas.
Cloruri	➤ Corrosione nei motori a combustione.
Fluoruri	➤ Corrosione nei motori a combustione.

Sebbene la CO₂ sia un contaminante principale nel biogas in quanto la sua rimozione è utile ad aggiustare i valori di potere calorifico e densità relativa in base alle specifiche dell'indice di Wobbe [7], è stato dimostrato che la rimozione del H₂S può essere di importanza cruciale per la fattibilità tecnologica ed economica della catena di upgrading del gas. Naturalmente, essendo la concentrazione di tali composti chimici dipendente da molteplici fattori tra cui la matrice organica processata e le condizioni di processo [7], si trovano in letteratura diverse tecniche di upgrading con la finalità di produrre biometano per utilizzo come combustibile per autotrazione o da iniettare nella rete del gas naturale.

Anche se alcune di queste tecnologie sono già disponibili in commercio, dimostrando di essere tecnicamente ed economicamente fattibili, si stanno studiando modi per ottimizzare e sviluppare ulteriormente tali tecniche in funzione dell'utilizzazione finale del gas, i tipi e la continuità di substrati utilizzati così come le condizioni al contorno presso l'impianto.

Nell'ambito della rimozione dello zolfo sono state applicate tecnologie sia durante la digestione (in situ) sia dopo la digestione ed i relativi vantaggi e svantaggi sono indicati nell'Allegato 1.

Lo sviluppo tecnico della maggior parte dei metodi di purificazione del biogas al giorno d'oggi è in genere sufficiente a soddisfare tutte le esigenze di un potenziale gestore dell'impianto di CH_4 sia se utilizzato per autotrazione che come combustibile. Si tratta solo di trovare un impianto che fornisca l'operazione più economica per la produzione di biometano.

Un impianto dimostrativo che utilizza un sistema di upgrading di biogas mediante membrane è stato installato presso Bruck/Lietha nella zona sud dell'Austria [8]. Le membrane utilizzate per la separazione sono a fibra cava (hollow fiber) e lavorano ad una pressione differenziale di circa 8-9 bar. Il processo effettuato in due stadi permette di ottenere biometano con concentrazioni di CH_4 del 98% che viene immesso nella rete di gas locale. Tale tecnologia è in grado di rimuovere piccole concentrazioni di H_2S , ma per rimuovere la maggior parte di H_2S è stato impiegato un pretrattamento prima della separazione con la membrana anche per salvaguardare la stessa.

In tale ambito si è deciso di utilizzare una membrana polimerica PEEK HOLLOW FIBER per verificare l'efficacia di separazione di CH_4 da CO_2 in presenza di un inquinante come H_2S .

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Premessa

Diversi studi di letteratura mostrano l'applicabilità industriale dei processi a membrane polimeriche¹ per la separazione della anidride carbonica dal biogas al fine di ottenere biometano alimentabile in rete anche in presenza di H₂S [9- 26] con o senza pretrattamento.

Allo stato attuale le membrane polimeriche mostrano un buon livello di competitività con le tecnologie convenzionali per la separazione di CO₂ e H₂S da biogas sia per ciò che riguarda le performance, sia per quanto riguarda la semplicità del processo che, tra l'altro, non richiede alcun costo per la rigenerazione dei solventi o di un loro smaltimento, come avviene nel caso di assorbimento fisico con acqua o chimico con ammine.

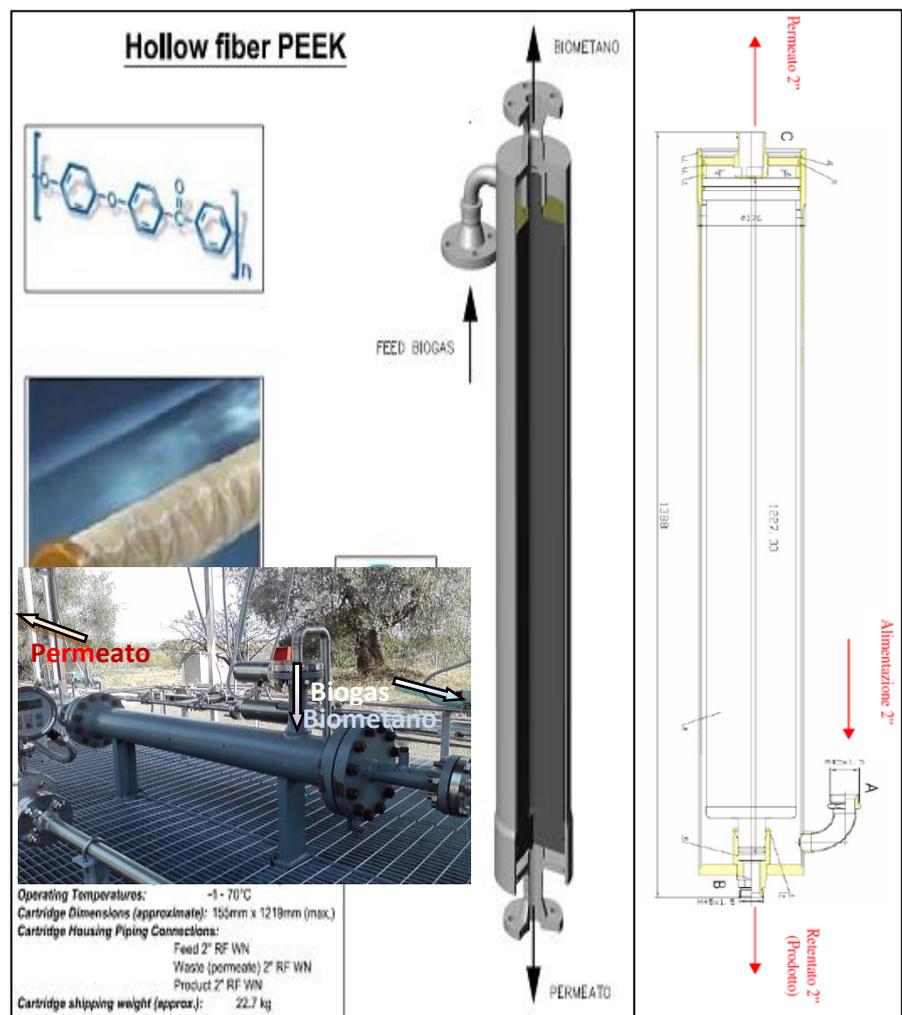
2.2 Materiali e metodi

L'impianto di upgrading del biogas e le altre attrezzature utilizzate sono situate nel CR ENEA Trisaia e descritte in maniera dettagliata nei lavori pubblicati nell'ambito dell'accordo di programma con il Ministero dell'Sviluppo Economico nelle precedenti annualità[27].

L'impianto consta di:

- **Modulo di membrane polimeriche PEEK** inserito all'interno di un cartridge di contenimento dimensionato per lavorare in condizioni di pressioni molto spinte, infatti il feed d'alimentazione può arrivare anche a 48bar, con una pressione differenziale con il permeato fino a 41barg e con range di temperatura che possono arrivare fino ai 70°C riuscendo a coprire i regimi operativi degli impianti a biogas.

Di seguito si riporta il layout della modulo a membrane comprensivo del cartridge di contenimento esterno con i relativi ingombri e le connessioni da e verso l'esterno del modulo, come mostrato in figura 1:



u
ra 1. Vista del cartridge di contenimento del modulo polimerico

¹ Allegato II: Membrane polimeriche utilizzabili per la separazione CO₂/CH₄

Dalla figura 1 è possibile notare che, una delle peculiarità legate all'utilizzo delle membrane polimeriche risiede nella compattezza del modulo, infatti le dimensioni del cartridge, 155X1210mm sono molto contenuto ed il modulo è idoneo a trattare portate di biogas anche prossime a 400kg/h.

- Sistema di campionamento gas sulle linee dell'impianto caratterizzato da N°2 pannelli costituiti da un sistema di riduzione della pressione, rispetto a quella di esercizio, ed un sistema di prelievo costituito da un campionatore in acciaio al fine di effettuare il prelievo del campione on-line, mentre l'analisi della stessa avverrà off-line nei laboratori ENEA.

Al momento del campionamento attraverso una valvola a 3vie posta in prossimità del dispositivo stesso, si blocca l'alimentazione proveniente dalle linee di prelievo e l'uscita dal campionatore e, a seguito della chiusura di 2 valvole di intercettazioni poste a monte ed a valle del campionatore si porta la miscela all'analisi off-line.

La figura 2 mostra il sampling di campionamento così com'è stato realizzato. La scelta del doppio sampling anziché triplo, per tutti i punti di prelievo è dovuto essenzialmente al fatto che la corrente di alimentazione è a composizione fissata, pertanto campionata solo all'inizio di ciascun test sperimentale. Un sistema di valvole a 4 vie su di uno dei due sampling consente in maniera selettiva di escludere una alimentazione:

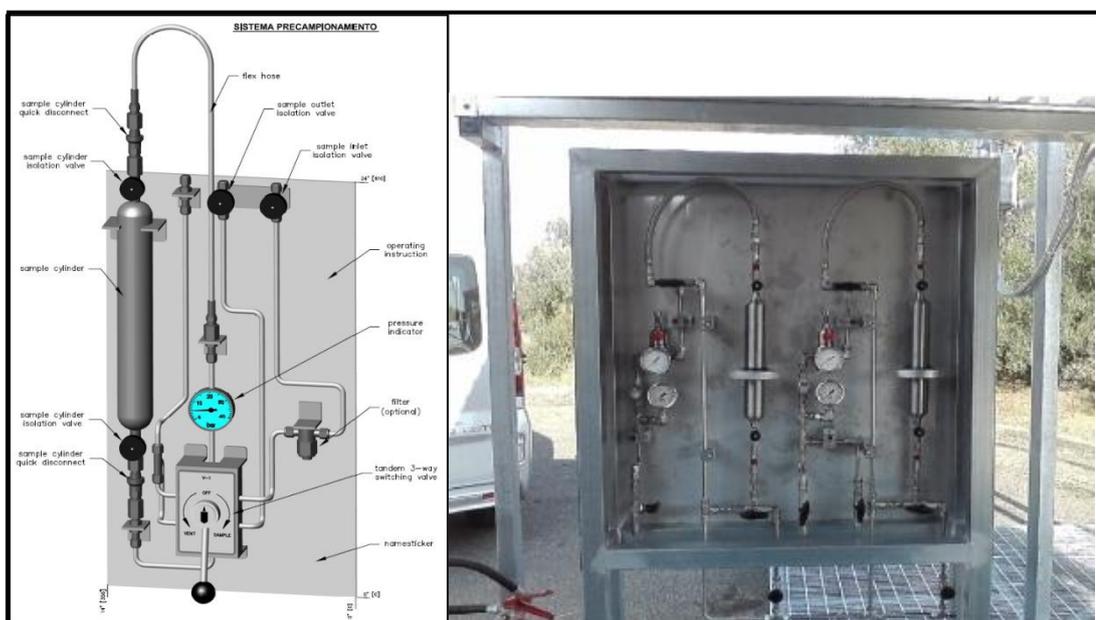


Figura 2. Rendering di dettaglio e rilievo fotografico del sampling di campionamento

- Linea Torcia/Camino costituita da un Terminale di Torcia realizzato da un bruciatore a gas a fiamma diffusiva, progettata e realizzata per la combustione di biogas provenienti da processi di gassificazione, la logica di funzionamento prevista richiede la presenza di una fiamma pilota solo nella fase di accensione e stabilizzazione della fiamma del bruciatore principale, che può auto sostenersi in presenza di flusso continuo di biogas.
- Sistema DCS di comando e controllo comprensivo di valvole, misuratori, indicatori e controllori di pressione e portata dei collegamenti verso elettrico e di segnali da e verso il DCS, alloggiato in un armadio posto all'interno della sala controllo, gestisce i seguenti segnali in input ed output:
 - Regolazione, controllo e registrazione delle pressioni alle valvole;
 - Regolazione e registrazione delle portate alle 3 linee d'impianto, ottenute attraverso 2 letture dirette mediante Vortex in linea e l'altra gestita indirettamente dal DCS per differenza;
 - Gestione allarme e blocco alimentazione ottenuto mediante naso di rilevazione LEL e segnale IN/OUT gestito da centralina.

- Micro GC Agilent 3000 A, gas-cromatografo di processo che permette di avere un'analisi di precisione dei principali gas come H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2S in un tempo pari a 2-3 minuti. Lo strumento è equipaggiato con due colonne operanti in parallelo (Molsieve 5A e Poraplot) ed è dotato di rivelatore a conducibilità termica (TCD); il gas di trasporto usato è l'argon

Di seguito, in Fig.3, si riporta la vista dell'impianto as built per l'upgrading del biogas:



Figura 3. Impianto di upgrading del biogas

Dalla figura 3 è possibile notare l'estrema compattezza dell'impianto di upgrading nella sua interezza. Vi è però da precisare che i risultati sperimentali ottenuti nelle precedenti annualità mostrano che, al fine di massimizzare i recuperi in metano, fermo restando il target di purezza fissato dalla qualità del gas per l'immissione in rete, a tale configurazione sarebbe necessario aggiungere un ulteriore modulo polimerico, sebbene tale complicazione non comporta alcun incremento di ingombro in pianta.

2.3 Descrizione dell'attività sperimentale

La metodica utilizzata prevede la valutazione delle variabili che influenzano il processo di separazione mediante membrane polimeriche sia in termini di simulazioni numeriche che di dati sperimentali.

La figura 4 mostra uno schema semplificato di impianto a membrane per la separazione del biogas; l'alimentazione costituita dal gas in uscita dal processo fermentativo viene preventivamente compresso e successivamente inviato alla membrana; il retentato ricco in CH₄ ad elevata pressione (prossima a quella in ingresso del biogas) potrà essere utilizzata per la sua immissione in rete, mentre il permeato, ricco in CO₂, contenente ancora percentuali non trascurabili in CH₄, rappresenta l'off gas di processo, parametro senz'altro di interesse per una sua valorizzazione ai fini della produzione di energia elettrica e/o calore:

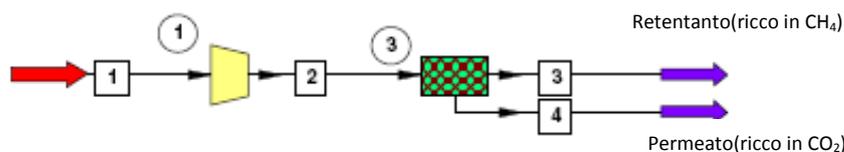


Figura 4. Configurazione stadio singolo

Tale configurazione, se da un lato presenta notevole semplificazione impiantistica, dall'altro lascia passare il permeato che ha un contenuto di metano non trascurabile (anche fino al 20-30%) nelle condizioni operative più spinte, a seconda della tipologia di membrana, dell'area attiva e delle condizioni operative. Come indicato in precedenza il modulo polimerico testato è di tipo PEEK realizzato dalla Porogen corporation, con un'area superficiale pari a circa 200m², le cui caratteristiche del polimero sono ampiamente descritte in letteratura [15-27].

Il presente lavoro è mirato a valutare le prestazioni di moduli a membrane polimeriche PEEK nell'ottenimento di biometano a partire da biogas contenente inquinanti come H₂S.

Trattasi di una continuazione del lavoro dello scorso anno in cui i test sperimentali condotti con biogas simulato costituito da una miscela binaria di solo CH₄ e CO₂ avevano mostrato una buona riproducibilità dei dati sperimentali associata ad un'ottima rispondenza con le simulazioni numeriche.

Al fine di estendere la verifica sperimentale in altre condizioni sono stati svolti ulteriori test di permeabilità utilizzando un biogas simulato ma con una composizione chimica più complessa che prevedeva una percentuale di H₂S solitamente presente in percentuali variabili fino al max del 0,2%.

La sperimentazione è stata condotta fissando la portata di alimentazione e variando la pressione in ingresso al modulo oppure valutando l'effetto della pressione ad una prefissata portata in alimentazione.

I risultati ottenuti sono espressi in termini di:

- ✓ Recupero, definito come:

$$Recupero\% = \frac{Q^{ret} * y_{CH_4}^{ret}}{Q^o * y_{CH_4}^o} * 100 \quad (1)$$

dove Q^o rappresenta la portata volumetrica alimentata al modulo polimerico, Q^{ret} è la portata volumetrica di retentato (a più alta concentrazione in CH₄) in uscita dal modulo, y^o_{CH₄} la frazione volumetrica di CH₄ nel feed d'alimentazione e y^{ret}_{CH₄} la frazione volumetrica di metano contenuta nel retentato;

- ✓ Purezza, definita come il contenuto volumetrico di CH₄ nella corrente di retentato cioè y^{ret}_{CH₄} presente nell'equazione (1).

È stata inoltre valutata la selettività dell'idrogeno e dell'azoto, rispettivamente nello stream di retentato e permeato, definite come:

$$\varphi_{H_2\text{RETENTATO}} = \frac{\text{Portata massica}_{H_2}^{\text{retentato}}}{\text{Portata massica}_{H_2}^{\text{retentato}} + \text{Portata massica}_{H_2}^{\text{permeato}}} \quad (2)$$

$$\varphi_{N_2\text{PERMEATO}} = \frac{\text{Portata massica}_{N_2}^{\text{permeato}}}{\text{Portata massica}_{N_2}^{\text{retentato}} + \text{Portata massica}_{N_2}^{\text{permeato}}} \quad (3)$$

I test sperimentali di upgrading del biogas sono stati condotti alimentando al processo una miscela di gas tecnici provenienti da pacchi bombole e facendo variare pressione di alimentazione, portata di alimentazione e pressione al permeato al fine di riuscire ad interpretare come tali parametri influiscono sulla purezza e recupero in metano. A corredo sarà fatta una analisi comparativa con simulatori di processo ad hoc per il modulo a membrana oggetto della sperimentazione.

Si riporta di seguito la composizione volumetrica oggetto di sperimentazione:

Tabella 3. Composizione volumetrica miscele di gas tecnici alimentati al processo

Composti chimici	Composizione %Vol.
Metano, CH₄	53,5
Anidride Carbonica, CO₂	40,2
Idrogeno solforato, H₂S	0,2
Idrogeno, H₂	3,0
Azoto, N₂	3,1

A titolo di esempio nella figura 5 viene mostrato lo schema di principio adottato per la sperimentazione con lo screen del DCS di cui è dotato l'impianto:

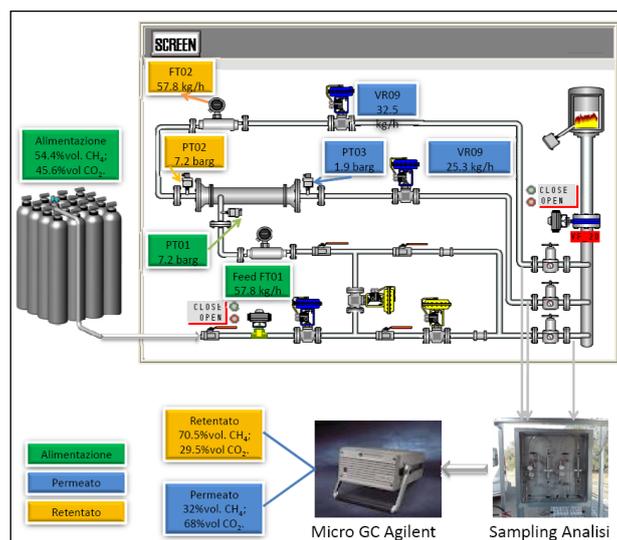


Figura 5. Esempio di schema di principio adottato per le prove sperimentali

Fissate le condizioni operativi, i risultati ottenuti sono mostrati nella tabella 4:

Tabella 4. Risultati sperimentali per le diverse condizioni di processo.

			H2S_1A	H2S_1A1	H2S 2	H2S 2A1	H2S 3	H2S 3A1
FT_01	Portata tot	Kg/h	37,5	25,5	37,8	41,00	33	35.7
PT_01	P In	bar	5,7	4	3,9	7,80	4,8	4
FT_02	Portata CH ₄	Kg/h	15,5	9,2	18,1	12,40	14	16
PT_02	P CH ₄ Out	bar	5,7	4	3,9	7,80	4,5	4
PT_03	P CO ₂ out	bar	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0.2
Portata CO ₂ (tot-CH ₄)		Kg/h	22	16,3	19,7	28,6	19	19.7
Pin-Pperm		bar	5.3	3,8	3,7	7,6	4,6	3,8

I test sperimentali sono stati condotti variando la portata di alimentazione nel range 25-41 kg/h, mentre la pressione è stata variata tra 4-8barg. Per ciascuna prova la linea retentato è stata mantenuta costantemente aperta al fine di ottenere le minime perdite di carico lato biometano, mentre per valutare come il ΔP tra alimentazione e permeato potesse influire sui parametri caratteristici di processo si è fatta variare la pressione lato permeato.

Al fine di valutare le performance di processo, per ciascuna prova sono state determinate le composizioni in fase gas e di conseguenza si è valutata la purezza in metano ottenuta nello stream di retentato ed il relativo recupero, come mostrato in tabella 5:

Tabella 5 Purezza e recupero sperimentali per i test sperimentali effettuati

	Bianco	H2S_1A1	H2S_2	H2S_3A1	H2S_3	H2S_1A	H2S_2A1
Pin-Pperm(bar)	0	3,8	3,7	3,8	4,6	5,3	7,6
Purezza (% vol)	53	67	65	66	67	71	80
Recupero (% vol)	-	57	58	56	54	66	61

La tabella 5 mostra che per le prove con le più elevate pressioni in alimentazioni si sono ottenute purezze in metano più alte fino ad arrivare all'80%vol., sebbene a tali test corrispondono gradi di recupero nel range 60-66%. Risultati di simulazioni numeriche condotte dalla stessa Porogen Corporation nelle condizioni di analisi hanno portato ai seguenti risultati

:

Tabella 6. Dati sperimentali delle prove effettuate

		DATI SPERIMENTALI					
		H2S_1A	H2S_1A1	H2S 2	H2S 2A1	H2S 3	H2S 3A1
retentate	CO ₂	23,63	24,08	29,95	15,11	27,91	28,59
	H ₂	1,41	1,46	1,92	0,65	1,67	1,88
	N ₂	3,53	3,49	3,52	4,42	3,6	3,73
	CH ₄	71,43	70,97	64,6	79,67	66,65	65,66
	H ₂ S	0,01	0	0	0,16	0,157	0,14
permeate	CO ₂	63,96	64,44	64,41	62,88	60,76	63,74
	H ₂	5,31	5,4	5,2	5,82	4,76	5,71
	N ₂	2.1	2.07	2.27	2.4	2.5	2.41
	CH ₄	28.63	28.09	28.11	28.71	31.79	28.04
	H ₂ S	0.01	0	0	0.21	0.191	0.11

Tabella 7. Dati teorici da modello matematico

		DATI TEORICI					
		H2S_1A	H2S_1A1	H2S 2	H2S 2A1	H2S 3	H2S 3A1
retentate	CO ₂	19,2	17,4	22,6	10,71	18,8	20,98
	H ₂	1,33	1,21	1,6	0,7	1,31	1,48
	N ₂	3,67	3,62	3,58	3,77	3,65	3,6
	CH ₄	75,73	77,64	72,05	84,69	76,09	73,78
	H ₂ S	0,154	0,143	0,16	0,12	0,15	0,16
permeate	CO ₂	64,16	61,35	64,29	62,08	63,38	64,59
	H ₂	4,9	4,66	4,92	4,71	4,84	4,86
	N ₂	2,46	2,62	2,44	2,6	2,5	2,49
	CH ₄	28,22	31,12	28,09	30,34	29,03	28,81
	H ₂ S	0,252	0,252	0,25	0,26	0,25	0,251

La comparazione tra i dati di simulazione numerica condotti dalla Porogen e quelli sperimentali mostrano una discreta comparabilità, tranne che per l'acido solfidrico per il quale discrepanze appaiono maggiormente evidenti. Ulteriori approfondimenti al variare della concentrazione in H₂S si rendono pertanto necessari al fine di una migliore validazione modellistica, anche attraverso test di permeazioni che coinvolgono la sola specie solfidrica.

2.4 Effetto della Selettività in H₂S, H₂ ed N₂

Di seguito si riportano i risultati sperimentali con miscele di biogas simulato contenente H₂S evidenziando sia i trend relativi ai parametri di purezza e recupero in metano, ma anche la selettività dell'acido solfidrico nella corrente di retentato:

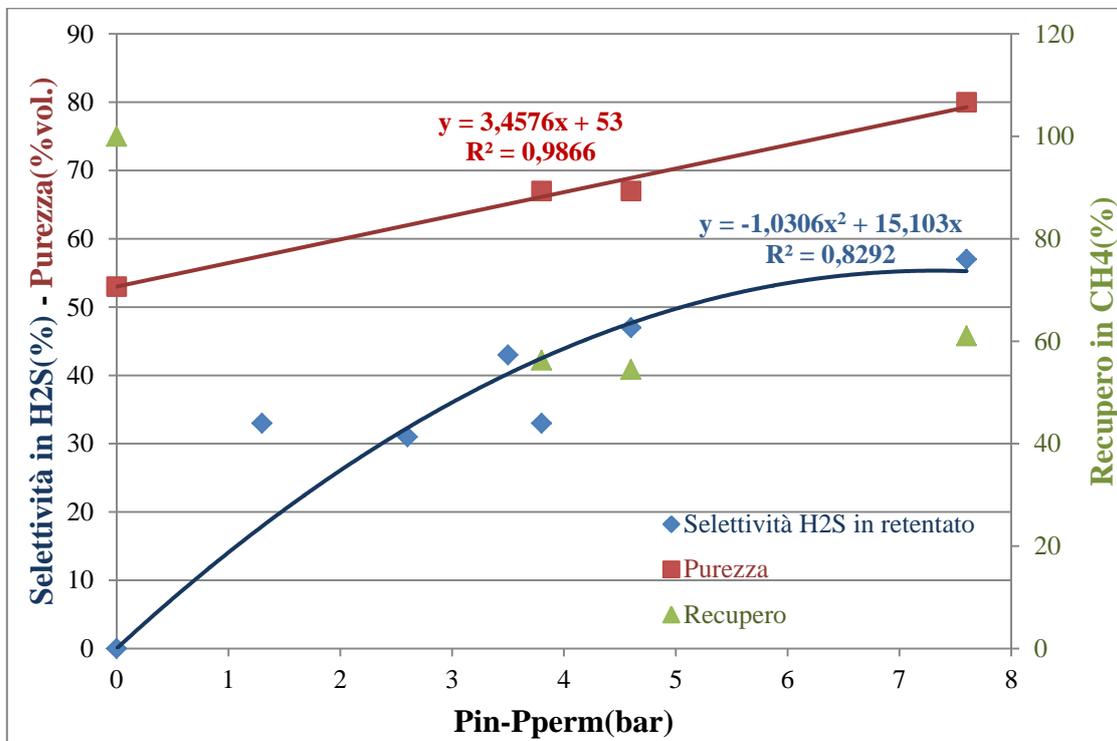


Figura 6. Recupero e purezza in CH₄ e Selettività di H₂S nello stream retentato

I risultati di figura 6 mostrano che, partendo da biogas con composizione in CH₄ pari al 53%vol. si ottengono selettività verso la corrente di retentato via via superiori all'incrementare della forza spingente tra il feed ed il permeato, e questo a denotare che, per quanto riguarda l'ottimizzazione verso l'H₂S, sarebbe opportuno operare a basse pressioni di esercizio. Nonostante ciò si evince anche che per differenze di pressioni paria circa 8bar si arriva ad un plateau a selettività di circa in 50%.

La concentrazione di H₂S nel permeato varia da un minimo di 0,01%vol. ad un max 0,16%vol, mentre relativamente alla corrente di retentato va da un minimo di 0,05%vol. ad un max 0,22%vol

È stata inoltre effettuata una valutazione della selettività dell'H₂ nella corrente di retentato, in quanto è positivo non disperdere sostanze che possono ancora contribuire al potere calorifico della miscela, viceversa una valutazione della selettività dell'N₂ sulla corrente di permeato è utile in quanto il target richiesto è quello di massimizzare il suo contributo in tale miscela.

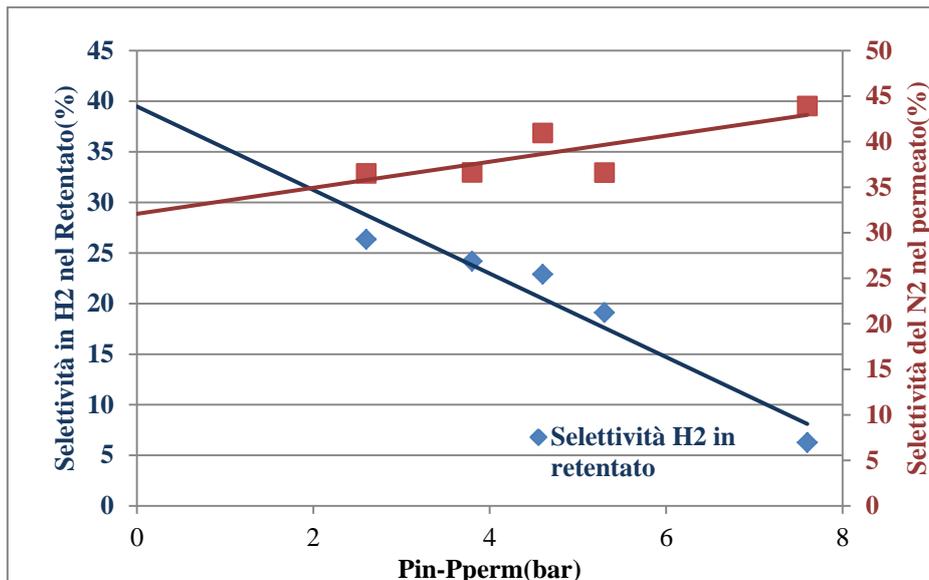


Figura 7. Selettività H₂ nel retentato e N₂ nel permeato

Il grafico di figura 7 mostra che l'andamento della selettività dell'idrogeno nel retentato decresce all'aumentare della differenza di pressione tra l'alimentazione ed il permeato e questo è un effetto negativo in quanto, incrementando il DP di lavoro, l'idrogeno si inizia a ripartire in maniera maggiormente favorevole verso lo stream di off gas; nell'ottica però di voler ottenere una corrente di offgas da valorizzare ai fini energetici ad esempio per una combustione in MCI al fine di produrre energia elettrica, questo è un fattore senz'altro da tenere in considerazione per tale finalità. Di converso, la selettività dell'azoto nel permeato cresce al crescere della differenza di pressione ingresso/uscita dal modulo favorendo pertanto l'upgrading del biogas da tale specie molecolare. A completamento della attività, si è effettuato un confronto tra i dati sperimentali di purezza e selettività per i test sperimentali con CH₄ al 54%vol, sia per i test dell'annualità presente che per quelli della scorsa annualità, ottenendo quanto riportato in figura 8:

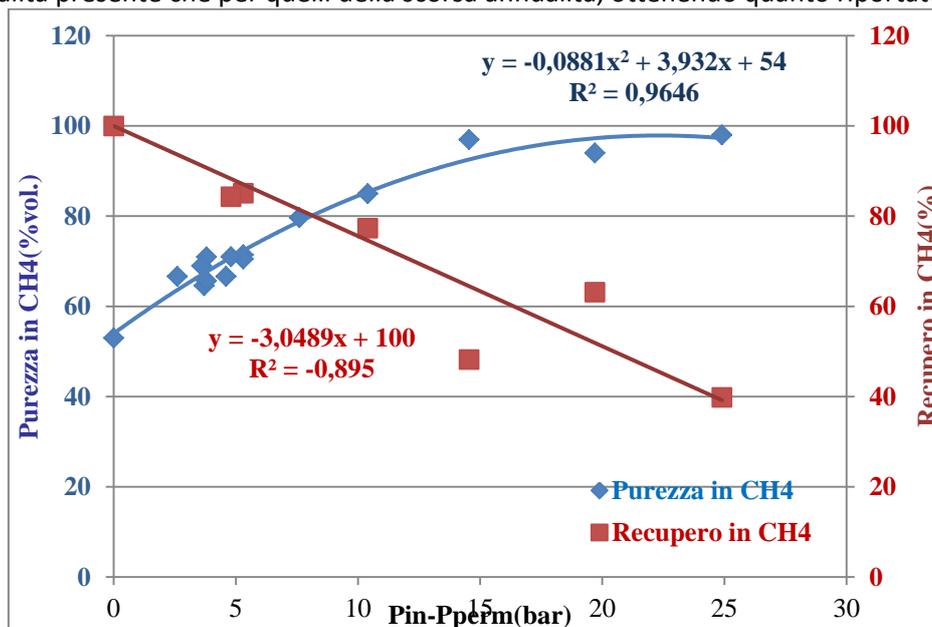


Figura 8. Sovrapposizione dei dati sperimentali delle due annualità

Il grafico di figura 8 presenta un buon andamento con elevata riproducibilità dei dati sperimentali e comunque in linea con l'andamento teorico; alcuni dati riferiti al recupero mostrano lievi scostamenti rispetto all'andamento teorico dovuto probabilmente al non raggiungimento per i test in questione di una stabilizzazione nelle condizioni operative.

3 Conclusioni

Il presente lavoro ha permesso di valutare le prestazioni di moduli a membrane polimeriche PEEK nell'ottenimento di biometano a partire da biogas contenente inquinanti come H_2S .

Trattasi di una continuazione del lavoro dello scorso anno in cui i test sperimentali condotti con biogas simulato costituito da una miscela binaria di solo CH_4 e CO_2 avevano mostrato una buona riproducibilità dei dati sperimentali associata ad un'ottima rispondenza con le simulazioni numeriche.

Al fine di estendere la verifica sperimentale in altre condizioni sono stati condotti test di permeabilità utilizzando un biogas simulato con una composizione chimica che prevedeva una percentuale di H_2S pari al 0,2%.

I test sperimentali sono stati condotti variando la portata di alimentazione nel range 25-41 kg/h, mentre la pressione è stata variata tra 4-8 barg. Per ciascuna prova la linea retentato è stata mantenuta costantemente aperta al fine di ottenere le minime perdite di carico lato biometano, mentre per valutare come il ΔP tra alimentazione e permeato potesse influire sui parametri caratteristici di processo si è fatta variare la pressione lato permeato.

Dai dati sperimentali ottenuti si può dedurre:

- Con pressioni più elevate in alimentazione si sono ottenute purezze in metano più alte fino ad arrivare all'80%vol., sebbene a tali test corrispondono gradi di recupero nel range 60-66%.
- Relativamente alla selettività nei confronti all' H_2S nel permeato si ha un minimo di 0,01%vol. ed un max 0,16%vol, mentre relativamente alla corrente di retentato si ha un minimo di 0,05%vol. ed un max 0,22%vol
- La valutazione della selettività dell' H_2 nella corrente di retentato ha portato risultati in intervalli tra 4,7%vol. - 5,7%vol nel permeato, mentre relativamente alla corrente di retentato tra 0,6%vol. - 1,9%vol.
- Un confronto finale tra i dati sperimentali di purezza e selettività per i test sperimentali con CH_4 al 54%vol, sia per i test dell'annualità presente che per quelli della scorsa annualità hanno mostrato un buon andamento con elevata riproducibilità dei dati sperimentali e comunque in linea con l'andamento teorico.

Anche in presenza di inquinanti, come H_2S , il processo separativo con membrana PEEK ha mostrato, nonostante i limiti imposti dal processo a singolo stadio, buoni valori di purezza e recupero in metano.

Riferimenti bibliografici

- [1] A. Petterson, A. Wellinger. *Biogas upgrading – developments and innovations*. IEA Bioenergy, www.iea-biogas.net/publicationspublic.htm].
- [2] A. Wellinger, A. Lindberg. *Biogas upgrading and utilisation*. IEA Bioenergy Task 24: Energy from biological conversion of organic waste; 2005 [cited January 2011]. Available from http://www.biogasmax.eu/media/biogas_upgrading_and_utilisation_018031200_1011_24042007.pdf
- [3] E. Wheless, J. Pierce. *Siloxanes in Landfill and Digester gas update*. 2004 [cited January 2011] Available from: http://www.scsengineers.com/Papers/Pierce_2004Siloxanes_Update_Paper.pdf
- [4] M. Hagen, E. Polman, J. Jensen, A. Myken, O. Jonsson, A. Dahl. *Adding gas from biomass to the gas grid*. Malmo, Seden: Swedish gas center; 2001 July. Pp.Report SCG 118
- [5] M. Persson, A. Wellinger. *Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection*. IEA Bioenergy; 2006 [Report]
- [6] K. Krich, A. Augenstein, J. Batmale, J. Benemann, B. Rutledge, D. Salour. *Upgrading dairy biogas to biomethane and other fuels*. In: Andrews K, Editor. *Biomethane from dairy waste – A sourcebook for the production and use of renewable natural gas in California*. California:Clear concepts; 2005. P.47-69
- [7] M. Persson. *Utvardering av uppgraderingstekniker for biogas*. Malmo, Sweden: Svenskt Gastekniskt Center; 2003 November. 85 pp. Report SGC 142]
- [8] M. Miltner, A. Makaruk, M. Harasek. *Application of gas permeation for biogas upgrade—Operational experiences of feeding biomethane into the Austrian gas grid*. 16th European Biomass Conference and Exhibition. Valencia, Spain. 2008, pp. 1905–1911
- [9] A. Makaruk, M. Miltner, Harasek. *Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute*, Sep. Purif. Technol. 74 (2010) 83–92.
- [10] W.J. Schell, C.D. Houston, *Use of membranes for biogas treatment*, Energy Progress 3 (1983) 96–100.
- [11] M. Roehr, R. Wimmerstedt, *A comparison of two commercial membranes used for biogas upgrading*, Desalination 77 (1990) 331–345, ISSN 0011-9164.
- [12] R. Rautenbach, K. Welsch, *Treatment of landfill gas by gas permeation—pilot plant results and comparison to alternatives*, Desalination 90 (1–3) (1993) 193–207, ISSN 0011-9164.
- [13] S. Sridhar, B. Smitha, T. M. Aminabhavi. “Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes: A Review”. Membrane Separations Division, Center of Excellence in Polymer Science, Karnatak University – India. Separation & Purification Reviews, 36: 2, (2007) 113–174;
- [14] S.A. Stern, B. Krishnakumar, S.G. Charati, W.S. Amato, A.A. Friedman, D.J. Fuess. “Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant”. Journal of Membrane Science 151, (1998) 63–74;
- [15] B.D. Bhide, S.A. Stern. “Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. Process configurations and optimization of operative conditions”. Journal of Membrane Science 81, (1993) 209–237;
- [16] B.D. Bhide, S.A. Stern. “Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. II. Effects of operating conditions, economic parameters, and membrane properties”. Journal of Membrane Science 81, (1993) 239–252;
- [17] J. Hao, P.A. Rice, S.A. Stern. “Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams”. Journal of Membrane Science 209, (2002) 177–206;

- [18] J. Hao, P.A. Rice, S.A. Stern. "Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams". *Journal of Membrane Science* 320, (2008) 108–122;
- [19] "Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection". IEA Bioenergy Task 37 - Energy from biogas and landfill gas. Persson, Jönsson, Wellinger; Sweden & Switzerland, 2006 www.iea-biogas.net;
- [20] "Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute" *Separation and Purification Technology* 74 (2010) 83–92. Makaruk, Miltner, Harasek; 2010 www.journals.elsevier.com/separation-and-purification-technology;
- [19] "Chemical-oxidative scrubbing for the removal of hydrogen sulphide from raw biogas: potentials and economics". *Water Science and Technology* (2012) to be published. Miltner, Makaruk, Krischan, Harasek; 2012;
- [22] W. Richard, Baker and Kaeid Lokhandawa. "Natural Gas Processing with Membranes: an Overview". *Membrane Technology and Research, Inc.* 1360 Willow Road, Suite 103, Menlo Park, California 94025 *Inf Eng Chem Res* 2008, 47, 2109-2121;
- [23] P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme. "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, (2009) 4638–4663;
- [26] Bhide, B. D.; Voskericyan, A.; Stern, S. A. "Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas". *J. Membr. Sci.* 1998, 140, 27;
- [27] A. Molino, F. Nanna, M. Migliori, P. Iovane, Y. Ding, B. Bikson. Experimental and simulation results for biomethane production using peek hollow fiber membrane. *Fuel*, Volume 112, October 2013, Pages 489-493. A. Stern, B. Krishnakumar, S.G. Charati, W.S. Amato, A.A. Friedman, D.J. Fuess, Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant, *Journal of Membrane Science* 151 (1) (1998) 63–74, ISSN 0376-7388.
- [28] A. Molino, M. Migliori, Y. Ding, B. Bikson, G. Giordano, G. Braccio. Biogas upgrading via membrane process: Modelling of pilot plant scale and the end uses for the grid injection. *Fuel* 107 (2013) 585-592
- [29] S. Giglia, B. Bikson, J.E. Perrin, A. Donatelli. Mathematical and Experimental Analysis of Gas Separation by Hollow Fiber Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 1239-1248.;
- [30] Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:1633-1645

Allegato I: Tecnologie di desolforazione del biogas²

La desolforazione consiste essenzialmente nella rimozione di H₂S che può avvenire agendo sulla fase liquida del substrato organico processato (durante la digestione) oppure sul biogas da sottoporre o sottoposto a upgrading.

Tecnologia	Descrizione	Vantaggi	Svantaggi
Precipitazione chimico-fisica	Addizionando alla fase liquida al digestore o al serbatoio di miscelazione prima della digestione sali metallici (come cloruro ferrico, cloruro ferroso o solfato di ferro) si ha la formazione del solfuro di ferro che viene rimosso dalla fermentazione insieme al digestato. E' possibile ottenere riduzioni fino a 100-150ppm.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Utilizzabile nel caso di alte concentrazioni di zolfo nel substrato organico processato come ad esempio i reflui bovini; ➤ Poco costosa; ➤ Nessuna esigenza di investimento (facilità di applicazione su impianti di digestione anaerobica già esistenti). 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Conoscenza della quantità di zolfo contenuta nel substrato processato prima di effettuare il processo; ➤ Grado di desolforazione difficilmente controllabile; ➤ Non sono applicabili misure proattive.
Adsorbimento su idrossido o ossidi di metalli	Utilizzo di apparecchiatura esterna contenente un letto impregnato di idrossido/ossido di ferro o ossido di zinco attraverso cui il biogas passa dopo aver lasciato il digestore. E' possibile ottenere riduzioni >99%.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Utilizzabile nel caso di alte concentrazioni di zolfo nel substrato organico processato come ad esempio i reflui bovini; ➤ Rimozione anche di mercaptani. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Conoscenza della quantità di zolfo contenuta nel biogas; ➤ Alti costi per la rigenerazione; ➤ Sensibile all'acqua.
Desolforazione Biologica interna	Aggiungendo una quantità di ossigeno (come aria o ossigeno puro) all'interno del digestore si ottiene l'ossidazione di H ₂ S da parte di microrganismi chemoautotropici già presenti nel digestato. E' possibile ottenere riduzioni >95% (meno di 50ppm).	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Poco costosa; ➤ Bassa esigenza di investimento (facilità di applicazione su impianti di digestione anaerobica già esistenti). 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Scarsa adattabilità a fluttuazioni di H₂S nel biogas; ➤ Non adatta ad alte concentrazioni di H₂S; ➤ Eccesso di O₂/N₂ nel biogas può provocare difficoltà nelle successive fasi di upgrading.
Filtri Biologici	È l'alternativa alla desolforazione biologica interna in cui si utilizza una apparecchiatura esterna attraverso cui il biogas passa dopo aver lasciato il digestore. Tale apparecchiatura è un filtro a goccia con un letto impaccato interno che contiene i microrganismi immobilizzati. E' possibile ottenere riduzioni >97%.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Operatività e manutenzione semplice e non dispendiosa dal punto di vista economico; 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Scarsa adattabilità a fluttuazioni di H₂S nel biogas; ➤ Non adatta ad alte concentrazioni di H₂S; ➤ Eccesso di O₂/N₂ nel biogas può provocare difficoltà nelle successive fasi di upgrading.

² [30]

Adsorbimento chimico	<p>Utilizzo di soluzione acquosa di idrossido di sodio o di idrossido di ferro o di cloruro di ferro per la pulizia del gas mediante scrubber. E' possibile ottenere riduzioni >98% (meno di 50).</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Utilizzabile nel caso di medie o alte concentrazioni di zolfo nel biogas; ➤ Utilizzabile in caso di moderate o elevate fluttuazioni di concentrazioni di H₂S; ➤ Alta rimozione di H₂S. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Operatività non semplice con necessaria competenza nell'utilizzo di agenti chimici; ➤ Probabile presenza di di O₂/N₂ utilizzato durante la rigenerazione; difficoltà nelle successive fasi di upgrading del biogas
Adsorbimento fisico	<p>Utilizzo di soluzione acquosa o solvente organico in pressione per la pulizia del gas mediante scrubber. E' possibile ottenere riduzioni >99% (meno di 50).</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Rimozione anche di CO₂; ➤ Alta rimozione di H₂S; ➤ Non necessaria ulteriore compressione; il biogas si trova già in pressione per produrre biometano a pressione di consegna. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Operatività costosa: alta pressione, bassa temperatura; ➤ Probabile presenza di di O₂/N₂ adsorbito dall'acqua durante la rigenerazione; difficoltà nelle successive fasi di upgrading del biogas.
Adsorbimento su carboni attivi impregnati	<p>Il biogas viene fatto passare attraverso un'apparecchiatura esterna contenente un letto di carboni attivi impregnati con ioduro di potassio o acido solforico assieme ad una piccola percentuale di ossigeno.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alta efficienza di rimozione di H₂S; ➤ Basse condizioni di processo. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Operatività costosa: alta pressione, bassa temperatura; ➤ Presenza di di O₂; difficoltà nelle successive fasi di upgrading del biogas; ➤ Rigenerazione da effettuare a temperatura di 450°C; ➤ La formazione di acqua dall'ossidazione può intasar i pori disattivando il carbone attivo.
Separazione a membrana	<p>Rimozione di H₂S facendo passare il biogas attraverso una membrana semipermeabile capace di separare il CH₄ dalle altri componenti. Le membrane possono essere raggruppati in due tipi; membrane ad alta pressione, con gas presenti su ciascun lato della membrana, o a bassa pressione che hanno un liquido adsorbente su un lato della parete della membrana.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Rimozione anche di CO₂; ➤ Non necessaria ulteriore compressione; il biogas si trova già in pressione per produrre biometano a pressione di consegna. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Non efficace in caso di medi o elevati contenuti di H₂S; ➤ Operatività costosa: alta pressione; ➤ Probabile presenza di di O₂/N₂ adsorbito dall'acqua durante la rigenerazione; difficoltà nelle successive fasi di upgrading del biogas.

Allegato II: Membrane polimeriche utilizzabili per la separazione CO₂/CH₄

6FDA membrane

N	Membrana	T (°C)	P (bar)	Permeabilità CO ₂	Permeabilità CH ₄	Selettività	ref
1	6FDA-TAD PO	30	1	27.4	0.52	52.2	[34]
	6FDA-TABP	30	1	63.6	1.37	46.2	
2	6FDA-DAM	35	20	121	4.48	27	[35]
	6FDA-DAM(0)	35	20	22	0.73	30	
	6FDA-DAM(1)	35	20	46	1.35	34	
3	6FDA-mPD	35	3.7	11.03	0.19	58	[36]
	6FDA-mPDBA	35	3.7	6.53	0.1	65.3	
	X-6FDA-mPD/DABA	35	3.7	9.5	0.15	63.3	
	X-6FDA-DABA	35	3.7	10.4	0.12	87	
4	6FDA-durene	35	10	455.8	28.4	16.05	[37]
5	6FDA-TAPA(ter NH)	35	1	65	1.59	41	[38]
	6FDA-TAPA(t anidride)	35	1	6.7	0.11	61	
	DSDA-TAPA(ter NH)	35	1	4	-	-	
	DADA-TAPA(t anidride)	35	1	1	-	-	
6	6FDA-DATPA	30	10	23	0.68	34	[39]
7	6FDA-PFDAB	25	5	17.77	0.44	40.4	[40]
	6FDA-m-PDA	25	5	9.73	0.21	46.3	
	ODPA-PFDAB	25	5	11.03	0.36	30.6	
	ODPA-m-PDA	25	5	0.301	0.0064	47	
	BTDA-PFDAB	25	5	10.1	0.29	34.8	
	BTDA-m-PDA	25	5	0.428	0.0086	49.8	
	8	6FDA-6FPDA comp Prel	35	3.5	47.27	3.65	12.94
	6FDA-6FPDAcom postI	35	3.5	71.52	1.75	40.9	
9	6FDA.1,5-NDA	35	10	22.6	0.46	49	[42]
10	6FDA-HAB	RT	55	6x10 ²	10	60	[43]
11	6FDA-durene/mPDA	RT	1	49.1	1.63	30.1	[44]
12	6FDA-NDA/	2	7	22.6	0.47	48.1	[45]
	6FDA-NDA/durene(75-25)	2	7	70	1.65	42.4	
	6FDA-NDA/durene(50-50)	2	7	96.4	3.93	24.5	
	6FDA-NDA/durene(25-75)	2	7	274	12.9	21.2	
	6FDA-NDA/durene	2	7	423	28	15.1	
13	6FDA-DDS	30	5	35	0.35	94.6	[46]
14	6FDA-TAB	30	10	54	0.9	60	[47]
	6FDA-TAB/DAM(75-25)	30	10	73.7	1.67	44	
	6FDA-TAB/DAM(50-50)	30	10	155	7.38	21	
	6FDA-TAB/DAM(25-75)	30	10	370	17.6	21	
	15	6FDA-terfenil	31	2	21.48	0.747	28.76
	6FDA-bisfenil	31	2	12.97	0.358	36.23	
	6FDA-fenil	31	2	11.89	0.353	33.68	
16	6FDA gener 0 amm term	30	10	0.5	0.4	25	[49]
	6FDA gener 1 amm term	30	10	0.7	0.6	20	
	6FDA gener 2 amm term	30	10	0.9	0.8	18	
17	6FDA-BAPAF	30	21	24.6	1.1	22.78	[50]
	6FDA-DAP	30	21	38.57	0.49	78.82	
	6FDA-DABA	30	21	26.3	0.56	46.96	
18	6FDA-3BDAF	25	2	42.45	0.88	48	[51]
19	6FDA-IPDA	31	0.6	14.8	0.38	43	[52]
20	6FDA-DAFO	30	3.5	26.5	0.44	60	[53]
21	6FDA-APPS	35	2	36.7	0.94	39	[54]
22	6FDA-durene/fenilen diamm	19	14	53.3	1.24	42.9	[55]

23	6FDA-DAT(3900A)	20	7	300	4.6	65	[56]
----	-----------------	----	---	-----	-----	----	------

Matrimid e poliammidiche

N	Membrana	T (°C)	P (bar)	Permeabilità CO ₂	Permeabilità CH ₄	Selettività	Ref
1	CM-MAT-800	30	25	611	10	61	[57]
	CM-MAT-MeOH-800			423	4.8	88	
	CM-MST-EtOH-800			191	1.1	169	
	CM-MAT-PpOH-800			565	6.7	84	
	CM-MAT-BuOH-800			547	7	78	
	CM-P84-800			499	5.6	89	
	CM-P84-MeOH-800			402	3.7	109	
	CM-P84-EtOH-800			278	2	139	
	CM-P84-PpOH-800			428	3.9	110	
	2			Matrimid-CMSM	25	1	
Kapton-CMSM		92	5.75	16			
3	Matrimid fluorinata 1	31	10	0.018	0.2x10 ⁻⁴	94	[59]
	Matrimid fluorinata 2			0.069	0.05x10 ⁻⁴	130	
4	HBPI	30	2	7.4	0.098	75	[60]
	HBPI-SiO ₂ (10)			10	0.13	75	
	HBPI-SiO ₂ (20)			12	0.08	150	
	HBPI-SiO ₂ (30)			19	0.08	237.5	
5	CM-P84-550	27	17	1808	36.1	50	[61]
	CM.P84-650			738	33.5	22	
6	PI/10PS	35	10	2.33	0.049	47.5	[62]
	PI/20PS			2.9	0.34	8.53	
	PI/10PSVP			3.58	0.1	35.8	
	PI/10PSVP			5.65	0.14	40.3	
7	PI	35	1	8.34	6.86	1.22	[63]
	PI/TAP			0.194	0.00231	84.3	
	PI/4A			9.36	4.19	35.8	
	PI/13X			33.4	4.87	6.8	
8	PI/PES	35	18	28.3	0.28	101	[64]

Altre polimeriche

1	CMD-800-2	25	2	43.5	0.21	207	[65]
2	HQDPA-3MPDA	30	10	18.2	0.56	32.6	[66]
	HQDPA-2MMDA			1.67	0.02	79.1	
	HQDPA-BDA			0.69	0.008	85.7	
3	C	30	2	190	4.6	41.3	[67]
	C-CaO			130	3.5	37.1	
	C-MgO			14	1.2	11.7	
	C-FeO			110	4	27.5	
	C-SiO			58	2	29	
	C-AgN			180	1.4	128.6	
	C-CuN			814	0.66	1233	
	C-FeN			310	2.1	147.6	
4	IPO omogenea	30	0.15	95	5.8	16.4	[68]
	IPO composita			82	2.5	38	
5	Polifosfazene 1	35	2	93.6	0.62	15	[69]
	Polifosfazene 2			115.9	7.13	16.2	
	Polifosfazene 3			226.7	19.2	11.8	
6	PPO	30	1	90	5.4	16.7	[70]
	PPO Br			93.6	5.4	17.3	
	SPPO Br1			84	3.15	26.7	
	SPPO Br2			62.5	2.8	22.3	
	SPPO Br3			147.2	8.5	17.3	
7	ABS-AC1-M02	30	37	5.04	0.23	21.9	[71]
	ABS-AC1-M05			6.1	0.28	21.8	
	ABS-AC1-M07			9.7	0.36	26.9	
	ABS-AC1-M10			13.4	0.46	29.1	
	ABS			3.43	0.17	20-2	
	ABS-AC1-M20			8.43	0.38	22.1	
	ABS-AC1-M25			11.44	0.45	25.4	
	ABS-AC1-M33			14.43	0.47	30.7	
	ABS-AC1-M40			22.64	0.59	38.4	
8	Hyflon AD 80	21	2	2x10 ²	18.2	11	[72]
	AD 1600			6x10 ²	96.8	6.2	
	AD 2400			2x10 ³	285.7	7	
9	PPOP(50%)	25	4.9	4.73	-	-	[73]
	PPOP(20%)			9.26	-	-	
10	PTBP	30	2.1	17	1.7	10	[74]
	PDTBP			27	5	5.4	
11	TER-BPA	35	1	30.3	1.9	16.13	[75]
	TER-6FBPA			37.3	2.2	16.72	
	TER-fluorene			41.2	2.8	14.71	
12	BPA+50%mol naftandiolo	35	5	5.71	0.22	26.1	[76]
	BPA+70%mol naftandiolo			4.62	0.15	30.2	
13	PVTMS	30	1	190	22	8.6	[77]
	PVTMS dopato0.1M HCl			27.7	2.6	10.7	
	PVTMS-PAN 0.04M			60.6	3,6	17.1	
14	Acrilaturetano	26	2	175	13.5	12.9	[78]
	Viniluretano			1071	245	4.4	
15	PVP	35	1	0.067	4.9x10 ⁻⁴	135.9	[79]
16	6 FPT-6FBTA	35	1	25.29	1.58	16.01	[80]
	6 FPT-BPA			18.53	1.41	13.11	
	6FPPy-6FBPA			29.46	1.92	15.32	
	6FPPy-BPA			21.44	1.78	12.04	
17	FBP/6FPT	35	1	25.75	1.59	16.18	[81]

	FBP/6FPP			35.65	1.8	19.82	
18	Polyetilenossido	25	7	105	6.17	17	[82]
19	PFS-H	30	3	0.73	0.032	23	[83]
	PFS-t-butanolo			4.12	0.17	24	
	PF6f-H			2.5	0.15	17	
	PF6f-t-But			11	0.53	21	
20	Poliarilenetere	35	1	30.3	1.9	16.13	[84]
21	P3AcET	30	1.8	1.42	0.08	18	[85]
	P3HET			336	8	42	
22	Poli acido acetico	20	2	1.2	0.075	16	[86]
23	PEI/PEG/NMP	RT	17	7.44×10^{-4}	0.12×10^{-4}	62	[87]
24	PEK-C	30	1	2.72	0.082	33.2	[88]
	PEEK-C			2.17	0.056	38.5	
	PEK-A			4.46	0.155	28.6	
	PEK-H			2.36	0.07	34.2	
25	SPPO-Na	30	7	4.66×10^{-4}	0.07×10^{-4}	67	[89]
	SPPO-K			6.2×10^{-4}	0.22×10^{-4}	56.3	
	SPPO-Ca			5.74×10^{-4}	0.06×10^{-4}	95.5	
	SPPO-Ba			5.06×10^{-4}	0.09×10^{-4}	56.2	
26	PVDC-PVC	25	0.07	6.84	0.52	92	[90]
27	BBL	30	1	0.12	1.7×10^{-3}	71	[91]
28	BPDA/ODA	35	2.5	0.23	0.02	11.5	[92]
	BPDA/ODA			0.45	0.04	11.3	
29	SPPO	30	1	2.3	0.059	39	[93]
	SPPO-Li ⁺			2.6	0.125	21	
	SPPO-Mg ²⁺			1.54	0.023	67	
	SPPO-Al ³⁺			3.84	0.126	30.5	
30	1 min EDA cross-linked 6PFDA Durene	50	35	10	250	38	[94]
31	Hyflon AD	20	35	8.2	257	10.6	[95]
				14.3	266	10.3	
				21.0	286	10.2	
				35.0	274	9.3	
				53.2	281	8.7	
32	Matrimid/PES	40	22	70	11	68	[96]
				175	10	42	
				260	11	39	
33	6FDA-DAM: DABA(2:1) formati a:	50	35	10			[97]
	130°C				140	37	
	220°C				139	35	
	295°C				115	31	
34	CM-P84-800	50	35	20	492	97	[61]
35	Matrimid	40	35	10	7.26	31.6	[96]
	Untreated p-xilendiammine cross-linked				3.34	37.5	
36	Matrimid mixed film(19%vol. CMS)	10	35	34.5	7	45	[97]
37	Lustran 246(ABS copolimero)	50	20	20	3.1	-	[98]
				30	3.6		
				40	3.9		
				50	5.1		
38	Ultem mixed matrix containing 35%vol. CMS	10	35	6	4.9	62	[65]
39	6FDA-2.6-DAT hollow fiber	-	35	14	59	40	[56]
40	PVSA/PS	50	26	0.5	0.4×10^{-4}	24	[99]
41	SPPO-H ⁺ -PES	20	35	6.9	0.426	37	[100]
	SPPO-Li ⁺ -PES				0.585	21.6	
	SPPO-Cs ⁺ -PES				0.546	32.2	

42	Poliammide-polieter supportato su PVDF	copolimero	4	23	27	31	17	[101]
43	Polimide carbonized							[102]
	400(1°C/min)		50	23	1	0.043	104	
	500(1°C/min)					1.43	12	
	500(1°C/min)					3.05	6	
44	1% p-xilendiammine		40	35	2	12	47	[103]
45	Polivinilpirrolidone by hydrolysis		50	26	0.02	1.69×10^{-4}	48.1	[104]