



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio di processi in membrane polimeriche per l'arricchimento in metano del biogas: analisi preliminari su membrane commerciali

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



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

STUDIO DI PROCESSI IN MEMBRANE POLIMERICHE PER L'ARRICCHIMENTO IN METANO DEL BIOGAS: ANALISI PRELIMINARI SU MEMBRANE COMMERCIALI

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

Agosto 2011

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 Progetto: Angelo Moreno, ENEA

SOMMARIO

Introduzione	4
1. Tecniche ed apparati sperimentali	5
1.1 Moduli per test in gas puri	6
1.2 Modulo per test in miscela	7
2. Materiali	9
2.1 Preparazione del campione di Matrimid	10
3. Risultati sperimentali	11
4. Conclusioni e sviluppi futuri	17
Bibliografia	19

Introduzione

Nell'ambito dell'accordo di collaborazione con ENEA relativo allo studio dell'upgrading di biogas, l'Unità Operativa con sede a Bologna ha avuto il compito di indagare le caratteristiche di diverse matrici polimeriche, 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 questo primo anno di attività, l'U.O. ha focalizzato il suo impegno nel testing di alcuni materiali polimerici commerciali che, per le loro caratteristiche di permeabilità e selettività, possono essere utilizzati come membrane nel processo di separazione "tal quali" oppure adeguatamente modificate. In particolare, l'attenzione si è focalizzata su una polimide commerciale, la Matrimid, su cui si sono condotte prove con gas puri, metano ed anidride carbonica, valutando la selettività ideale CO_2/CH_4 in diverse condizioni operative. Queste ultime sono state scelte in funzione delle condizioni previste per l'applicazione in esame, l'upgrading di biogas, per il quale si è soliti operare con temperature pari o poco superiori a quella ambiente e con pressioni totali intorno a 8 bar (pressioni parziali di circa 4-5 bar per il metano e 2-3 bar per la CO_2).

A tale scopo si è deciso, d'accordo con le altre U.O. coinvolte nel testing di materiali polimerici, di considerare in prima analisi prove con composti puri in un range di pressioni fino a 3 bar ed a temperature variabili tra 25 e 45 °C.

Parallelamente alla attività di raccolta di dati sperimentali, si è proseguita la messa a punto di un sistema sperimentale per l'analisi della permeabilità di gas umidi in miscela che permetterà, a partire dai prossimi mesi, di effettuare anche prove con correnti miste. Tali misurazioni saranno condotte solo sui polimeri che hanno dimostrato le migliori caratteristiche di separazione, e avranno lo scopo di verificarne le proprietà in condizioni il più possibile simili a quelle di reale utilizzo della membrana.

Nel seguito si descrive il lavoro sperimentale, richiamando brevemente le tecniche utilizzate per le prove e le caratteristiche dei diversi impianti, per poi passare alla descrizione dei dati di permeabilità e selettività misurati.

1. Tecniche ed apparati sperimentali

L'analisi dei diversi materiali al fine di valutarne la potenzialità di utilizzo come membrane per la separazione e purificazione di correnti miste di CH₄ e CO₂ è stata condotta principalmente tramite misura diretta della permeabilità ai due gas di interesse in diverse condizioni operative, simili comunque a quelle presumibilmente presenti nella realtà.

Le permeabilità, \mathcal{P} , rappresenta infatti un parametro chimico-fisico di grande importanza nell'ambito dei processi a membrana in quanto risulta essere una caratteristica intrinseca del materiale considerato, direttamente rapportabile alle proprietà di trasporto dello stesso e strettamente correlata al flusso di gas in grado di passare attraverso la membrana in determinate condizioni operative, essa viene infatti definita operativamente come segue [1]:

$$J_i = \mathcal{P}_i \frac{(p_i^M - p_i^V)}{\delta} \quad (1)$$

Dove J rappresenta appunto il flusso del composto attraverso la membrana, δ lo spessore della stessa e p_i^M e p_i^V le pressioni parziali del composto d'interesse rispettivamente a monte e valle della membrana.

Dal confronto tra la permeabilità che si riferisce ai diversi gas, si può inoltre risalire a quella che è la selettività teorica (detta anche "ideale") del materiale definita appunto come:

$$S_{i/j} = \frac{\mathcal{P}_i}{\mathcal{P}_j} \quad (2)$$

Tale grandezza permette di quantificare il livello di purificazione atteso nell'utilizzare una determinata membrana per separare un gas i da un gas j . Si noti che generalmente la selettività teorica fa riferimento a permeabilità misurate per i gas puri, essa perciò pur permettendo una valutazione iniziale delle caratteristiche di una data membrana non basta in generale per la completa caratterizzazione della stessa. Spesso infatti i gas in miscela influenzano in modo complesso le proprietà della membrana variandone la risposta rispetto alle condizioni ideali. Normalmente la selettività ideale offre una sovrastima del valore di selettività reale, in quanto la presenza di gas in miscela all'interno del polimero porta ad effetti di competizione che tendono ad influenzare maggiormente il gas meno permeabile incrementandone il flusso rispetto a quello più permeabile, solitamente caratterizzato da una maggiore affinità per il polimero considerato. Tali andamenti comunque non sono facilmente prevedibili in quanto l'effetto reciproco dei gas in miscela dipende, oltre che dalle caratteristiche specifiche dei diversi gas e del polimero in considerazione, anche dalle condizioni operative del processo. In generale infatti lavorando a pressioni elevate aumenta la concentrazione di gas all'interno della membrana e dunque si amplificano gli effetti degli stessi sulla matrice.

Per questo motivo, al fine di avere un valore effettivo della selettività è bene fare riferimento a prove effettuate su impianti per gas in miscela, considerando quelle relative ai puri solo come stime di prima approssimazione delle performance attese dalla membrana, tanto più plausibili in genere quanto più le pressioni di esercizio siano ridotte.

1.1 Moduli per test in gas puri

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.

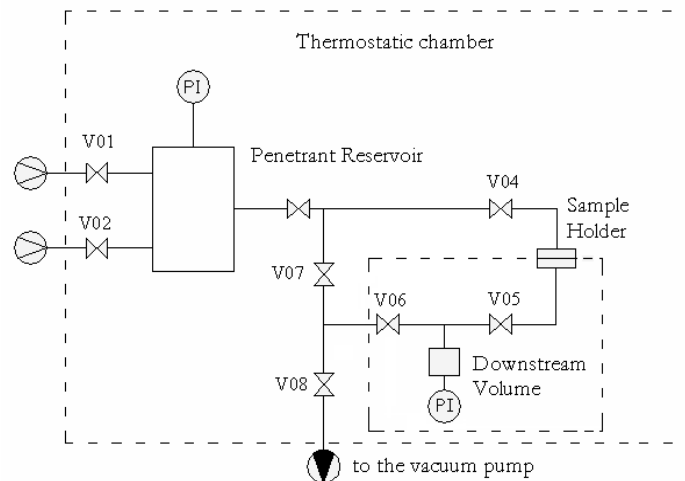


Figura 1-1: Schema dell'apparato di permeazione per gas puri

Come ben visibile dallo schema l'impianto risulta diviso in due dalla cella contenente la membrana: in particolare si avrà una parte di monte (upstream) a pressione più alta ed una di valle (downstream) che sarà inizialmente in condizioni di vuoto statico. Il volume di valle è calibrato e noto a priori ed è connesso ad un manometro ad alta precisione che permette di misurare le variazioni di pressione durante al prove a da esse di risalire alla massa permeata nell'unità di tempo utilizzando una semplice equazione di stato, di norma quella per i gas ideali.

La prova si effettua pre-caricando il volume di monte con una pressione nota di gas e misurando l'aumento di pressione che si ottiene nel tempo nel volume di valle, inizialmente in condizioni di vuoto.

La permeabilità viene valutata in base alle misure di pressione; in particolare, facendo, come detto, riferimento alla equazione dei gas perfetti e considerando l'Equazione 1 si ottiene per la permeabilità la seguente formula (Equazione 3) che ne permette il calcolo a partire dai dati sperimentali:

$$p_i = \frac{|J_i|}{(p_M^i - p_V^i)} \delta = \left(\frac{dp_V}{dt} \right) \cdot \frac{V}{RTA} \cdot \frac{1}{(p_M^i - p_V^i)} \delta \quad (3)$$

Le grandezze note a priori sono il volume di monte, V , la superficie, A , della membrana oltre alla temperatura, T , al tempo, t , ed alla costante dei gas perfetti R .

In Figura 1-2 viene riportato l'andamento tipico della pressione e della sua derivata in una prova di permeazione. Si noti che, essendo la permeabilità una grandezza relativa alla condizione di stazionario, la misura viene effettuata quando la variazione di pressione nel tempo si sia stabilizzata, dopo cioè il transitorio iniziale. All'inizio della prova, infatti, si avrà un ritardo nell'apparire del flusso a lato valle della membrana legato alla velocità finita con cui il gas diffonde attraverso la stessa. In tal senso si può dimostrare che il tempo di ritardo o time lag, θ_l , misurato come intercetta dell'asintoto sull'asse x può essere legato direttamente al coefficiente di diffusione, \mathcal{D} , secondo la ben nota relazione [1]:

$$\theta_l = \frac{\delta^2}{6 \cdot \mathcal{D}} \quad (4)$$

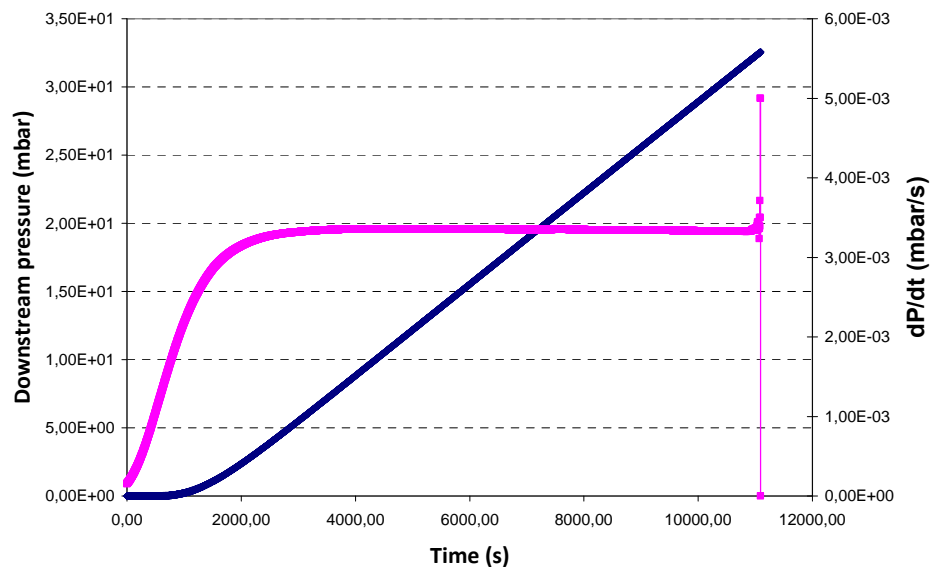


Figura 1-2: Andamento della pressione in una tipica prova di permeazione

1.2 Modulo per test in miscela

Oltre ai sistemi sperimentali precedentemente descritti conviene in tale ambito richiamare anche l'attività di progettazione di un nuovo apparato sperimentale che dovrebbe essere

implementato a breve nei laboratori del gruppo per permettere test di permeazione con miscele dando la possibilità all'U.O. di testare le membrane in condizioni reali di lavoro.

Uno schema dell'apparato è presentato in Figura 1-3 ove è possibile notare la presenza di diverse linee di alimentazione dei gas in ingresso all'impianto. Sulla linea di ogni gas è previsto un controllore di flusso, per il controllo della composizione della miscela alimentata, mentre in uscita sono posizionati dei controllori di pressione e dei misuratori di flusso, necessari rispettivamente per controllare il salto di pressione a cavallo della membrana e il flusso di retentato e permeato. Infine, in ogni corrente è prevista la possibilità di effettuare campionamenti per poi analizzare il gas per via gascromatografica. Ciò permette di avere tutte le informazioni necessarie sulle composizioni di permeato e retentato per risolvere i bilanci di massa ed avere una stima precisa dei flussi attraverso la membrana.

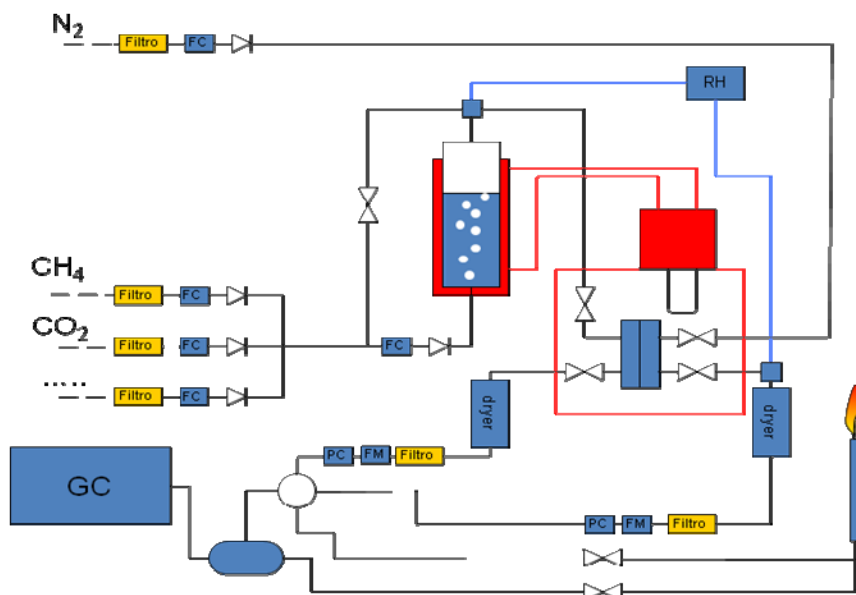


Figura 1-3: Schema dell'apparato di permeazione per miscele

Nel caso di una miscela, un sistema manometrico quale quello usato per i gas puri non consente di valutare il flusso di ogni singolo gas, e presenta problemi di accumulo del componente più permeabile nel lato valle, che modificano le condizioni al contorno e inficiano la stazionarietà del processo. In questo caso perciò si è deciso di operare "in flusso" da entrambi i lati della membrana: la misura del flusso permeato si ottiene combinando i valori del flusso totale letti dai flussometri con quelli di composizione ottenuti dal gascromatografo.

Infine si nota che l'impianto è stato predisposto anche per l'analisi di correnti umide, qualora per qualsiasi necessità, fosse necessario eseguire prove con la presenza di vapor d'acqua nella corrente di alimentazione.

2. Materiali

Il polimero che è stato scelto per le sue potenzialità nell'ambito della separazione CO_2/CH_4 è il poly(3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride and diaminophenylindane), mostrato in Figura 2-1; si tratta di una polimide commerciale nota con il nome di Matrimid® 5218, interamente amorfa con interessanti proprietà di trasporto.

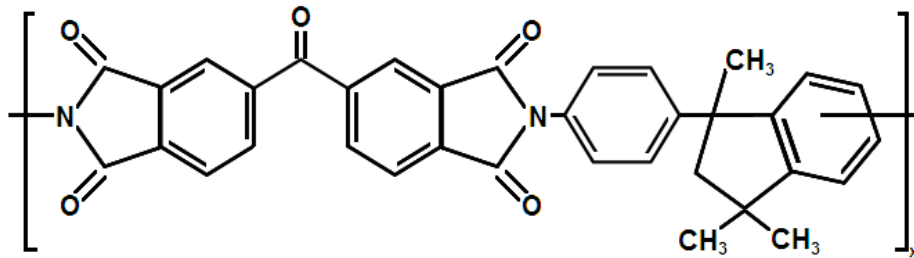


Figura 2-1: Struttura delle membrana caratterizzate sperimentalmente Matrimid® 5218.

Questo polimero di recente sintesi ha mostrato infatti permeabilità discrete e una buona selettività dell'anidride carbonica nei confronti del metano e. Esso presenta una temperatura di transizione vetrosa di 305 °C e una densità media di 1,2 g/cm³ a 35 °C. La sua struttura eterociclica comporta l'instaurarsi di forze intermolecolari molto elevate tra le catene polimeriche che giustificano le sue elevate proprietà meccaniche. La frazione di volume libero calcolato (FFV) è di 0,157 (volume libero/cm³ di polimero) [1].

Esistono già diversi studi relativi alla Matrimid nell'ambito della separazione anidride carbonica/metano che hanno permesso di evidenziare delle discrete caratteristiche di selettività e flusso,[2-9] pur evidenziando problemi relativi alla plasticizzazione.[8, 9] Tale fenomeno è legato al già citato effetto di influenza reciproca dei gas all'interno del polimero. Nel caso in esame infatti la CO_2 tende a plasticizzare il polimero rendendo le catene polimeriche più mobili e flessibili, ed aumentandone di conseguenza la permeabilità. Come già detto però tale aumento è più rilevante nel caso del gas meno permeabile, il metano in questo caso, e ciò comporta una decisa riduzione della selettività e delle performance di separazione del polimero. Dai dati disponibili in letteratura, alcuni dei quali sono riportati in Tabella 2-1, relativa a prove su gas puri ed in Tabella 2-2 che riporta dati di miscele, è comunque interessante notare come tali problemi inizino a sorgere a pressioni di 10/15 bar [8, 9], dunque maggiori di quelle previste nelle applicazioni relative all'upgrading di gas naturale. In tale ambito, perciò, la Matrimid risulta un materiale potenzialmente interessante, legando performance di separazione accettabili, con buone caratteristiche di lavorabilità, resistenza meccanica, termica e chimica.

P	T	PERM CH₄	PERM CO₂	SELETTIVITA'	
Bar	°C	Barrer	Barrer	CO ₂ /CH ₄	
1,3	20-80	0,22	8,9	41,1	[2]
10	35	0,24	8,50	35,40	[2]
15		0,23	8,16	36,10	
2,7	35	0,20	7,29	34,70	[5]
3,4	35	0,28	10,00	35,30	[6]
2,3	35	-	11,00	-	[8]
2	25	-	6,91	-	[9]
	35	-	7,52	-	

Tabella 2-1: Valori di Permeabilità e di Selettività per la coppia di gas CO₂/CH₄ misurati su correnti di gas puri

P	T	PERM CH₄	PERM CO₂	SELETTIVITA'	
Bar	°C	Barrer	Barrer	CO ₂ /CH ₄	
10	35	0,23	7,26	31,6	[2]
15		0,22	6,72	30,5	
2,7	35	-	-	36,3	[5]
		-	-	35,1	
2,3	35	0,23	10,10	44	[7]

Tabella 2-2: Valori di Permeabilità e di Selettività per la coppia di gas CO₂/CH₄ misurati su miscele in diverse percentuali

Va detto inoltre che la Matrimid, come la maggior parte dei polimeri, è modificabile e le sue proprietà di separazione possono essere migliorate ricorrendo, ad esempio, alla introduzione di di nano filler nella matrice polimerica. Tale soluzione ha già mostrato di poter migliorare le proprietà di vari materiali, tra cui anche diverse poliimidi [5, 13, 10], e nell'ambito del primo anno di attività è stata analizzata la percorribilità di questa soluzione anche nel caso del Matrimid, con esito soddisfacente.

I gas utilizzati durante l'attività sperimentali (CO₂ e CH₄) sono caratterizzati da elevata purezza (>99,99%) e sono stati utilizzati come ricevuti dal produttore.

2.1 Preparazione del campione di Matrimid

Il film di Matrimid è stato ottenuto da una soluzione Matrimid – CH₂Cl₂ (DiCloro Metano DCM) 1% v/v all'interno di una piastra di Petri da laboratorio in vetro. Il campione è stato lasciato per 24 ore a temperatura ambiente all'interno di una cappa di aspirazione in cui era instaurato un flusso dinamico elevato, per favorire l'evaporazione del solvente. Una volta ottenuto il film polimerico, per ottenere la completa evaporazione del DCM, il campione è stato messo in forno e trattato sottovuoto a 50°C per 24h. E' stato così possibile ottenere campioni omogenei di spessore variabili tra 20 e 80 micrometri che sono stati poi utilizzati per le diverse analisi.

3. Risultati sperimentali

Nel presente paragrafo verranno riportati i principali risultati ottenuti per le diverse condizioni operative decise in fase di riunione preliminare. In particolare, si sono considerate diverse temperature (25, 35 e 45°C) e diverse pressioni (1, 2 e 3 bar). Le prove sono state tutte compiute all'interno del sistema di permeazione per gas puri, dal quale, come descritto in precedenza è possibile calcolare direttamente la permeabilità e la diffusività dei materiali testati, mentre il valore del coefficiente di solubilità, \mathcal{C} , viene calcolato indirettamente dalla relazione che lega le tre grandezze nelle membrane polimeriche dense, $\mathcal{P} = \mathcal{C} \cdot \mathcal{D}$.

I risultati sperimentali ottenuti, come media di almeno due prove per ogni condizione operativa considerata, sono riportati in Tabella 3-1.

In Tabella 3-2 e in Figura 3-1 sono invece riportati i valori di selettività ideale ricavati direttamente dai dati della tabella precedente.

CH₄				CO₂			
Temperatura: 25°C				Temperatura: 25°C			
<i>P Monte</i>	<i>Permeabilità</i>	<i>Diffusività</i>	<i>Solubilità</i>	<i>P Monte</i>	<i>Permeabilità</i>	<i>Diffusività</i>	<i>Solubilità</i>
3,42	0,337	9,47E-10	2,715	3,40	14,27	6,94E-09	15,63
2,16	0,355	8,60E-10	3,162	2,03	15,05	5,82E-09	19,65
1,03	0,390	6,37E-10	4,662	1,02	16,16	4,77E-09	25,77
Temperatura: 35°C				Temperatura: 35°C			
<i>P Monte</i>	<i>Permeabilità</i>	<i>Diffusività</i>	<i>Solubilità</i>	<i>P Monte</i>	<i>Permeabilità</i>	<i>Diffusività</i>	<i>Solubilità</i>
3,63	0,435	1,58E-09	2,103	3,54	16,47	9,95E-09	12,58
2,17	0,478	1,33E-09	2,721	2,13	16,89	8,37E-09	15,34
1,01	0,503	1,21E-09	3,171	1,02	18,57	6,69E-09	21,10
Temperatura: 45°C				Temperatura: 45°C			
<i>P Monte</i>	<i>Permeabilità</i>	<i>Diffusività</i>	<i>Solubilità</i>	<i>P Monte</i>	<i>Permeabilità</i>	<i>Diffusività</i>	<i>Solubilità</i>
3,65	0,577	2,29E-09	1,915	3,48	18,12	1,35E-08	10,21
2,19	0,620	2,09E-09	2,254	2,20	18,79	1,17E-08	12,25
1,04	0,645	1,88E-09	2,604	1,03	20,18	9,41E-09	16,30

Tabella 3-1: Dati relativi alle prove effettuate su Matrimid 5218 (Pressione di monte in bar, Permeabilità in Barrers, Diffusività in cm²/s e Solubilità in cm³(STP)/cm³)

Selettività ideale			
	25°C	35°C	45°C
1 bar	41,43	36,90	31,26
2 bar	42,42	35,36	30,30
3 bar	42,30	37,86	31,39

Tabella 3-2: Selettività ideale CO₂/CH₄

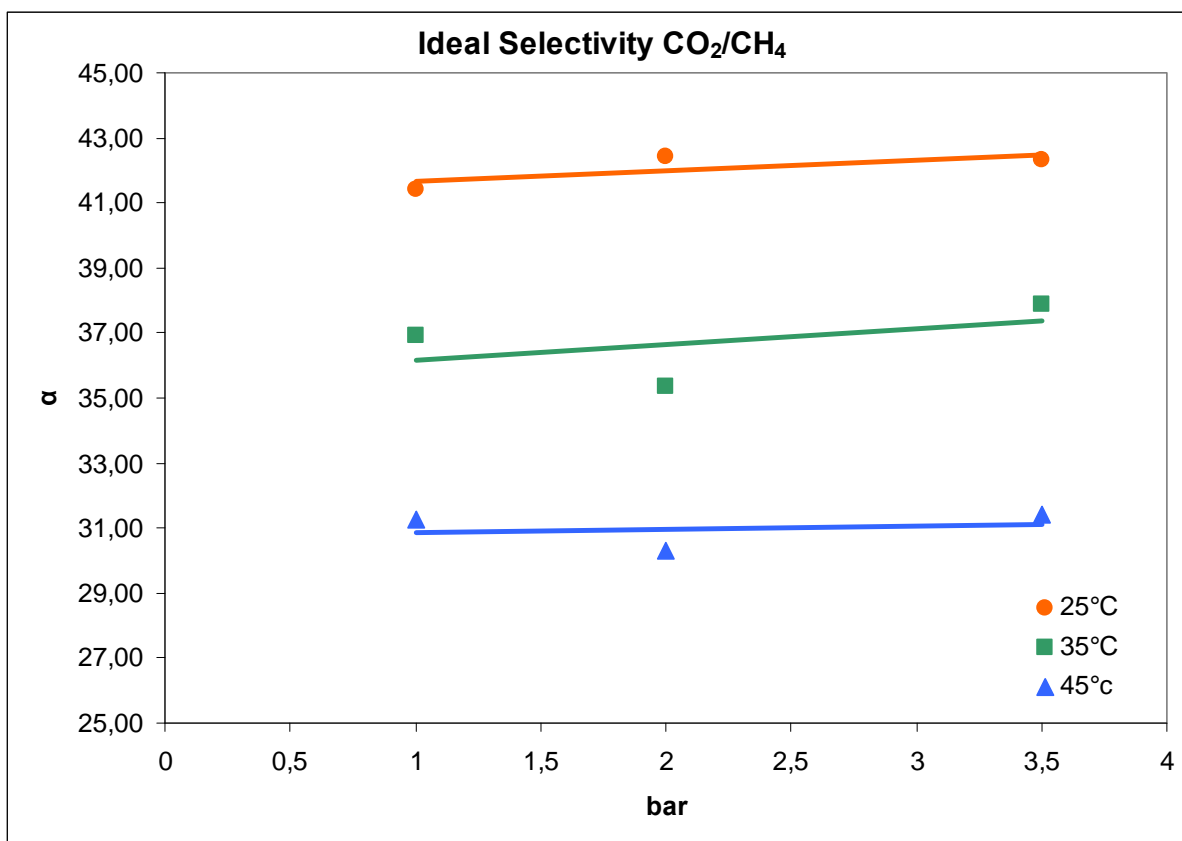


Figura 3-1: Andamento della selettività ideale CO₂/CH₄ a diverse temperature (25°C, 35°C e 45°C)

Come è possibile notare analizzando i dati, le permeabilità di Matrimid per CH₄ e CO₂ riportate in letteratura e mostrate in precedenza [5-8] risultano essere inferiori (mediamente la metà) rispetto ai valori ottenuti dalle prove sperimentali condotte, mentre le selettività ottenute sembrano rispecchiare con una discreta approssimazione i valori di letteratura. Tali differenze, inaspettate e sicuramente interessanti, possono essere ricondotte ad un differente volume libero del polimero testato rispetto a quello dei materiali presenti in letteratura e legato principalmente alla diversa procedura di formazione delle membrane testate, che sono state trattate a temperature più basse rispetto a quelle mediamente utilizzate nei lavori citati. Infatti, mentre in letteratura le membrane vengono spesso sottoposte ad un pretrattamento termico a temperature superiori ai 150°C [1, 2, 7, 8], nel caso studiato, il polimero è stato posto in forno a 50°C per 24 ore. Questo fatto potrebbe aver causato un diverso rilassamento della matrice polimerica, nei diversi casi ed in particolare un minor recupero degli stress creati durante l'evaporazione del solvente da parte delle membrane utilizzate nel presente lavoro che dunque hanno mantenuto un maggiore volume libero e conseguentemente hanno mostrato una maggiore permeabilità rispetto ad entrambi i gas considerati.

Sempre dall'analisi delle tabelle precedenti, si nota anche come la permeabilità dei diversi gas tenda invece a decrescere con la pressione. Il comportamento è simile per CO₂ e CH₄ e conferma il fatto che nelle condizioni studiate si è ancora lontani dalle pressioni che

caratterizzano processi di plasticizzazione della membrana, che provoca un aumento della permeabilità con la pressione.

Relativamente all'andamento con la temperatura invece i risultati indicano un generale aumento della permeabilità, che risulta più marcato nel caso del metano (crescita di circa il 30%) e meno evidente nel caso della CO_2 . In particolare si nota che i dati sperimentali risultano essere ben allineati in grafici tipo Arrhenius, riportati in Figura 3-2 e in Figura 3-3 per anidride carbonica e metano rispettivamente, dando dunque conto dell'esistenza di una energia di attivazione per il processo di permeazione, E_p .

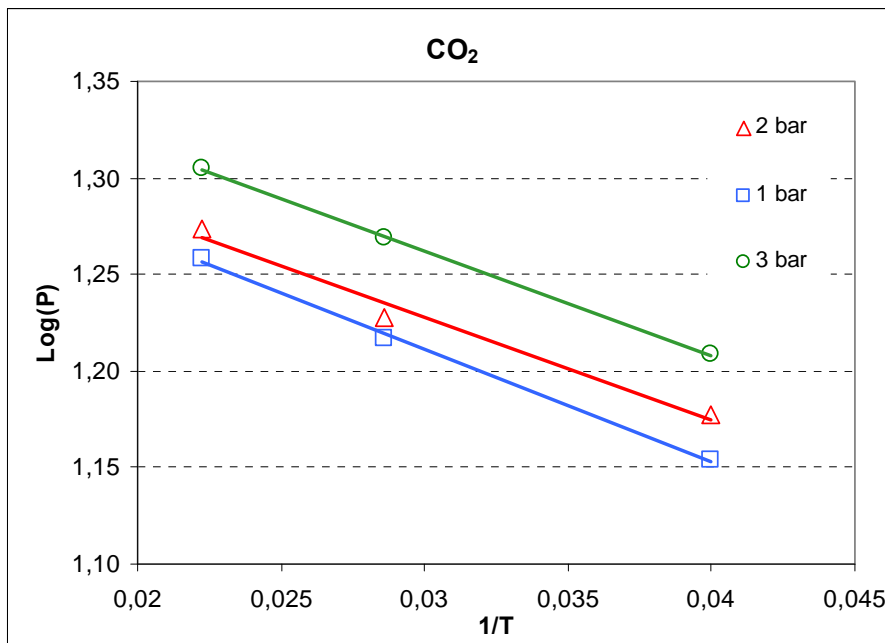


Figura 3-2: Andamento della permeabilità della CO_2 in Matrimid 5218

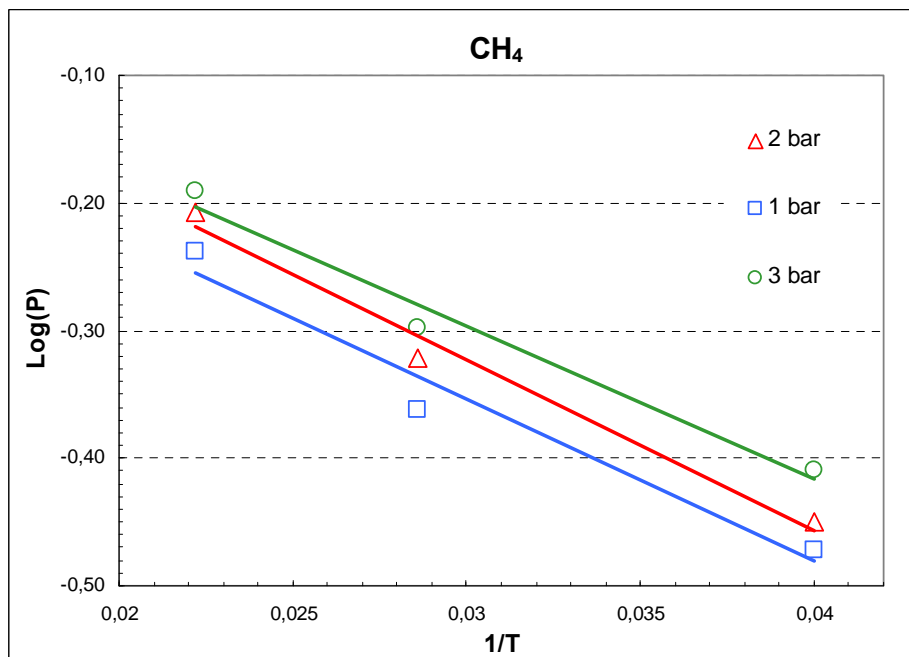


Figura 3-3: Andamento della permeabilità del CH_4 in Matrimid 5218

Questa può essere ricavata ricordando che nel caso di processi attivati vale la seguente relazione [1]:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) = P_0 Q_0 \exp\left(-\frac{E_d + E_c}{RT}\right) \quad (5)$$

Ove si è voluto anche mettere in evidenza la dipendenza tra il processo di permeazione e quelli di assorbimento e diffusione, anch'essi caratterizzati da contributi energetici, di origine termodinamica il primo (E_c entalpia di soluzione), cinetica il secondo (E_d energia di attivazione della diffusione). Come detto in precedenza la dipendenza dalla temperatura risulta più marcata per il metano rispetto all'anidride carbonica e dunque E_p risulta decrescere da un valore di 21,16 kJ/mol ad un valore di 8,74 kJ/mol passando dal primo al secondo gas.

I dati sono riportati per completezza in Tabella 3-3 dove, oltre ad E_p , vengono presentati anche i valori di E_d , calcolato con formula analoga all'Eq. (5) per i dati di diffusività, ed E_c , ottenuta per differenza, insieme a dati di letteratura presentati per confronto. In tal senso l'accordo tra i dati di diverse fonti appare non sempre soddisfacente, se infatti i valori di E_p per il metano ed E_d per l'anidride risultano molto simili a quelli ricavabili dalla bibliografia, non lo stesso si può dire degli altri. Tale fatto è probabilmente da ascrivere alla maggiore influenza, nel calcolo di tali grandezze, di eventuali errori sperimentali che si propagano durante la rielaborazione dei dati.

gas	E_p (kJ/mol)	E_d (kJ/mol)	E_c (kJ/mol)
CH ₄	21,16	35,03	-13,33
CH ₄ letteratura [1]	24,9	43,4	-18,50
CO ₂	8,74	27,4	-18,62
CO ₂ letteratura [1]	5,9	27,1	-21,30

Tabella 3-3: Energie di attivazione e Entalpia di mescolamento in Matrimid 5218 e confronto con i valori di letteratura.

Gli andamenti della selettività al variare della temperatura e della pressione risultano strettamente legati al già discusso comportamento della permeabilità. In particolare, come visibile in Figura 3-1, la selettività cala al crescere della temperatura, poichè il valore di E_p è maggiore per il metano che per l'anidride carbonica. L'analisi delle energie di attivazione suggerisce che tale effetto sia dovuto ad entrambi i termini (diffusivo e di solubilità). Si ha infatti che da una parte la diffusività del metano tende a crescere di più di quella dell'anidride carbonica, mentre dall'altra la sua solubilità cala in modo meno marcato rispetto al gas più condensabile. Entrambi i fattori dunque portano ad un incremento relativo del flusso del CH₄ rispetto a quello della CO₂ portando all'andamento generale visibile in Tabella 3-2, che mostra valori di selettività che passano da circa 42 a 25°C a circa 30 a 45°C.

Oltre a ciò, in Figura 3-1, riportante la selettività come funzione della pressione, si nota chiaramente come le rette di approssimazione dei punti ottenuti sperimentalmente siano sostanzialmente parallele all'asse delle ascisse, evidenziando l'assenza di dipendenza del valore di selettività dal valore di pressione. Tale fatto riflette la già citata bassa dipendenza della permeabilità dallo stesso parametro e può essere dunque ricondotto alla ridotta plasticizzazione del polimero nelle condizioni sperimentali considerate. In particolare, proprio in virtù della bassa plasticizzazione, è possibile supporre che tale comportamento possa estendersi con buona approssimazione fino a valori di circa 10-15 bar, valore oltre i quali invece la plasticizzazione della matrice polimerica indotta dalla CO₂, diviene rilevante causando una rilevante riduzione del valore di selettività del polimero [7, 8].

In conclusione, sulla base dei dati fino ad ora ottenuti, si può ritenere che il polimero Matrimid 5218 presenti caratteristiche soddisfacenti per quanto riguarda la separazione di correnti CO₂/CH₄. A supporto di ciò si può vedere in Figura 3-4 come i valori di permeabilità e selettività del polimero si pongano in prossimità delle linee di upper bound tracciate da Robeson [12, 13], che individuano il limite superiore del rapporto permeabilità/selettività allo stato dell'arte attuale.

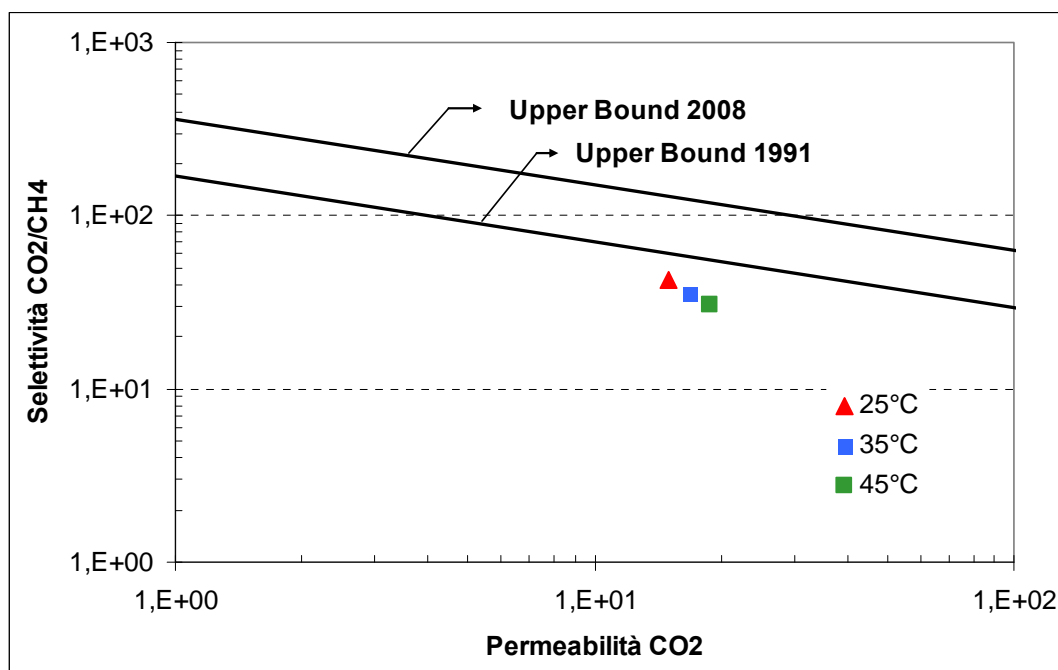


Figura 3-4: Confronto valori di Matrimid (P=2Bar) con la linea di trade off di Robeson

Dall'analisi della figura si nota come, data la sensibilità dei valori di selettività alla temperatura, le basse temperature siano più favorevoli per le prestazioni della membrana. Infatti, operare a bassa temperatura permette di avvicinarsi alla curva di upper bound corrispondente in genere ad una maggiore efficienza della membrana anche se a un flusso minore. Ovviamente il valore della temperatura di esercizio del sistema dovrà essere settato tenendo conto anche di altri

aspetti operativi considerando il complesso del sistema e non solamente la parte di separazione.

L'effetto della pressione non è stato invece considerato nel Robeson Plot, in quanto tale parametro, come già avuto modo di osservare, non influenza in maniera significativa la selettività ideale del polimero nel range di pressioni investigato sperimentalmente.

4. Conclusioni e sviluppi futuri

Nel primo anno di attività l'Unità Operativa di Bologna, ha concentrato la propria attività sull'analisi della permeabilità di gas puri in Matrimid[®], una poliimide commerciale potenzialmente interessante per l'upgrading del biogas. In particolare si sono svolte prove con metano e CO₂ in un range di temperature e pressioni variabili rispettivamente tra 25 e 35°C e tra 1 e 3 bar.

Sulla base dei dati ottenuti e riportati nelle sezioni precedenti si può concludere che la variazione dei valori di permeabilità della Matrimid in funzione dei parametri di controllo durante le prove individua un trend analogo per entrambi i gas indagati: la permeabilità, infatti, cresce al crescere della temperatura e cala al crescere delle pressioni a cui il sistema si trova a lavorare. La temperatura ha sicuramente un effetto prevalente, mentre le variazioni ottenibili con la pressione risultano in generale molto più limitate.

Nel confronto con i dati letteratura, i risultati sperimentali prodotti durante questo primo anno di lavoro hanno mostrato essere, nel caso della permeabilità, circa il doppio di quelli generalmente reperibili dalle fonti bibliografiche, a parità di pressione e temperatura. Questo aspetto risulta particolarmente interessante, in quanto a parità di flusso permeato permetterebbe un dimezzamento dell'area di membrana necessaria, e sembra essere riconducibile al diverso trattamento termico a cui è stato sottoposto il film polimerico in fase di preparazione, rispetto a quanto è solitamente riportato in letteratura. A questo proposito, ulteriori indagini a riguardo sono, comunque richieste, sia per verificare l'effettiva influenza di tale pretrattamento sulle proprietà della membrana sia eventualmente per testare la stabilità dei suoi effetti, visto che anche le poliimidi, come tutti i polimeri vetrosi tendono a subire un invecchiamento che riduce il volume libero e la permeabilità nel tempo.

Sulla base di tali dati nel prossimo anno di attività si prevede di proseguire lo studio del polimero considerato su miscele CO₂/CH₄ ed anche in presenza di umidità, presente nell'ambito della produzione di biogas, che da studi recenti risulta comunque modificare la risposta delle membrane [14].

Oltre a ciò, nel tentativo di migliorare ulteriormente le proprietà del polimero considerato nell'ambito della separazione della CO₂, si sta procedendo all'addizione di nano particelle di silice al polimero stesso al fine di determinarne l'effetto sulle proprietà di trasporto. Diversi lavori di letteratura infatti hanno mostrato la possibilità di incrementare flusso e selettività di diversi materiali tramite l'addizione di filler nanometrici che vanno in alcuni casi a modificare la struttura del polimero incrementandone il volume libero [10, 11]. Alcune applicazioni di questo tipo, relative a Matrimid o altre poliimidi del resto hanno dato risultati interessanti lasciando comunque spazio ad ulteriori approfondimenti.

Anche nell'ambito del lavoro svolto, per altro, i primi risultati ottenuti in tal senso sono certamente di interesse, ma l'attività è ancora in fase embrionale ed ulteriori verifiche e sviluppi sono necessari per poter ottenere dati affidabili e ripetibili.

Nell'ambito dell'utilizzo di filler nanometrici per lo sviluppo di nano compositi, conviene anche considerare le possibilità di collaborazione con le altre unità partecipanti al progetto ed esperte nella preparazione di materiali ceramici. Se infatti la produzione di membrane ceramiche con caratteristiche ottimali non risultasse non perseguibile nei tempi del progetto la produzione di nano filler porosi intrinsecamente selettivi per la CO₂ da inglobare nel polimero potrebbe essere un obiettivo intermedio potenzialmente raggiungibile ed in grado di ottimizzare le prestazioni del materiale polimerico di partenza.

Bibliografia

1. J. Crank The Mathematics of Diffusion Oxford University Press, USA; 2 edition (1980)
2. Shishatskiy S., Nistor C., Popa M., Pereira Nunes S. and Peinemann K.V., Advanced engineering materials, 2003, 8, 390.
3. Tin P.S., Chung T.S., Liu Y., Wang R., Liu S.L., Pramoda K.P., Journal of Membrane Science 2003, 225, 77.
4. Jiang L.Y., Chung T.S., Li D.F., Cao C., Kulprathipanja S., Journal of Membrane Science 2004, 240, 91.
5. Scholes C.A, Tao W.T., Stevens G.W. , Kentish S.E., J. Applied Polymers Science, 2010 117, 2284
6. Zhang Y., I.H. Musselman, J.P. Ferraris, K.J. Balkus, Jr, Industrial & Engineering Chemistry Research 2008, 47, 2794-2802
7. De Q. Vu, William J. Koros, Stephen J. Miller, Journal of Membrane Science 211 (2003) 311–334
8. Bos A., Punt I.G.M., Wessling, Strathmann H., Separation and Purification Technology 14 (1998) 27–39
9. Bos A., Punt I.G.M., Wessling, Strathmann H., J. Polym. Sci. B 36 (1998) 1547-1556
10. Yong H.H., Park H.C., Kang Y.S., Won J., Kimb W.N., Journal of Membrane Science 188 (2001) 151–163
11. Rubal M., Wilkins C.W., Cassidy P.E., Lansford C., Yamada Y., Polym. Adv. Technol. 19 (2008) 1033–1039
12. Robeson L.M., Journal of Membrane Science 62 (1991) 165–185
13. Robeson L.M., Journal of Membrane Science 320 (2008) 390–400
14. Chen George Q., Scholes Colin A., Qiao Greg G., Kentish Sandra E., Journal of Membrane Science 379 (2011) 479– 487