



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Test di permeazione miscela gassose simulanti con modulo a membrane ceramiche tubolari modificate

*V. Calabrò, A. Iulianelli, S. Liguori, A. Basile*

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Dipartimento di MODELLISTICA  
PER L'INGEGNERIA



Report RdS/2011/142

TEST DI PERMEAZIONE MISCELE GASSOSE SIMULANTI CON MODULO A MEMBRANE  
CERAMICHE TUBOLARI MODIFICATE

V. Calabrò, A. Iulianelli, S. Liguori, A. Basile (Dipartimento di Modellistica per l'Ingegneria,  
Università della Calabria)

Luglio 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

## Introduzione

I risultati nel seguito proposti si riferiscono ad esperimenti di permeazione su membrane inorganiche sia di tipo commerciale sia di tipo non commerciale, relativamente al sequestro e separazione della CO<sub>2</sub>. In particolare, si è dato particolare rilievo all'uso di membrane composite a base di palladio per il sequestro dell'anidride carbonica da correnti contenenti idrogeno ed altri composti. Nella seconda parte, vengono proposti i risultati sperimentali in termini di prove di permeazione a gas puri quali CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, sottolineando il basso impatto separativo delle medesime nell'ottica del trattamento di correnti provenienti da bio-gas. Al momento, sono invece allo studio applicazioni di membrane polimeriche per gli scopi proposti nel contratto, di cui si darà rilievo nel prossimo report sulle attività sperimentali.

## 1. Impianto sperimentale e definizioni

L'impianto sperimentale utilizzato durante lo svolgimento della campagna sperimentale è schematizzato in Figura 1 ed è costituito essenzialmente da:

- 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.

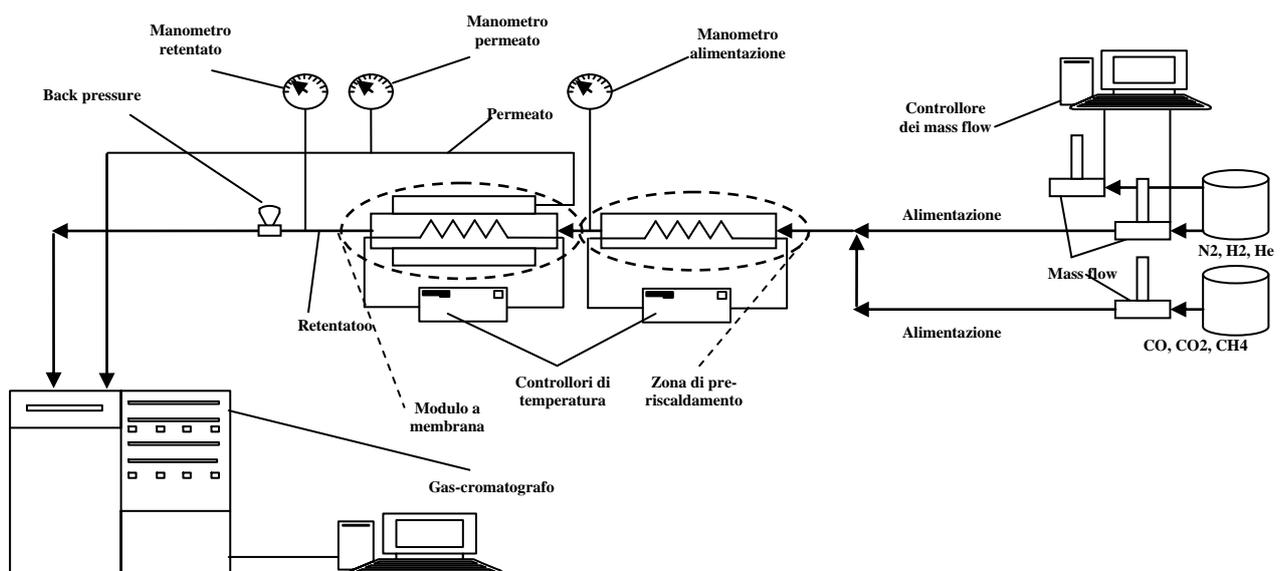


Figura 1. Schema dell'impianto con modulo a membrana inorganica tubolare per test di permeazione a gas singoli o miscele.

La parte principale dell'impianto sperimentale è costituita dal modulo a membrana, Figura 2a. Esso è costituito da un modulo tubolare in acciaio inossidabile (lunghezza 280 mm, diametro interno 20 mm) capace di contenere membrane inorganiche tubolari.



Figura 2a. Permeatore a membrana – schema di impianto reale

Nel seguito, sono riportate una serie di definizioni ed equazioni utili alla descrizione delle prestazioni del separatore a membrana.

$p_i$  = permeanza dell' $i$ -esimo composto gassoso attraverso la membrana (1)

$\alpha_{ij} = P_i/P_j$  selettività ideale della coppia di gas  $i$  e  $j$ , calcolata come rapporto delle permeanze dei due gas considerati nei test come gas puri (2)

## 2. Test di permeazione con membrana inorganica a base di palladio depositato su supporto in acciaio poroso

I test di permeazione di cui al seguito sono stati realizzati al fine di fornire una panoramica delle potenzialità di tale tipologia di membrane nell'ottica del pre-trattamento di correnti gassose per la separazione dell'idrogeno ed il correlato sequestro della  $CO_2$ .

La membrana composita a base di palladio in uso, Figura 2b, è stata realizzata mediante tecnica di "electroless plating" secondo una procedura simile a quella sviluppata da Ma *et al.* [1]. La

membrana presenta uno spessore di 20  $\mu\text{m}$ , una lunghezza totale di 20 cm ed una lunghezza attiva di 7.5 cm. Il supporto della membrana è costituito da un tubo di acciaio poroso ed è saldato alle estremità con tubi in acciaio non poroso, uno dei quali è cieco.



Figura 2b. Membrana composta a base di palladio depositato su acciaio poroso

Inizialmente, la membrana è stata testata a prove di permeazione, realizzando sulla medesima una serie di cicli termici di riscaldamento/raffreddamento. Ogni ciclo termico consiste nel riscaldamento della membrana con relativa velocità di riscaldamento pari a 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  in atmosfera di elio fino alla temperatura operativa di 390  $^{\circ}\text{C}$ . A tale temperatura, vengono realizzate le prove sperimentali, seguite dal raffreddamento della membrana fino a temperatura ambiente. La procedura di raffreddamento è preceduta dallo “spurgo” della membrana, condotta inviando elio e mantenendo un gradiente di pressione tra il lato retentato e permeato pari a 2.0 bar.

In dettaglio sono stati eseguiti test di permeazione a gas puri quali: azoto, elio ed idrogeno, in un intervallo di pressione compreso tra 2.0 e 8.0 bar e mantenendo la zona di permeato a pressione atmosferica.

In particolare, si è verificato se la membrana a base di palladio seguisse la legge di Sieverts-Fick, realizzando prove di permeazione con idrogeno puro.

Ad una fissata temperatura, la permeazione di idrogeno attraverso una membrana a base di palladio avviene secondo un meccanismo di soluzione/diffusione. Questo trasporto è descritto mediante la seguente espressione generale (3) [2]:

$$J_{\text{H}_2} = \frac{Pe}{\delta} \cdot (p_{\text{H}_2\text{-retentate}}^n - p_{\text{H}_2\text{-permeate}}^n) \quad (3)$$

dove  $J_{\text{H}_2}$  è il flusso permeante di idrogeno attraverso la membrana,  $\delta$  lo spessore della membrana,  $Pe$  la permeabilità dell'idrogeno,  $p_{\text{H}_2\text{-retentate}}^n$  e  $p_{\text{H}_2\text{-permeate}}^n$  sono la pressione parziale dell'idrogeno lato retentato e lato permeato, rispettivamente,  $n$  il fattore di dipendenza della pressione parziale di idrogeno e il suo valore varia nell'intervallo 0.5 e 1.

Quando  $n = 0.5$ , allora la membrana segue la legge di Sieverts-Fick.

In Figura 3, è riportato il flusso di idrogeno permeante attraverso la membrana rispetto alla differenza di pressioni parziali di idrogeno tra lato retentato e permeato, al variare di  $n$ . Come mostrato, il più alto valore della regressione lineare ( $R^2$ ) si ottiene ad  $n = 0.7$ , indicante che la membrana non presenta un meccanismo di permeazione che segua la legge di Sieverts-Fick e, di

conseguenza, risulta non completamente perm-selettiva alla sola permeazione dell'idrogeno attraverso essa.

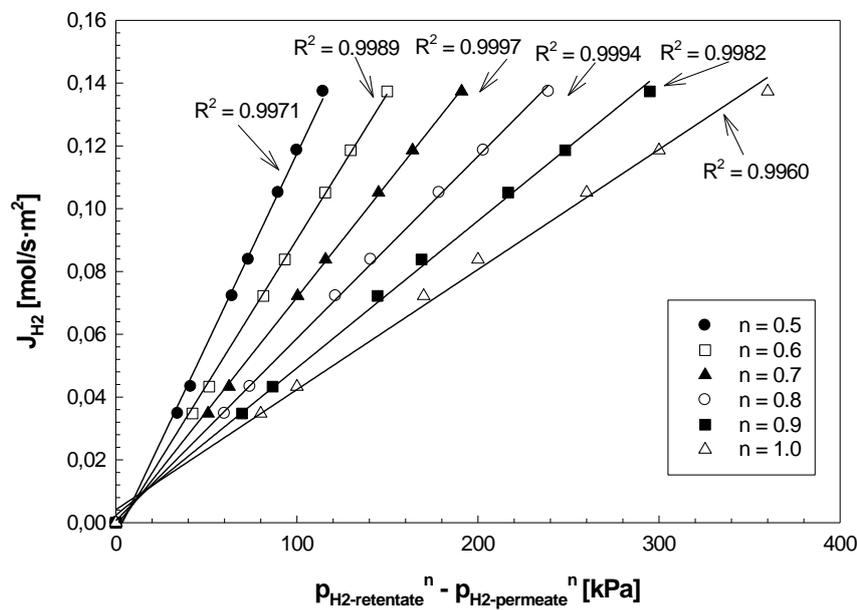


Figura 3. Flusso di H<sub>2</sub> permeante attraverso membrana composta a base di Pd in funzione della differenza di pressioni parziali di idrogeno lato retentato e permeato al variare di “n” e a T = 390 °C.

Contestualmente, al fine di verificare la stabilità delle caratteristiche di permeazione della membrana ai cicli di temperatura, sono state effettuate prove di permeazione a gas puri (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) alla temperatura di 390 °C, prima e dopo un ciclo termico.

Quale esempio, in Figura 4 si riporta la permeanza di azoto in funzione della pressione media, definita come la media tra la pressione lato retentato e quella lato permeato, confrontata a valle dell'esecuzione di un ciclo termico. Come è evidente dai risultati sperimentali proposti in questo report, la membrana risulta stabile, ossia non si riscontrano variazioni nelle caratteristiche di permeazione della membrana al variare di diversi cicli termici.

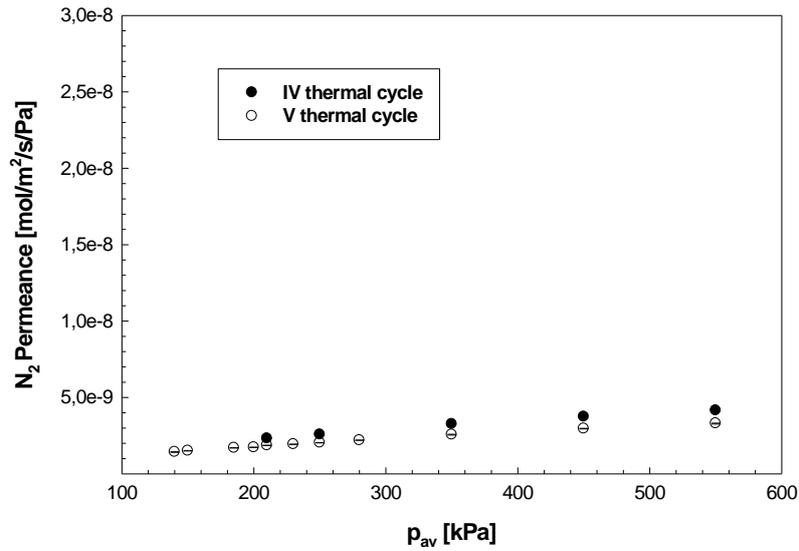


Figura 4. Permeanza di N<sub>2</sub> al variare della pressione media per membrana composita a base di Pd a T = 390 °C

In Figura 5, sono mostrate le permeanze dell'idrogeno, dell'elio e dell'azoto in funzione della differenza di pressione tra il lato retentato e permeato. Tali misure sono state realizzate inviando ciascun gas puro nel modulo a membrana. È evidente che la permeanza dell'idrogeno diminuisce all'aumentare della differenza di pressione attraverso la membrana. Al contrario, entrambe le permeanze dell'elio e dell'azoto incrementano all'aumentare della differenza di pressione. Tali misure confermano i risultati sperimentali già ottenuti su una membrana simile a quella utilizzata, di cui alla referenza [3].

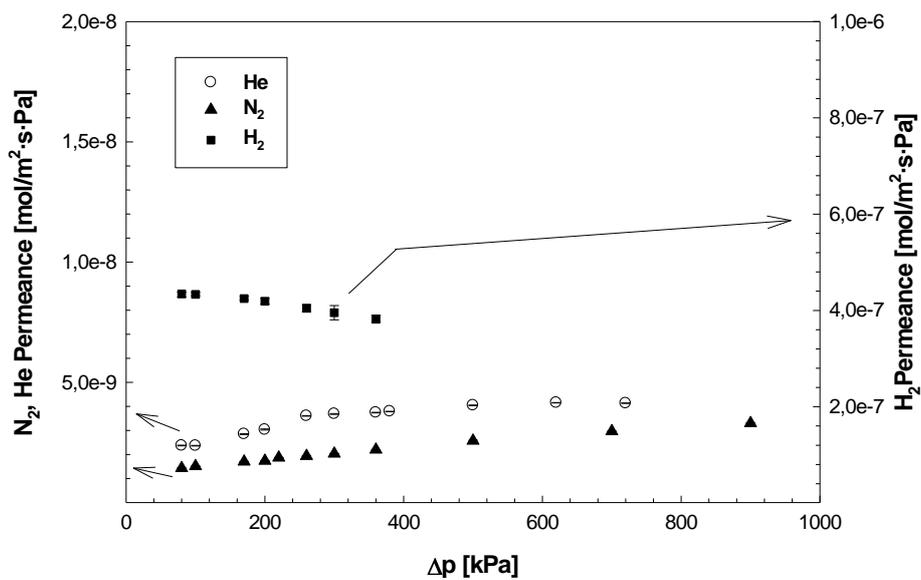


Figura 5. Permeanza di N<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub> al variare della differenza di pressione tra lato retentato e lato permeato della membrana composita a base di Pd a T = 390 °C.

Come conseguenza della diminuzione della permeanza di idrogeno e dell'aumento delle permeanze dell'elio e dell'azoto, come riportato in Tabella 1, la selettività ideale dell'idrogeno (4) rispetto agli altri gas (azoto ed elio) esibisce un andamento decrescente con l'incremento della differenza di pressione tra lato retentato e quello permeato.

$$\text{Selettività ideale } \alpha_{\text{H}_2/\text{He}} (\%) = \frac{\text{Permeanza}_{\text{H}_2}}{\text{Permeanza}_{\text{He}}} \quad (4)$$

$$\text{Selettività ideale } \alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} (\%) = \frac{\text{Permeanza}_{\text{H}_2}}{\text{Permeanza}_{\text{N}_2}} \quad (5)$$

$\Delta p$ [kPa]	$\alpha_{\text{H}_2/\text{He}}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$
80	183.4	303.4
100	183.3	286.4
170	149.2	249.8
200	138.3	241.3
260	112.2	208.7
300	107.2	194.3
360	102.0	173.5

Tabella 1. Selettività ideale dell'idrogeno rispetto all'azoto e all'elio

Durante il V ciclo di temperatura sono state realizzate anche prove di permeazione su miscele binarie e multicomponenti. In Tabella 2, sono riportate le composizioni di ogni miscela.

Tipo di miscela	Composizione di gas	Composizione %
Mix binaria	H <sub>2</sub> /He	45/55
Mix 1	H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	45/8/31/16
Mix 2	H <sub>2</sub> /He/CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	45/8/31/16

Tabella 2. Miscele gassose alimentate nel modulo a membrana.

I risultati, ottenuti inviando al modulo la miscela 1 (Mix 1), sono mostrati in Figura 6, dove il flusso di idrogeno è riportato in funzione della media delle pressioni parziali dell'idrogeno ( $p_{\text{H}_2\text{-av}}$ ), ottenute considerando le pressioni parziali dell'idrogeno nel lato retentato e permeato, rispettivamente. Per confronto, sul grafico si riporta anche il flusso di idrogeno attraverso la membrana ottenuto quando esso è alimentato in forma pura alle medesime condizioni operative.

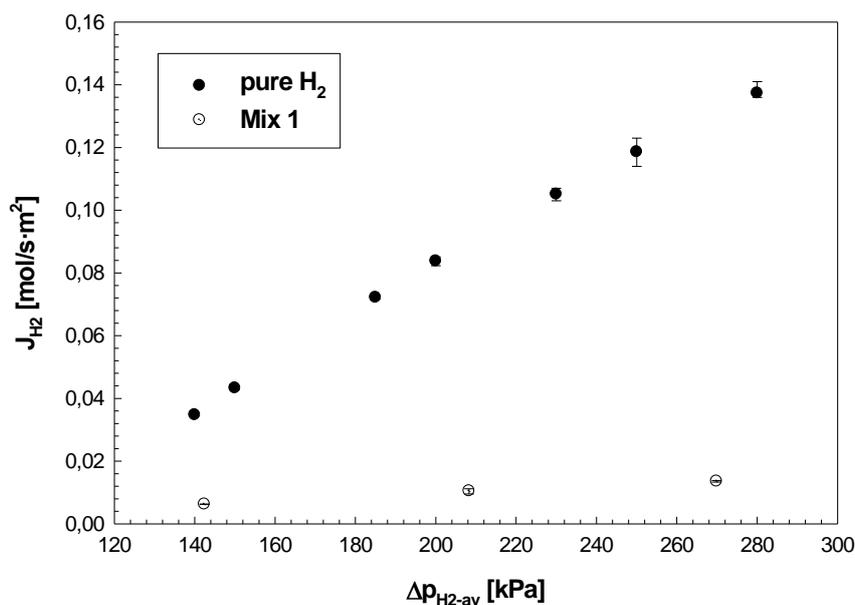


Figura 6. Flusso di H<sub>2</sub> permeante attraverso membrana composita a base di Pd in funzione della media della pressione parziale di idrogeno lato retentato e permeato a T = 390 °C, miscela 1 (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)

È evidente come il flusso di idrogeno permeante attraverso la membrana, ottenuto alimentando al modulo la Mix 1, sia inibito dalla presenza degli altri gas, in particolare dal vapore acqueo e dal monossido di carbonio. In dettaglio, tenendo conto di quanto riportato in [5], l'effetto negativo del CO sulla permeazione di idrogeno è probabilmente causato da suo un adsorbimento competitivo sulla superficie del palladio, mentre l'inibizione causata dal vapor di acqua potrebbe esser dovuta ad un effetto di polarizzazione per concentrazione che, in pratica, si manifesta con un'interazione tra gli atomi di idrogeno contenuti nell'acqua e la superficie del palladio riducendo, così, l'adsorbimento dell'idrogeno molecolare prodotto dalla reazione.

Tale inibizione è anche evidente nei risultati riportati in Figura 7, dove il flusso di idrogeno permeante attraverso la membrana è diagrammato rispetto alla pressione parziale media di idrogeno, a partire dall'alimentazione della miscela binaria e delle due miscele multicomponenti, di cui alla Tabella 2.

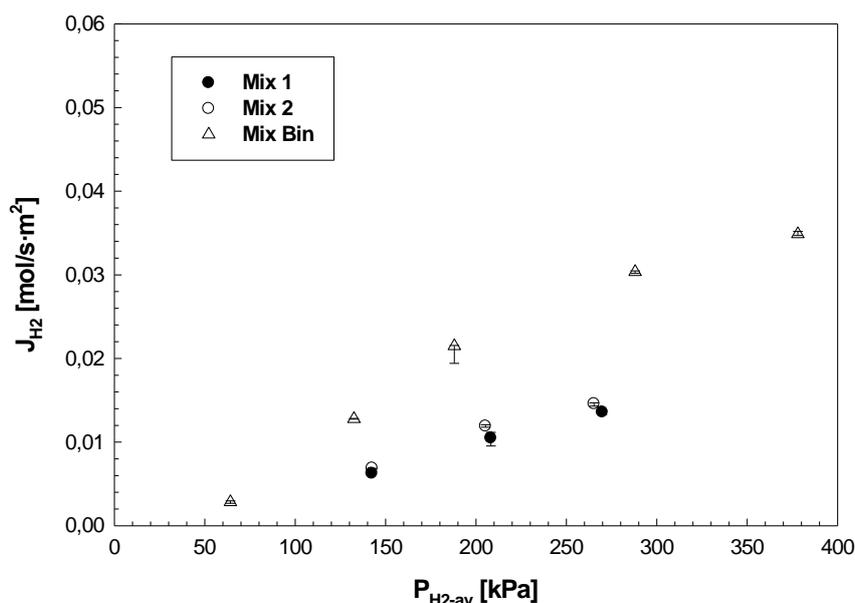


Figura 7. Flusso di H<sub>2</sub> permeante attraverso membrana composita a base di Pd in funzione della media della pressione parziale di idrogeno lato retentato e lato permeato a T = 390 °C.

In particolare, entrambe le miscele multicomponenti (Mix 1 e Mix 2) hanno un contenuto di vapore acqueo pari al 16%, mentre il monossido di carbonio è presente solo in una di esse con un contenuto pari all'8%. Considerato che l'abbassamento del flusso di idrogeno permeante attraverso la membrana che si realizza alimentando entrambe le miscele è pressoché simile, è plausibile che l'effetto di polarizzazione per concentrazione dovuta alla presenza di vapore acqueo inibisca maggiormente la permeazione dell'idrogeno rispetto all'adsorbimento competitivo causato dal monossido di carbonio, come riportato anche in letteratura [5]. Per maggiore chiarezza, in Tabella 3 si riassumono i valori di flusso di idrogeno al variare della media della pressione parziale di idrogeno per le due miscele multicomponenti.

H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> /He/CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	
$p_{H_2-av}$ [kPa]	$J_{H_2}$ [mol/s·m <sup>2</sup> ]	$p_{H_2-av}$ [kPa]	$J_{H_2}$ [mol/s·m <sup>2</sup> ]
142	0.0063	142	0.0069
208	0.0105	205	0.0119
270	0.0136	265	0.0146

Tabella 3. Flusso di idrogeno attraverso membrana composita a base di Pd in funzione della media della pressione parziale di idrogeno lato retentato e lato permeato, T = 390 °C

### 3. Test di permeazione con membrana ceramica commerciale

A differenza di quanto proposto nel precedente paragrafo, dove sono stati presentati i principali risultati di test di permeazione a gas puri o miscele gassose mediante l'utilizzo di una membrana inorganica da laboratorio, operante a medie/alte temperature (400 °C circa), in questo paragrafo vengono proposti i risultati sperimentali ottenuti facendo uso di una membrana ceramica tubolare di tipo commerciale.

Essa è stata acquistata presso la Inocermic e presenta le seguenti caratteristiche:

lunghezza = 10 cm;

diametro esterno = 1 cm

materiale =  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sulla presente membrana sono stati effettuati test di permeazione a gas puri quali CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, calcolandone le relative selettività ideali a T = 27 °C

I risultati di tali test di permeazione sono riportati in Tabella 4, la quale riporta che le selettività ideali mostrate nelle predette condizioni operative sono molto esigue e nell'ordine di circa 1.2.

Inoltre, considerata l'alta permeanza della membrana, non è stato possibile salire di pressione dal lato retentato.

Considerati gli scarsi risultati della membrana ceramica commerciale, si è preferito non testare la medesima utilizzando miscele CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

P <sub>retentato</sub> [kPa]	P <sub>permeato</sub> [kPa]	P <sub>media</sub> [kPa]	Permeanza <sub>CO2</sub> [mol /s·m <sup>2</sup> ·kPa]	Permeanza <sub>CH4</sub> [mol /s·m <sup>2</sup> ·kPa]	Selettività ideale $\alpha_{CO2/CH4}$ [-]
101.3	101.3	101.3	2.89·E-06	2.38·E-06	1.22
111.4	101.3	106.4	9.61·E-06	7.95·E-06	1.21
121.6	101.3	111.4	2.84·E-05	2.95·E-05	1.16

Tabella 4. Selettività ideale per gas puri CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in test di permeazione su membrana ceramica commerciale (Inocermic) condotti a T = 27 °C

Quale commento parziale ai risultati sopra proposti, si può affermare che la tipologia di membrana ceramica commerciale di cui si è fatto uso nella sperimentazione relativa al presente report mostra bassi valori di fattore separativo della CO<sub>2</sub>. Di conseguenza, sarà utile studiare membrane ceramiche prodotte in laboratorio, adeguatamente preparate per meglio offrire fattori di separazione della CO<sub>2</sub>. Al contempo, nelle prossime attività di laboratorio saranno utilizzate membrane polimeriche al fine di confrontare le prestazioni separative con quelle ottenute dall'uso delle membrane inorganiche.

## Bibliografia

1. Y.H. Ma, J.P. Mardilovich, Y. She, "Hydrogen gas-extraction module and method of fabrication", US Patent 6,152,987, November 28, 2000
  2. R. Dittmeyer, V. Hollein, K. Daub, "Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium", *J. Mol. Catal. A Chem.*, 173 (2001) 135 – 184.
  3. P. Pinacci, M. Broglia, C. Valli, G. Capannelli, A. Comite, "Evaluation of the water gas shift reaction in a palladium membrane reactor", *Catal. Today*, 156 (2010) 165 – 172.
  4. I.P. Mardilovich, Y. She, Y.H. Ma, M.H. Rei, "Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support", *AIChE J.*, 44 (1998) 310 – 322.
  5. A. Li, W. Liang, R. Hughes, "The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane", *J. Membrane Sci.*, 165 (2000) 135 – 141.
-