



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sintesi e misura della permeselettività di membrane ceramiche per  
la separazione di gas ( $\text{CO}_2$  -  $\text{CH}_4$ )

*M. Alvisi, E. Serra, R. Rossi, D. Dimaio, M. Massaro, M.L. Protopapa*

SINTESI E MISURA DELLA PERMESELETTIVITÀ DI MEMBRANE CERAMICHE PER LA  
SEPARAZIONE DI GAS (CO<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub>)

M. Alvisi, E Serra, R Rossi, D. Dimaio, M. Massaro, M.L. Protopapa (ENEA)

Settembre 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

# ACCORDO DI PROGRAMMA

Area: *Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente.*

Tematica di Ricerca: *Sviluppo e diffusione dell'uso delle fonti rinnovabili: energia elettrica da biomasse.*

Progetto 2.1.2 *Studi sulla produzione elettrica da biomasse e scarti.*

Obiettivo C.2 *Individuazione dei materiali e dei processi produttivi più idonei per lo sviluppo di membrane ceramiche.*

## **SINTESI E MISURA DELLA PERMESELETTIVITA' DI MEMBRANE CERAMICHE PER LA SEPARAZIONE DI GAS (CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>)**

*M.Alvisi, E.Serra\*, R.Rossi, D.Dimaio, M.Massarò, M.L.Protopapa  
UTTMATB-TEC Brindisi, \*UTTMAT-CHI Casaccia*

### **Obiettivi**

Nonostante sia noto che le membrane inorganiche (ceramiche), a causa di bassi flussi e scarsa selettività siano utilizzate maggiormente per impieghi ad alta temperatura e per processi in cui è necessario separare H<sub>2</sub> da CO<sub>2</sub> (reforming ecc.), in questa sede si è deciso di sviluppare un'attività sperimentale per la messa a punto di membrane inorganiche microporose per la permeazione selettiva di CH<sub>4</sub> vs CO<sub>2</sub> al fine di consolidare una competenza di filiera che consenta di far fronte alla richiesta di membrane inorganiche per impieghi energetici.

*In particolare si ritiene strategico sviluppare membrane ceramiche permselettive (con flussi permeati differenti tra specie di gas di diversa natura) laddove le condizioni di utilizzo (alta temperatura, corrosione, costi di manutenzione) sono critiche per le membrane polimeriche rendendo conveniente l'impiego di membrane ceramiche.*

Le membrane ceramiche permselettive sono costituite da una struttura ceramica a strati con porosità decrescente (da 25 micron a pochi nanometri). In questa sede si è reso necessario reperire supporti ceramici microporosi (commerciali o sviluppati da partner del progetto) costituiti normalmente da allumina o titania o silica sui quali depositare lo strato nano poroso che funge realmente da membrana selettiva.

*Gli obiettivi di questa sotto-attività sono stati:*

- *reperimento di tubi o dischi di materiale ceramico che potessero fungere da supporto per la realizzazione di membrane selettive o direttamente da membrana selettiva*
- *messa a punto dell'apparato sperimentale e della sezione di prova atto ad effettuare misure di flussi permeati in varie condizioni di temperatura e pressione per i gas di interesse*
- *misura dei flussi permeati per i gas di interesse dei supporti ceramici sui quali depositare gli strati selettivi.*
- *sintesi di strati sottili permselettivi di silica tramite deposizione chimica da fase vapore sui supporti ceramici e misura dei flussi permeati e della loro selettività*

### **1. Reperimento membrane ceramiche commerciali microporose**

La ricerca di mercato ha avuto come obiettivo il reperimento di membrane ceramiche o vetrose tubolari con strato esterno finale microporoso (pori inferiori a 1 micron o più precisamente dell'ordine dei nanometri) con caratteristiche di tenuta da vuoto (omogeneità del deposito, assenza di cricche ecc.). L'impianto di permeazione di cui disponiamo ha infatti la possibilità di realizzare la tenuta da vuoto sulla superficie esterna del tubo ceramico da testare.

Tali membrane commerciali potrebbero essere impiegate sia così come acquistate, una volta verificate le caratteristiche di permeazione, sia per depositare strati a porosità inferiore tramite CVD o sol-gel.

Sono state individuate, tra le ditte conosciute ed altre riportate su siti specializzati le seguenti ditte:

1. Pall® Membralox® IC, Ceramic membranes and modules
2. Advanced Glass & Ceramics, Vycor
3. Tami Industries
4. JIANGSU JIUWU HITECH CO.,LTD, Ceramfil® INORGANIC CERAMIC MEMBRANE
5. Inoceramic GmbH (IKTS-Fraunhofer)

Il risultato della ricerca di mercato ha mostrato che:

- 1) Le membrane Pall sono utilizzate per microfiltrazione di liquidi e nonostante abbiano valori di porosità adeguati e/o ottimali presentano lo strato finale selettivo nella parte interna al tubo. Non sono pertanto attualmente utilizzabili nei nostri test.
- 2) Come riportato da ampia letteratura anche i supporti in vetro possono essere ottimali, in particolare a temperature non troppo elevate, e il prodotto Vycor presenta porosità adeguate, purtroppo è uscito di produzione da un paio d'anni e non è ora disponibile.
- 3) Le membrane Tami sono utilizzate solo per filtrazione di liquidi e pertanto presentano il medesimo problema di quelle della Pall.
- 4) La ditta Jiangsu J. Hitech commercializza membrane per trattamenti di separazione di liquidi, contattati hanno risposto che le membrane richieste sono in studio ma non commercializzate quest'anno.
- 5) La ditta Inoceramic spin-off dell'IKTS del fornisce membrane con rivestimento esterno di adeguata porosità e ci ha fornito una quotazione. Alla richiesta del datasheet con le proprietà di permeazione ai gas e la garanzia di tenuta ai gas hanno risposto che tale tenuta non era garantita perché anch'essi utilizzavano tali membrane per processi di separazione di liquidi.

In seguito alla ricerca di mercato effettuata si è deciso ugualmente di sottoporre a test di prova, reperendole tramite un partner di ricerca, alcune membrane IKTS, per verificarne l'idoneità a fungere da supporti microporosi per la sintesi di strati sottili di silice a porosità controllata. Parallelamente si è avviata una collaborazione con FN Nuove Tecnologie e Servizi Avanzati S.p.A. fornendo le specifiche (dimensioni, porosità, tenuta meccanica) dei supporti ceramici, inizialmente in forma di dischi per semplificare le procedure di realizzazione, per individuare un processo a due step (tape casting e CVD) idoneo a produrre ceramiche selettive.

## **2. Descrizione della strumentazione utilizzata per lo studio della permeazione dei gas nei materiali**

L'apparato consente di misurare il flusso e tutte le grandezze fisiche associate di un gas attraverso un campione solido dalla temperatura ambiente fino a 1800 °C (vedi figs. 1, 2 e 3). Data la flessibilità con la quale è stata progettata l'apparecchiatura si possono eseguire anche misure diverse da quelle di permeazione come ad esempio misure di assorbimento e desorbimento dei gas nei materiali.



Fig. 1 Foto di insieme dell'impianto di misura della permeazione dei gas. In questo caso il campione aveva geometria cilindrica.

### *2.1 Descrizione dell'attrezzatura e funzionamento*

Il campione, che può essere sia di geometria cilindrica (tubo) che planare (disco) è il setto di separazione di due camere in cui si produce una condizione di UHV. L'impianto è costruito utilizzando componentistica da UHV. Il bakeout del sistema può essere effettuato usando delle fasce riscaldanti. Il vuoto raggiunto prima del bakeout a 573 K è minore di  $10^{-6}$  Pa ( $10^{-8}$  mbar) e dopo è inferiore a  $10^{-7}$  Pa.

Il gas viene introdotto nell'apparato attraverso l'utilizzo di un flussimetro che accoppiato all'impiego di due manometri capacitivi assoluti (Baratron) permette di determinare una pressione del gas a contatto con il campione (pressione generatrice del flusso di gas permeato) in modo sia stazionario che variabile nel tempo nell'ampio range:  $1100 \text{ mbar} \div 10^{-4}$  mbar.

In funzione della geometria e del tipo di materiale studiato, il campione è riscaldato utilizzando due forni o da fasce scaldanti. In particolare uno dei forni utilizzati (fornito dalla VLT srl) ha una zona utile riscaldata uniformemente di  $300 \text{ mm} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  fino alla temperatura di  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ . La temperatura del campione viene rilevata utilizzando una termocoppia (37 in fig. 2) tipo C (range:  $0 \div + 2320 \text{ }^\circ\text{C}$ ) o una termocoppia tipo K (range:  $-200 \div + 1372 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in contatto con il campione. Il volume della camera dove permea il gas ("camera a valle") viene misurato utilizzando un volume calibrato (30 in fig. 2) mediante una espansione (metodo di Sieverts).

Nel caso di geometria planare il campione viene sigillato tra due flange comprimendo tra le flange stesse due guarnizioni di viton, oro o platino (per campioni di materiale fragile, es. ceramico) a seconda della temperatura alla quale si vuole eseguire la misura sui due lati del campione. Questo sistema consente di ottenere una condizione di alto vuoto.

La presenza di un Quadrupolo di massa Pfeiffer QMS 200 (Prisma) (16 in fig. 2) permette di controllare la presenza qualsivoglia contaminante in ogni parte del dispositivo mediante il sistema di valvole mostrato in figura 2.

L'apparato è stato equipaggiato di un sistema aggiornato di acquisizione dati tramite interfaccia elettronica che permette di sviluppare le misure previste dal programma e di flussimetri per l'immissione controllata di miscele di  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  e di teste di misura per alta pressione.

Per praticità nella realizzazione dei provini l'impianto è stato impiegato (sezione di prova) per misurare campioni con geometria piana (dischetti).

## 2.2 Descrizione dei principali metodi di misura

Al momento iniziale di una misura, in una delle due camere ("camera monte"), viene immesso il gas istantaneamente ad una certa pressione (pressione di studio) cosicché il campione, normalmente a contatto con il vuoto, viene a contatto con il gas alla temperatura di studio su uno dei due lati. Il gas che permea dal campione nell'altra camera può essere misurato utilizzando due tecniche: una si serve di due manometri assoluti (6 e 7 in fig. 2) detta Pressure Rise Method "PRM", l'altra del quadrupolo di massa detta Continuous Flow Method "CFM".

Nel caso del PRM la camera a valle nello stesso istante in cui viene immesso il gas nella camera a monte viene isolata dal gruppo di pompaggio con l'utilizzo di una valvola. Poiché il volume è calibrato, dalla misura della pressione nella camera si può risalire al numero di moli di gas che hanno permeato il campione per unità di area e dalla variazione della misura della pressione si può risalire al numero di moli di gas che hanno permeato il campione per unità di area e di tempo ( $J(t)$ ). Il contributo dovuto all'outgassing dalle pareti della camera a valle può essere valutato eseguendo una misura "blank" nelle medesime condizioni sperimentali di temperatura e UHV senza però immettere gas nella camera a monte. Dalla sottrazione dei due valori di pressione si può risalire al contributo netto della pressione nella camera a valle dovuto alla permeazione del gas attraverso il campione.

Nel caso del CFM il quadrupolo consente misure di flussi permeati estremamente piccoli. Nel caso di misure CFM, poiché il quadrupolo deve lavorare ad una pressione inferiore a  $10^{-2}$  Pa, la camera a valle deve essere sempre mantenuta sotto pompaggio.

La misura si svolge come nel PRM: all'inizio misura nella camera monte viene immesso istantaneamente il gas ad una certa pressione (pressione di studio) cosicché il campione, normalmente a contatto con il vuoto, viene a contatto con il gas alla temperatura di studio su uno dei due lati. Diversamente dal PRM la valvola di esclusione dal sistema di pompaggio non viene chiusa e inoltre viene aperta la valvola a spillo che consente al gas permeato di essere analizzato dal quadrupolo. La pressione parziale del gas in esame misurata dal quadrupolo ad ogni tempo è proporzionale al flusso permeato  $J(t)$ , assumendo che efficienza del pompaggio non sia legata alla pressione. In ogni caso usando il quadrupolo bisogna eseguire un set di misure di calibrazione onde determinare la costante di proporzionalità tra la pressione parziale misurata dal quadrupolo e il flusso ( $J(t)$ ).

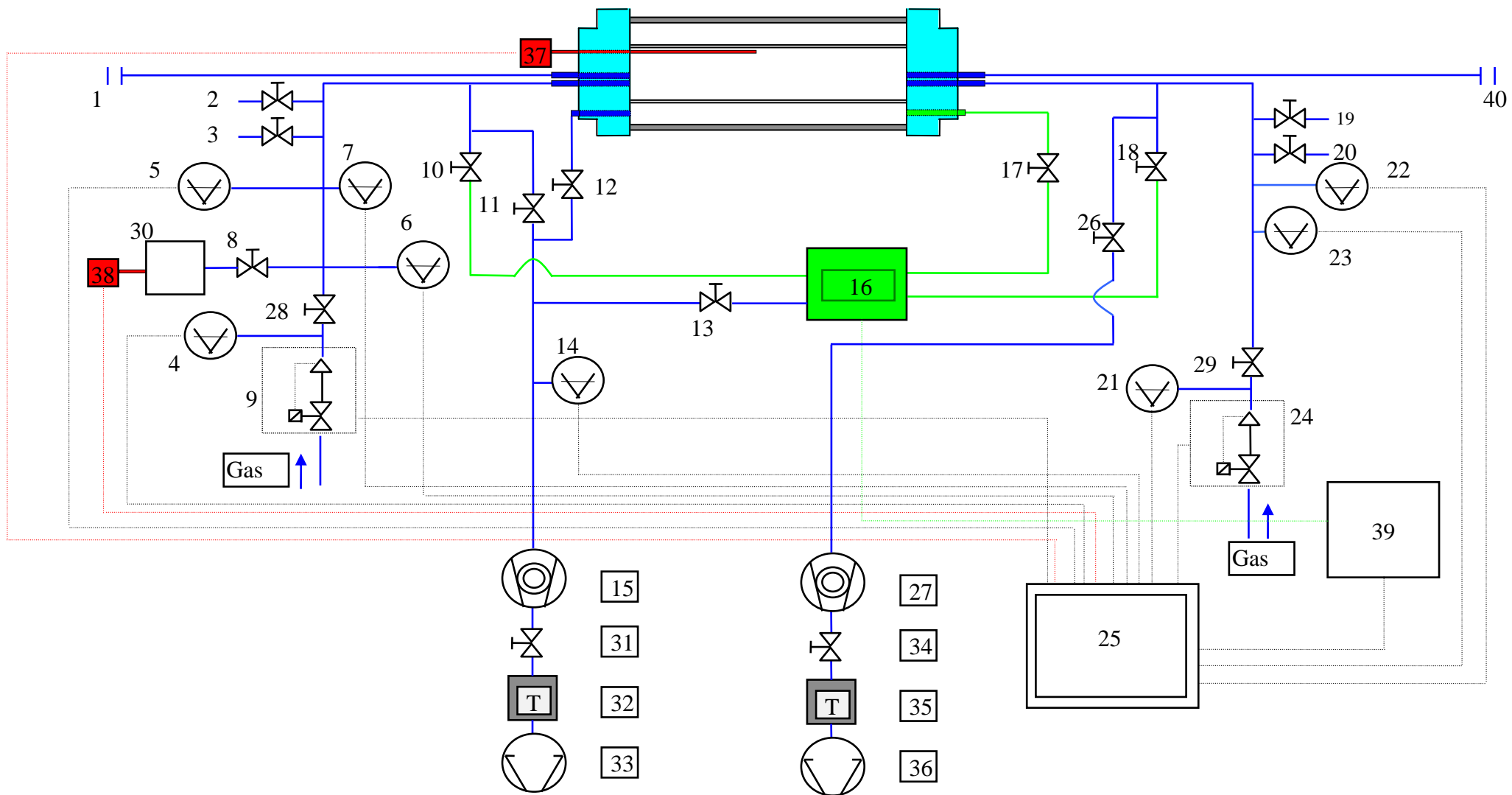


Fig. 2 Schema dell'impianto di misura della permeazione dei gas.

## Legenda

1, 40	Uscite gas chiuse
2, 19	Valvole di sovrappressione (acciaio inox) tarate a 2 bar modello B10 (certificate ISPEL)
3, 8, 11, 12, 13, 20, 26, 28, 29	Valvole manuali tutto metallo modello VM35 flangiate CF35
4, 21	Teste di misura Pfeiffer modello APR 262 (Compact Piezo Gauges). Range 0.2 ÷ 2200 mbar. Riscaldabili fino a 80 °C
5, 14, 22	Teste di misura fu1l range Pfeiffer modello PKR 261 flangiate CF16. Range 1000 ÷ 10 <sup>-9</sup> mbar. Riscaldabili fino a 150 °C
6	Baratron CMR 275 Pfeiffer (Compact Capacitance Gauge) flangiato CF16. Range 0.1 ÷ 10 <sup>-5</sup> mbar
7, 23	Baratron CMR 261 Pfeiffer (Compact Capacitance Gauge) flangiati CF16. Range 10 <sup>3</sup> ÷ 0.1 mbar
9, 24	Flussimetri Qualiflow modello AFC 80MD completi di valvola di blocco e regolabili in pressione per l'immissione dei gas. Precisione: ± 0,5 %. Tempo di risposta: < 100 msec
10, 17, 18	Valvole a spillo riscaldabili fino a 400°C tutto metallo modello VFCR1 flangiate CF35
15, 27	Pompe turbomolecolari Pfeiffer modello TMU 071 P
16	Quadrupolo di massa Pfeiffer QMS 200 (Prisma)
25	PC con la scheda di acquisizione Rayon PCIPORT P588 (RS 232) e software per la gestione delle misure
30	Recipiente in AISI 316L di volume noto di circa 100 cm <sup>3</sup>
31, 34	Valvole manuali Sabri flangiate DN 25 di separazione tra pompa rotativa e pompa turbomolecolare
32, 33, 35, 36	Pompe rotative Alcatel ad olio provviste di filtro a zeoliti modello 2005 SD
37	Termocoppia tipo C con relativo passante da vuoto Range: 0 ÷ + 2320 °C o Termocoppia tipo K Range -200 ÷ + 1372 °C
38	Termocoppia tipo K Range -200 ÷ + 1372 °C
39	Misuratore Multigauges Pfeiffer modello TPG 256 A in grado di leggere 6 teste di misura interfacciato al PC (25)



### 3. Descrizione dell'apparato di deposizione chimica da fase vapore (CVD) per la realizzazione membrane di silica su supporti di allumina

L'apparato utilizzato è stato messo a punto per realizzare depositi di silica da precursore TEOS (tetra-ethyl-ortho-silicate) su supporti a geometria piana e cilindrica, uniformi e con velocità di crescita controllata al fine di realizzare strati nanometrici (inferiori ai 10 nm) o di alcune decine di nanometri.

E' costituito da forni elettrici (0-1800 °C con zona riscaldata omogenea di 30 cm o 0-1400 °C su 10 cm), un reattore di silica fusa evacuato da una pompa rotativa con controllori di pressione e temperatura. Il precursore (TEOS) viene riscaldato in un bubbler e suo flusso controllato da un flussimetro per vapori MKS. I porta campioni realizzati consentono di alloggiare provini di geometria cilindrica (tubi) fino a 30 mm di diametro garantendo un deposito omogeneo sulla parete esterna del tubo o provini a geometria piana garantendo un deposito omogeneo su un superficie. Un flussimetro Qualiflow consente di introdurre il gas reattivo (ossigeno) durante la deposizione.



Fig. 3 Particolare dell'impianto CVD con il sistema di vaporizzazione (bubbler) e controllo di flusso del precursore (TEOS).

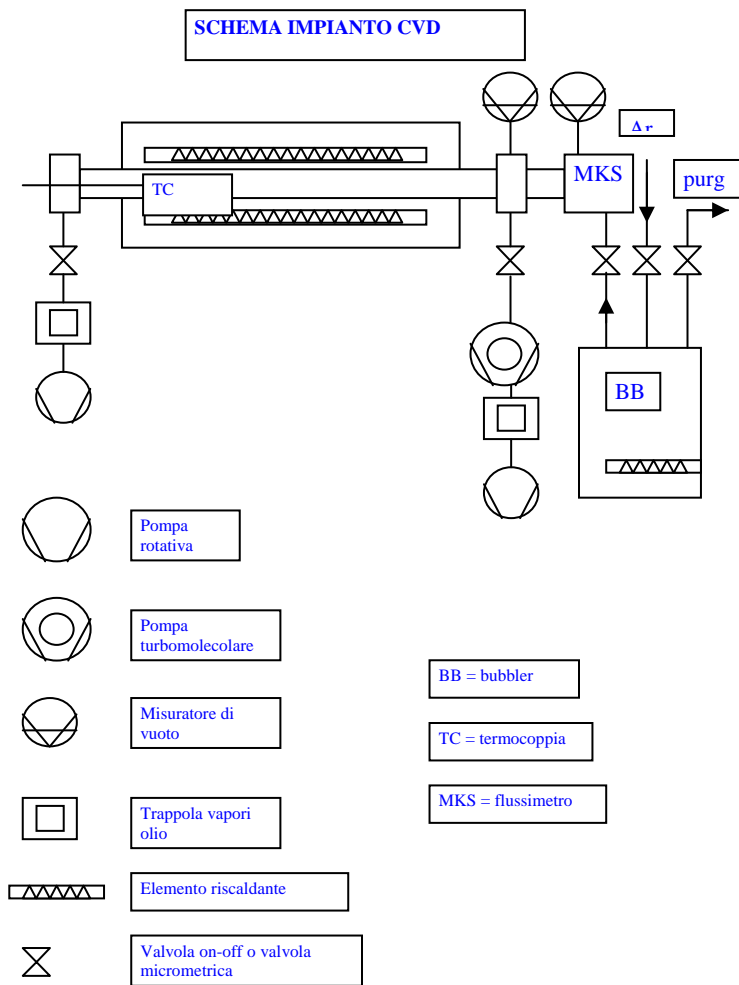


Fig. 4. Schema dell'impianto utilizzato per la deposizione dello strato selettivo di silice.

## 4. Descrizione dell'attività svolta

### 4.1 Misura della permeazione ai gas dei supporti ceramici

In seguito al reperimento dei tubi di ceramica IKTS, tramite partner universitario, è stata verificata la tenuta al vuoto prima e dopo la deposizione di uno strato di silice di circa 60 nm per misurare la differenza di flussi permeati e l'eventuale selettività.

Per effettuare tali misure abbiamo utilizzato una sezione di prova predisposta per geometrie cilindriche (es. in fig. 2).

Per entrambi i provini (tubi IKTS ricoperti e non) la tenuta al vuoto non è sufficiente per discriminare i differenti gas a causa delle perdite, probabilmente rivenienti dalle cricche presenti sul ricoprimento laterale (glass sealing) realizzato dalla ditta.

Non sono dunque stati ritenuti idonei per essere utilizzati come supporti per la realizzazione delle membrane selettive.

Fabbricazioni Nucleari s.r.l. ci ha fornito (come da relazione di FN) due set di campioni piani (dischetti) di allumina realizzati tramite tape-casting:

- Primo set - tre dischi di allumina densa bi-strato con le seguenti caratteristiche (supporto lotto A diam. 42-43 mm, spessore 0,7 - 1 mm, supporti lotto B, B1 diametro

30-30,7 mm, spessore bordo 0,7 - 1 mm, B2 diametro 30,5-31,2 mm, spessore bordo 0,9 - 1,1 mm spessore al centro circa 1 mm)

- Secondo set - tre dischi in allumina bi-strato ottenuti con ciclo di sinterizzazione con l'utilizzo di porosante, di dimensioni (campione 1: diametro 43.5 mm, spessore 1.05 mm circa; campione 2: diametro 31.95 mm, spessore 1 mm circa; campione 3: diametro 32.1 mm, spessore 0.95 mm circa)

Per entrambi i set di campioni è stata misurata la permeabilità mediante l'impianto sopra descritto a temperatura ambiente tramite apposita sezione di prova predisposta per geometrie piane (fig. 4). La tenuta delle membrana è stata realizzata tramite anelli di viton. La planarità e la resistenza meccanica dei dischi ceramici si è mostrata adeguata alle sollecitazioni introdotte dal serraggio della sezione di prova e dalla differenza di pressione introdotta tra camera a monte e camera a valle, in particolare per il secondo set di campioni che presentava una migliore planarità.

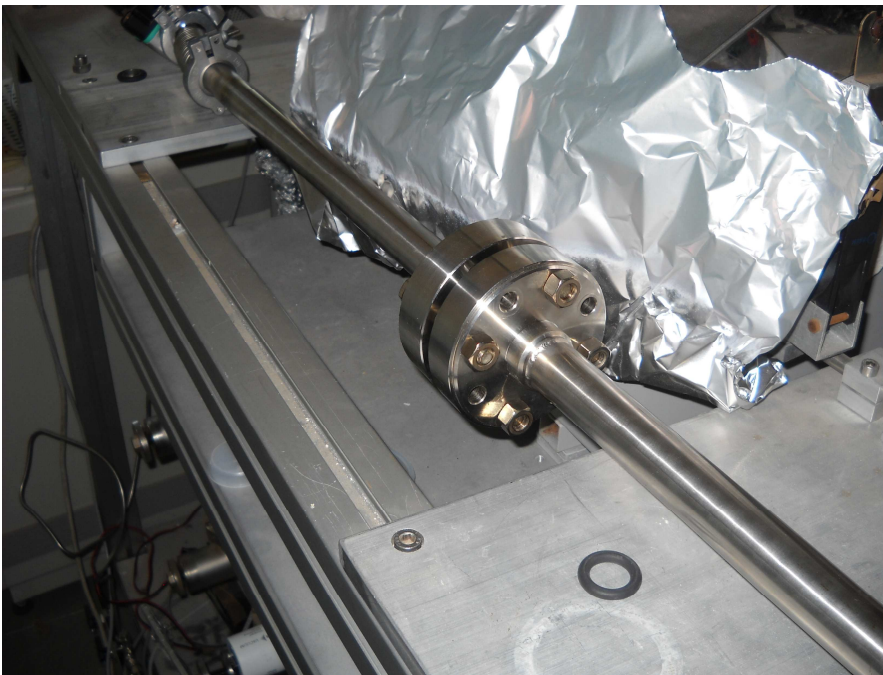


Fig. 4. Sezione di prova (geometria piana) utilizzata per misurare la permeabilità a temperatura ambiente dei dischi di allumina realizzati da Fabbricazioni Nucleari.

Le prove sono state condotte utilizzando il metodo CRM (continuous flow method). Le asperità della superficie, differenti tra una faccia e l'altra del disco e dal primo e secondo set, hanno consentito di raggiungere livelli di tenuta (isolamento della camera a valle e a monte rispetto all'esterno) differenti (da  $10^{-6}$  mbar a  $10^{-2}$  mbar in regime di pompaggio), ma sufficienti per effettuare le misure tramite spettrometro.

Una volta evacuato l'impianto e minimizzate le perdite (Helium leakage) sia nella camera a monte che nella camera a valle, sono stati inseriti nella camera a monte prima l'argon (da 10 a 1000 mbar) poi l'idrogeno (da 10 a 1000 mbar).

I segnali corrispondenti (Ar e H) dello spettrometro di massa, posto nella camera a valle, non hanno mostrato variazioni, confermando la perfetta impermeabilità ai gas di test dei dischi ceramici misurati. Non si è ritenuto utile (vista la impermeabilità all'idrogeno) realizzare le misure programmate con anidride carbonica e metano.

#### *4.2 Sintesi di strati sottili permselectivi di silica tramite deposizione chimica da fase vapore*

Al fine di verificare la riproducibilità della deposizione di strati di silica abbiamo realizzato alcune deposizioni di prova misurando lo spessore e la qualità dello strato di silica su Silicio

bilucidato e Allumina. Le prove su silicio sono state effettuate per poter analizzare la composizione del campione tramite spettrofotometria ottica (misurando la riflettanza e simulandone l'andamento) nel range UV-VIS-NIR (da 200 nm a 1000 nm).

Le deposizioni (CVD) sono state effettuate ad una temperatura di 650 °C con flusso di TEOS di 5 sccm e di Ossigeno di 100 sccm.

Le osservazioni al microscopio elettronico (SEM-FEG ZEISS) in sezione, ottenute clivando il silicio (figura 5) e l'allumina (figura 6) hanno mostrato uno strato di silica denso che ricopre in maniera conforme il substrato. La velocità di crescita è differente per i due substrati utilizzati.

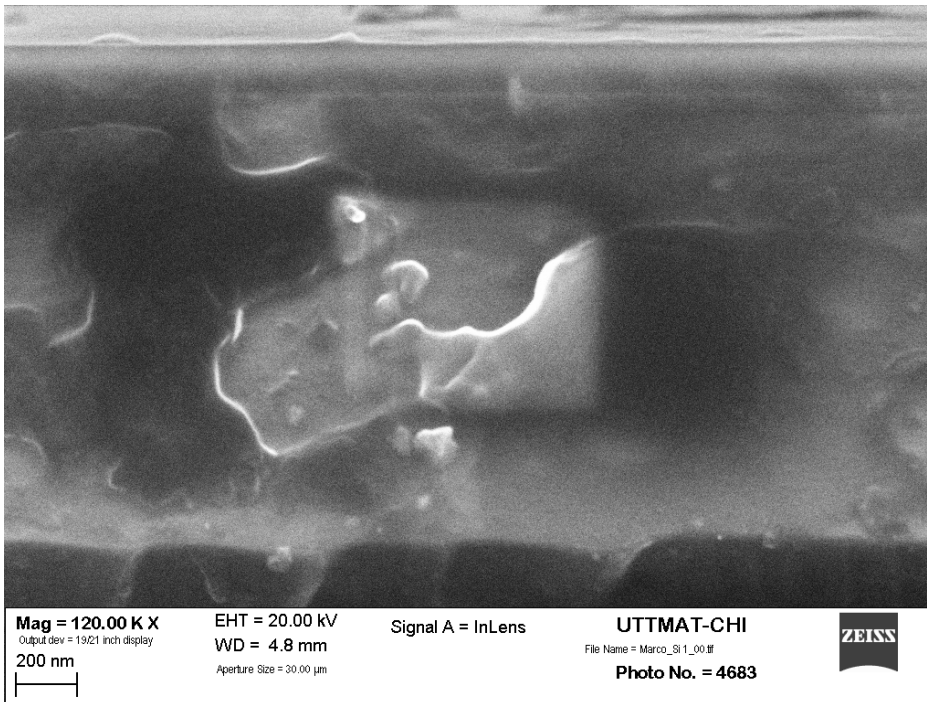


Fig 5. Micrografia (in sezione) al microscopio elettronico a scansione del campione ( $\text{SiO}_2$  CVD 34) realizzato su substrato di silicio lucidato. E' visibile lo strato superficiale di  $\text{SiO}_2$  di circa 170 nm depositato per CVD.

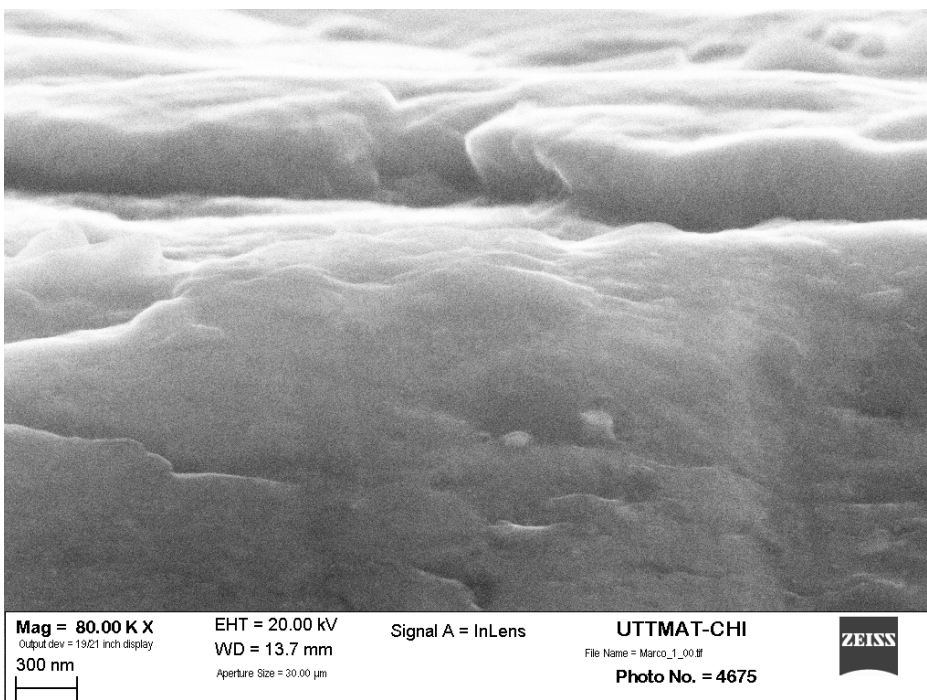


Fig. 6 Micrografia (in sezione) al microscopio elettronico del campione ( $\text{SiO}_2$  CVD 34) su allumina.

Le misure di riflettanza (Fig. 7) dello strato di silice, depositato tramite CVD su substrato di silicio lucidato, hanno confermato la velocità di crescita e la composizione della silice (indice di rifrazione pari a quello di letteratura).

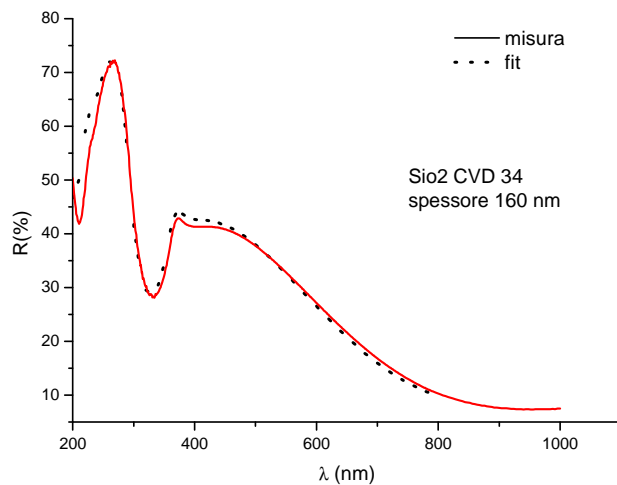


Fig. 7. Esempio di spettro di riflettanza (e di simulazione al computer) di uno strato di Silice depositato su Silicio per determinarne lo spessore e la composizione.

Verificato che il processo di deposizione da fase chimica della silice è riproducibile e produce ricoprimenti conformi, adesi e sufficientemente omogenei in spessore abbiamo ritenuto inutile effettuare i ricoprimenti sui supporti di allumina pervenuti fino ad ora a causa della loro sostanziale impermeabilità ai gas, riservandoci di effettuarli sui supporti con porosità adeguata.

Riteniamo altresì che il processo di tape-casting sviluppato da Fabbricazioni Nucleare, qualora ottimizzato in termini di porosità passante in modo da determinare un misurabile flusso permeato, sia adeguato per produrre i supporti di allumina su cui sviluppare membrane ceramiche selettive ai gas di interesse dell'attività del programma.

## 5. Sintesi dei risultati raggiunti

Le attività svolte hanno portato al raggiungimento dei seguenti risultati:

- È stata verificata la difficoltà sostanziale nel reperire sul mercato supporti ceramici porosi adeguati a costituire la base per membrane ceramiche selettive.
- È stata individuata una procedura di sintesi di supporti ceramici a porosità controllata tramite colatura su nastro (tape casting) che consente di realizzare supporti con tenacità, planarità (in caso di geometrie piane), finitura superficiale (ridotta rugosità) sufficienti all'impiego previsto.
- È stato messo a punto un sistema di misura (apparato sperimentale), dotato di idonee sezioni di prova (geometrie piane e cilindriche) per determinare quantitativamente flussi e specie chimiche (in forma di gas) di miscele (a bassa e media pressione) permeate da membrane ceramiche.
- È stato messo a punto un processo di deposizione da fase chimica, idoneo alla realizzazione di strati di silice nanometrici atti a fungere da membrana ultrasottile selettiva ai gas di interesse. Il processo è risultato riproducibile, determina ricoprimenti aderenti e conformi (ricopertura completa del supporto ceramico).

## 6. Sviluppi futuri

In seguito ai risultati raggiunti si evidenzia che l'attività svolta dimostra che *i materiali e processi messi a punto risultano adeguati all'ottenimento di membrane ceramiche permselective. Necessitano di ulteriore sviluppo per ottimizzare la porosità del supporto ottenuto per colatura su nastro (tape casting) da FN Nuove Tecnologie e Servizi Avanzati S.p.A. e la densità e spessore dello strato selettivo ottenuto per deposizione chimica da fase vapore al fine di misurare i flussi e la selettività delle miscele gassose di interesse (CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>).*