



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Stato dell'arte dei processi di up-grading del biogas

G. Monteleone, M. Carewska, S. Galli, V. Naticchioni

Report RdS/2011/267

STATO DELL'ARTE DEI PROCESSI DI UP-GRADING DEL BIOGAS

G. Monteleone, M. Carewska, S. Galli (ENEA),
V. Naticchioni (Università di Roma La Sapienza – DICMA)

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

1. INTRODUZIONE

2. PROCESSI DI UPGRADING DEL BIOGAS NON BASATI SULLE OPERAZIONI A MEMBRANA

3. PURIFICAZIONE MEDIANTE MEMBRANE

3.1 Separazione di gas mediante membrane

3.2 Meccanismi di permeazione

3.3 Membrane organiche

3.4 Membrane polimeriche

3.5 Membrane a matrice mista

4. APPLICAZIONI INDUSTRIALI DELL'USO DI MEMBRANE POLIMERICHE

5. MODELLI PER SISTEMI A MEMBRANA

Allegato 1: stato dell'arte dei processi di upgrading del biogas non basati su operazioni a membrana (L. Turchetti, M.C. Annesini – Un. di Roma La Sapienza DICMA)

Allegato 2: Stato dell'arte sulla separazione CO₂/CH₄ mediante membrane polimeriche e a matrice mista (M.G. De Angelis, M. Giacinti Baschetti, G.C. Sarti – Un. Di Bologna DICMA)

Allegato 3: Stato dell'arte sui processi di rimozione della CO₂ mediante tecnologie a membrane (V. Calabrò – Un. della Calabria Dip. Modellistica per l'Ingegneria)

Allegato 4: Sviluppo di un processo in membrane polimeriche per la purificazione del biogas da CO₂ e H₂S (A. Molino – ENEA)

Allegati 5 e 6: Analisi dei modelli di sistemi a membrane reperibili in letteratura, Proposta di una metodologia di confronto delle tecnologie (e. Arato, B. Bosio, P. Greppi – Un. di Genova DICAT)

1. INTRODUZIONE

La necessità di ridurre l'utilizzo dei combustibili fossili e le emissioni in atmosfera di metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2) ha spostato l'interesse verso l'incremento della produzione di energia da fonti rinnovabili. Una di queste è il biogas, la cui produzione nei paesi Europei nel 2007 è stata stimata pari a circa 69 TWh e continua ad aumentare è [1].

Con il termine biogas ci si riferisce alla miscela gassosa costituita principalmente da CH_4 (55÷70% vol) e CO_2 (30÷45% vol) prodotta tramite la trasformazione biologica (digestione anaerobica) di rifiuti organici. Oltre ai due componenti principali, il biogas in uscita dal digestore è saturo di vapor d'acqua e contiene impurezze tra cui H_2S , idrogeno, ossigeno, azoto, ammoniaca, silossani, VOCS (composti organici volatili) e particolato. La composizione e il contenuto del metano nel biogas dipendono dal tipo di materiale organico utilizzato nel processo di digestione e dalle condizioni del processo stesso. Nella tabella 1 sono presentati alcuni esempi della composizione del biogas ottenuto da fonti diverse (digestione anaerobica di residui agricoli, gas di discarica, gas di depuratore) [2].

Tabella 1. Composizione di biogas proveniente da diverse fonti [2]

Component	Farm biogas plant	Sewage digester	Landfill
CH_4	55–58	61–65	47–57
CO_2	37–38	34–38	37–41
N_2	Trace	Trace	1–17
O_2	Trace	Trace	0–2
H_2S	<1	<1	<1
H_2O	4–7	4–7	4–7
Aromatic hydrocarbon	Trace	Trace	Trace

Il biogas non può essere utilizzato come combustibile allo stato grezzo, è necessario che la sua composizione soddisfi i requisiti richiesti per l'utilizzo specifico (stufe a gas, motore di un veicolo, immissione nella rete del gas naturale, cella a combustibile, ecc.).

La purificazione dei componenti nocivi presenti in basse concentrazioni viene normalmente indicata come *cleaning*. Mentre per aumentarne il potere calorifico, proporzionale alla concentrazione di metano, deve essere rimossa la CO_2 : con il termine *upgrading* si intende appunto il processo di rimozione dal gas dell'anidride carbonica finché il livello del metano si avvicina a quello del gas naturale (>90%).

Questo documento si occupa dunque dell'analisi dello stato dell'arte dei processi di upgrading del biogas attualmente utilizzati ed in via di sviluppo.

Nella tabella 2 sono elencate alcune delle tecnologie più comunemente utilizzate e sono messi a confronto i relativi vantaggi e svantaggi.

Tabella 2. Vantaggi e svantaggi delle diverse tecnologie di depurazione del biogas [4]

Process	Description	Advantages	Disadvantages
Adsorption	CO ₂ , higher C _x H _y , H ₂ S, SI-, FI-, Cl-components, odours will be removed by activated carbon / carbon molecular sieve	-high gas quality -dry process -no use of chemicals -no process water demand -no waste water -partial removal N ₂ and O ₂ -no bacterial contamination of offgas -proven technology	-H ₂ S pre-treatment -3 to 4 parallel streets needed -CH ₄ level not stabile -complex process -high investment cost
Gas scrubbing	CO ₂ and H ₂ S is absorbed by means of scrubbing fluid (e.g. water, amines, glycol ethane etc.)	-high gas quality -interesting investment costs -no pre treatment necessary -compact process -proven technology -re-use of CO ₂ possible	-disposal waste water -use of process water
Membrane process	CO ₂ is separated due to different permeation rates at a membrane	-dry process -no chemicals -low mechanical wear -compact process	-pre-treatment necessary -low CH ₄ recovery -high investment costs -high energy demand -unstable long-term behaviour -still few references
CO ₂ liquefaction	CO ₂ is liquefied by high pressure and low temperatures and separated by rectification column	-very high gas quality -no chemicals -no water -compact process -re-use of CO ₂ possible	-pre-treatment necessary -very high energy consumption -high investment cost -complex process -only pilot plant references

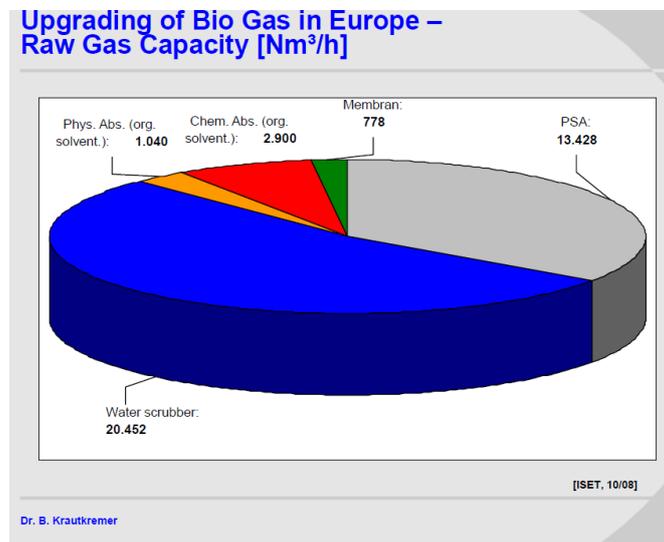
Nella tabella 3 sono messe a confronto le caratteristiche delle diverse tecniche di upgrading, in funzione delle esigenze degli impianti di diversa taglia [9]. Mentre in fig. 1 è illustrata la distribuzione delle tecnologie utilizzate per l'upgrading del biogas, in Europa.

Tabella 3. Proprietà delle diverse tecniche di upgrading (PWS –water scrubbing, CA – catalytic absorption, PSA – pressure swing absorption, MS –membrane separation, CL– cryogenic liquefaction)[9]

	PWS	CA	PSA	MS	CL	Large Scale	Small Scale
Gas quality	High	High	High	High	High	High	High
Gas quantity v.	High	High	Medium	Low	Medium	High	Low
Investment	Medium	Medium+	High	Low	High	Medium	Low
Maintenance	Medium	Medium	Medium+	Low	High	Medium	Low
Operation	Medium	Complex	Complex	Easy	Complex	Medium	Easy
Compact	Medium	Medium	No	Yes	No	Medium	Yes
Methane eff.	High	High	Medium	Low	High	High	Low
Emissions	Low	Low	Medium	Medium	Low	Low	Medium
Waste streams	Continues	Continues+	Batch	Batch	Continues	Continues	Batch

Green: best match for small scale plants Yellow: best match for large scale plants

Figura 1. Distribuzione delle tecnologie utilizzate nell'upgrading del biogas in Europa nel 2008 [3]



2. PROCESSI DI UPGRADING DEL BIOGAS NON BASATI SULLE OPERAZIONI A MEMBRANA

Come già indicato sono diverse le tecnologie utilizzate e consolidate per l'arricchimento in metano di correnti di gas diluite dalla presenza di CO₂.

Tralasciando per un momento le operazioni con separazione mediante membrana, le principali si basano su:

- assorbimento chimico e fisico (water scrubbing, organic physical scrubbing, chemical scrubbing);
- adsorbimento sulla superficie di un solido (PSA - Pressure Swing Adsorption);
- differenti temperature di liquefazione dei gas (separazione criogenica).

L'analisi bibliografica dettagliata di tali tecnologie e di altre innovative è riportata nell' **ALLEGATO 1**.

3. PURIFICAZIONE MEDIANTE MEMBRANE

(informazioni aggiuntive sono contenute negli **allegati 2 e 3**)

L'impiego delle membrane per la separazione dei gas trova diverse applicazioni commerciali (tabella 4) ed è da più di 25 anni in continua crescita, con un giro d'affari di 170 milioni dollari nel 2004 [5]. Nonostante ciò solo il 4% degli impianti di purificazione di biogas in Europa utilizzava nel 2008 questa tecnologia [4].

Tabella 4. Principali campi d'impiego delle membrane commerciali nella separazione dei gas e fornitori. [5]

Gas separation	Application	Supplier
O ₂ /N ₂	Nitrogen generation	Permea (Air Products)
	oxygen enrichment	Generon (IGS), IMS (Praxair) Medal (Air Liquide)
		Parker Gas Separation, Ube
H ₂ /hydrocarbons	Refinery hydrogen recovery	Air Products, Air Liquide Praxair, Ube
H ₂ /CO	Syngas ratio adjustment	as above
H ₂ /N ₂	Ammonia purge gas	as above
CO ₂ /CH ₄	Acid gas treating	Cynara (NATCO),
	enhanced oil recovery	Kvaerner, Air Products
	landfill gas upgrading	Ube
H ₂ S/hydrocarbon	Sour gas treating	as above
H ₂ O/hydrocarbon	Natural gas dehydration	Kvaerner, Air Products
	H ₂ O/air	Air Products, Parker Balston Ultratroc, Praxair
Hydrocarbons/air	Pollution control	Borsig, MTR, GMT
	hydrocarbon recovery	NKK
Hydrocarbons from process streams	Organic solvent recovery	Borsig, MTR, GMT
	monomer recovery	SIHI

L'utilizzo dei sistemi a membrana nel campo della purificazione di biogas può essere favorito da alcuni vantaggi che le stesse presentano. I più importanti sono la sicurezza, la semplicità operativa, la manutenzione facile e il basso costo, il funzionamento senza prodotti chimici pericolosi. Inoltre, la separazione dei gas a membrana è un processo ben scalabile e dal punto di vista economico è vantaggioso se la portata del gas è relativamente bassa e il contenuto in ingresso dell'anidride carbonica relativamente elevato. Per questi motivi la tecnologia di purificazione di biogas a membrane può risultare particolarmente interessante negli impianti di piccola taglia, dove serve un sistema semplice ed economico [3,1,7,8,9].

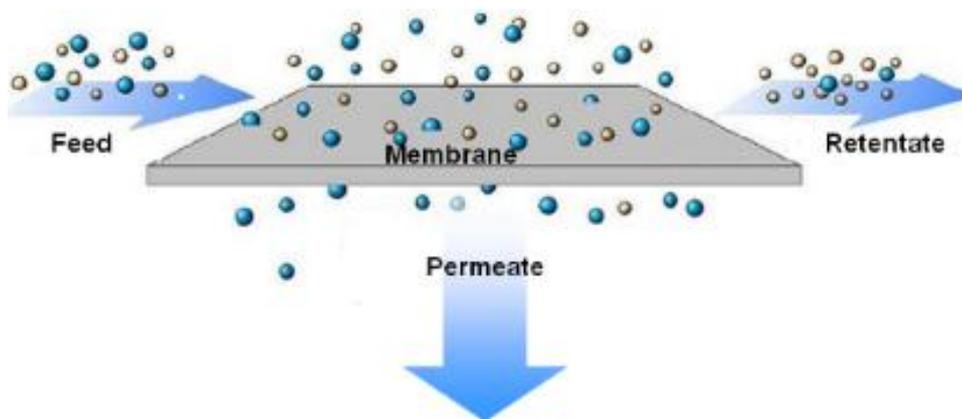
Sono stati sviluppati diversi sistemi di upgrading su piccola scala, ad esempio, dalla società Olandese DMT Environmental Technology: in Ungheria è in funzione un impianto che utilizza la tecnologia water scrubbing (flussi del gas 50 - 100 Nm³/h); inoltre la stessa azienda sta realizzando un sistema a membrane MinoCarbO2rex previsto per flussi di gas grezzo di 50 - 200 Nm³/h, dove il costo del biometano stimato in funzione del flusso è tra 0.43 a 0.21 cent/m³ e la vita dell'impianto tra 7 e 4 anni rispettivamente [9].

3.1 Separazione dei gas mediante membrane

Il concetto della separazione mediante membrane è stato proposto per la prima volta da Graham alla fine dell'ottocento per la dialisi. Negli anni sessanta Loeb e Sourirajan hanno sviluppato e brevettato la prima membrana anisotropa [10]. Le prime membrane per la separazione dei gas sono state commercializzate negli anni settanta per la separazione dell'idrogeno e dagli anni ottanta sono oggetto di un interesse sempre crescente. Infatti sull'argomento escono mediamente più di dieci articoli a settimana e negli ultimi anni sono uscite anche numerose rassegne [6,8,11,12,13,14,15,16,17,30]

Le membrane funzionano come barriere o filtri che fanno passare alcune specie gassose e bloccano le altre. Nel processo di separazione della miscela dei gas i componenti sono separati a causa della diversa permeabilità attraverso il materiale della membrana (figura 2). Le membrane possono essere classificate secondo il materiale in cui vengono prodotte in inorganiche (ceramiche, metalliche, ossidi metallici, setacci molecolari, carbone ecc.), organiche (cellulosa, poliacetati, poliammidi ecc.) e composite, o secondo la loro morfologia in dense o porose (suddivise, a loro volta, in isotrope o anisotrope). Per la separazione dei gas sono state finora commercializzate solo le membrane polimeriche.

Figura 2. Rappresentazione schematica del meccanismo di separazione dei gas mediante una membrana



I parametri fondamentali di una membrana sono la permeabilità (flusso di uno specifico gas attraverso la membrana) e la selettività (la capacità della membrana di far passare una specie gassosa invece dell'altra).

La capacità di separazione dei gas delle membrane dipende da:

- materiale della membrana (permeabilità, coefficiente di separazione);
- struttura della membrana e suo spessore (permeabilità);
- configurazione della membrana (foglio piatto, fibre vuote);

- progettazione del modulo e del sistema (spirale avvolta, piatto-cornice, fibre vuote). [12]

Nel seguito si danno alcune informazioni sintetiche sui principi di funzionamento, sui tipi di membrane utilizzate per la separazione del gas e sulle principali configurazioni dei moduli a membrana.

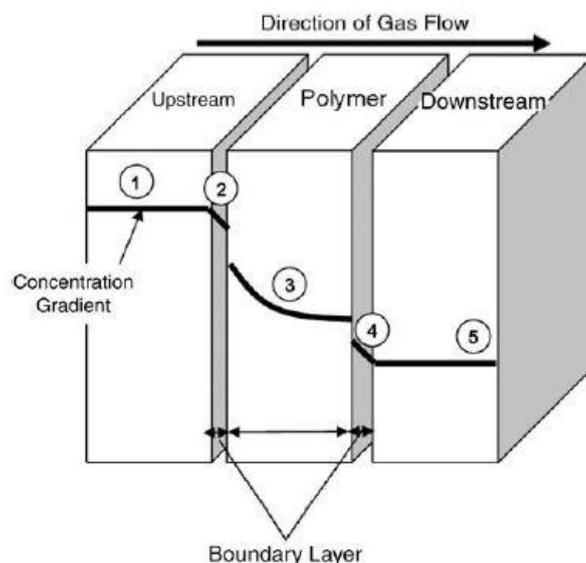
3.2 Meccanismi di permeazione nelle membrane

Ci sono diversi modelli matematici che descrivono il meccanismo della permeazione del gas attraverso le membrane: soluzione-diffusione, diffusione di Knudsen, setaccio molecolare, diffusione di superficie e condensazione capillare.

Nel caso delle membrane polimeriche non porose la permeazione di solito è rappresentata mediante il meccanismo dissoluzione - diffusione, illustrato nella figura 3. Secondo questo meccanismo il processo di trasporto del gas attraverso una membrana procede con cinque stadi consecutivi:

- adsorbimento del gas sul lato ad alta pressione della membrana,
- dissoluzione del gas nella membrana,
- diffusione del gas attraverso la membrana verso il lato a bassa pressione,
- rilascio del gas dalla soluzione sul lato opposto della membrana,
- desorbimento del gas dal lato della membrana a bassa pressione [18].
-

Figura 3. Rappresentazione schematica del processo di permeazione del gas attraverso la membrana polimerica secondo il meccanismo dissoluzione - diffusione [18].



Il trasporto del gas attraverso una membrana polimerica densa può essere descritto mediante la legge di Fick (equazione 1):

$$J = \frac{D \times \Delta p \times S}{l} \quad (1)$$

dove:

J - è il volume molare del gas che attraversa la membrana per unità di misura di superficie della membrana stessa [cm³ (STP) del gas/cm²],

D - è il coefficiente di diffusività del gas attraverso la membrana [cm²/s],

Δp - è la differenza di pressione parziale del gas tra i due lati della membrana,

l - è lo spessore della membrana.

Il prodotto del coefficiente di diffusività D [cm²/s] per il coefficiente di solubilità S [cm³ - gas/cm³ - polimero, cm Hg] è il coefficiente di permeabilità P [Barrer]¹, che rappresenta la capacità delle molecole di passare attraverso una membrana .

$$P = D \times S \quad (2)$$

Il coefficiente di diffusibilità D è una misura della mobilità della molecola che deve passare attraverso gli spazi tra le catene polimeriche. D diminuisce sempre con l'aumento della dimensione delle molecole. Il coefficiente di solubilità S dipende sia dalla condensabilità del gas sia dalla sua capacità di penetrazione dentro il polimero. La separazione dei diversi componenti della miscela avviene a causa della differenza di solubilità e di mobilità dei diversi gas nel materiale della

¹ Il Barrer anche se non è una unità SI, è comunque molto utilizzata. 1 Barrer = 10⁻¹¹ (cm³ O₂)cm cm⁻² s⁻¹ mmHg⁻¹, dove O₂ rappresenta la quantità molare dell'ossigeno che potrebbe occupare 1 cm³ in condizioni standard di temperatura e pressione, "cm" rappresenta lo spessore della membrana e "cm⁻²" l'inverso della sua superficie. In SI 1 Barrer = 3.345 x 10⁻¹⁶ kmol m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹. Altre unità SI: m³(STP)m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹, m³ m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹, kg m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹ [22]

membrane. La selettività del polimero verso il gas A rispetto a un altro gas B $\alpha_{A/B}$ è definita come rapporto dei loro coefficienti di permeabilità (equazione 3)

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} \quad (3)$$

Dove D_A/D_B rappresenta la selettività di mobilità o di diffusività e S_A/S_B la selettività di solubilità. Nella miscela gassosa la relazione tra D_A/D_B e S_A/S_B determina se la membrana è selettiva verso le molecole del gas A o del gas B. Un gas può avere un alto coefficiente di diffusività o coefficiente di solubilità o entrambi ma in generale il coefficiente di diffusività diminuisce e di solubilità aumenta con l'aumento delle dimensioni delle molecole del gas. Perciò le membrane polimeriche mostrano una correlazione inversa tra permeabilità e selettività, infatti esiste un limite alle proprietà di permeabilità e selettività rappresentato dalla curva di Robeson (figura 4) [19].

I polimeri utilizzati per la produzione delle membrane per la separazione dei gas possono essere divisi in due gruppi, in funzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) che può essere compresa tra circa -120°C e circa $+300^\circ\text{C}$. I polimeri vetrosi hanno T_g relativamente alta, alta temperatura di fusione e alta cristallinità, invece polimeri gommosi sono amorfi, con T_g relativamente bassa. I polimeri gommosi sono più permeabili per le grosse molecole, mentre quelli vetrosi lo sono per le piccole molecole. Nella figura 5 vengono presentati i valori di permeabilità in funzione della grandezza della molecola del gas per un polimero vetroso (polieterimide) e per uno gommoso (polyisopropene) [18].

Per le applicazioni industriali vengono utilizzati preferibilmente i polimeri vetrosi più permeabili per le molecole piccole, data la loro alta selettività e le buone proprietà meccaniche [13].

Figura 4. A. Curva limite di Robeson per la separazione CO_2/CH_4 mediante membrane polimeriche (i punti blu rappresentano una nuova famiglia di polimeri termicamente riarrangiati) B. Alcuni dati sperimentali riguardanti specifici polimeri (la permeabilità di CO_2 $P(\text{CO}_2)$ è espressa in Barrer). [19]

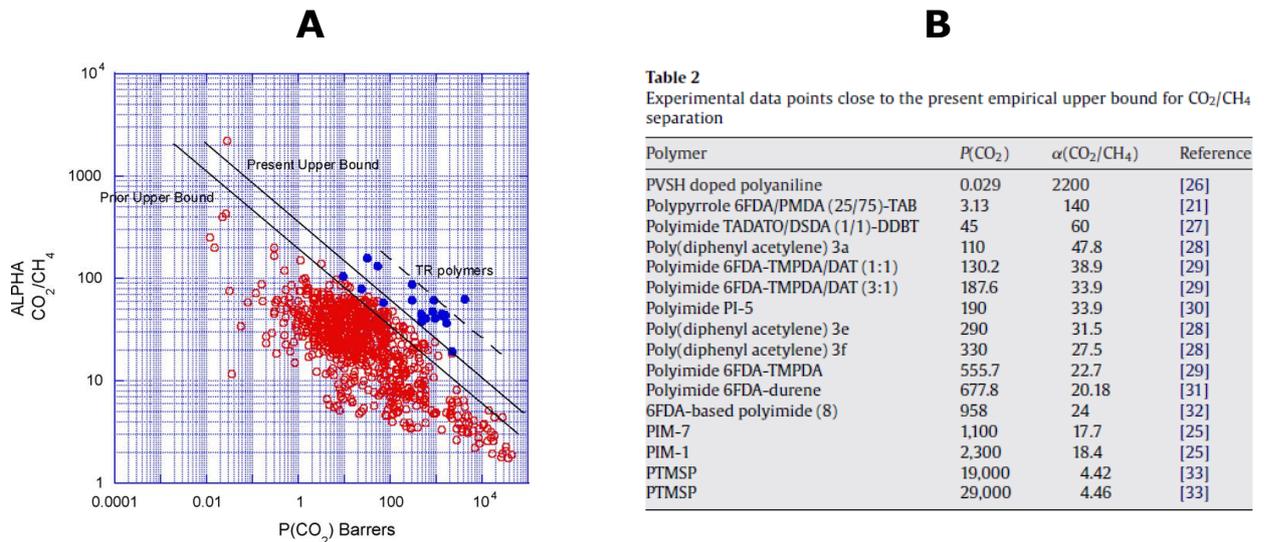
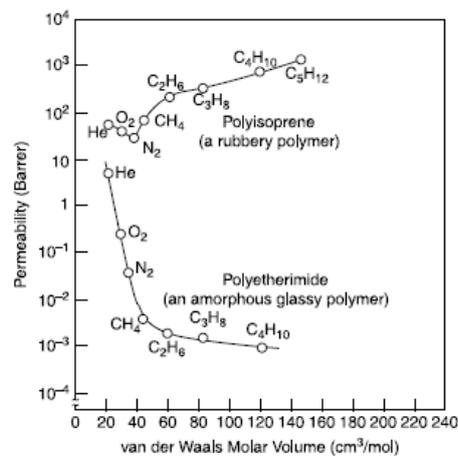
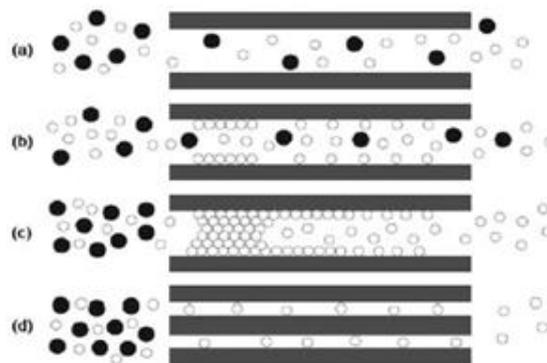


Figura 5. Permeabilità in funzione della grandezza della molecola del gas per un polimero vetroso (polieterimide) e per uno gommoso (polyisopropene) [18].



Nel caso di membrane inorganiche porose il trasporto di massa avviene in base alle dimensioni molecolari e al peso del gas e possono agire quattro diversi meccanismi di diffusione: diffusione tipo Knudsen, diffusione di superficie, condensazione capillare e setaccio molecolare. Nella figura 6 [20] sono presentati in maniera schematica questi quattro meccanismi.

Figura 6. Meccanismi di trasporto in membrane porose: (a) diffusione tipo Knudsen, (b) diffusione di superficie, (c) condensazione capillare, (d) setaccio molecolare [20]



Nella diffusione di Knudsen (fig. 6a) i componenti del gas sono separati sulla base della differenza del percorso medio delle molecole del gas.

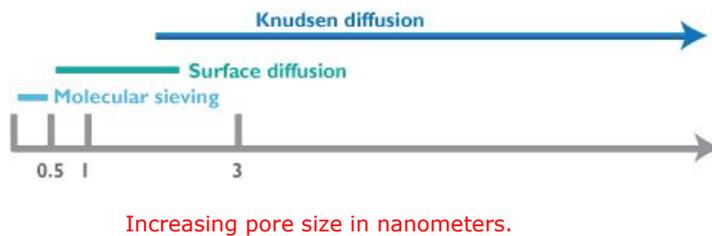
Nella diffusione di superficie (fig. 6b) le molecole gassose con una maggiore polarità vengono adsorbite in maniera selettiva dalle pareti porose della membrana e migrano lungo la loro superficie spostandosi da un sito all'altro.

La condensazione capillare (fig. 6c) avviene se una fase condensata riempie parzialmente i pori della membrana. Se i pori sono totalmente riempiti dalla fase condensata, solo le sostanze solubili nella fase condensata possono permeare attraverso la membrana.

Nella tecnica del setaccio molecolare la dimensione dei pori è tale che solo le molecole gassose più piccole possono permeare attraverso la membrana, quindi i componenti del gas sono separati sulla base del diametro delle molecole [20]

Il meccanismo di trasporto attraverso una membrana porosa in parte dipende dalle dimensioni dei pori della membrana e nella figura 7 è raffigurata questa relazione per le membrane porose al carbonio.

Figura 7 . Relazione tra il meccanismo di trasporto attraverso una membrana porosa e la dimensione dei pori [21]



3.3 Membrane polimeriche

Le membrane polimeriche per la separazione dei gas sono le uniche finora commercializzate, anche se la ricerca sui nuovi materiali continua. I polimeri presentano vantaggi in termini di proprietà meccaniche e di facilità di lavorazione con tecniche consolidate ed economiche, ma comunque sono soggetti al limite di Robeson tra il flusso del permeato e la selettività (figura 4). Per la separazione dei gas sono stati sintetizzati, studiati e descritti centinaia di polimeri ma solo una decina è utilizzata nelle applicazioni industriali. Inoltre quasi tutti questi polimeri sono stati già sviluppati in precedenza per altri impieghi [5]. Ci sono diversi libri, articoli e review che danno informazioni sui tipi di polimeri studiati, le loro proprietà, i vantaggi e svantaggi nell'applicazione per la separazione dei gas [5,6,11,13,15,18].

Nella scelta del polimero per uno specifico impiego vanno presi in considerazione non solo un'adeguata permeabilità e selettività ma anche una serie di altri requisiti, cioè il materiale deve:

- avere basso costo,
- essere facilmente processabile,
- avere buona stabilità meccanica, termica e chimica.

Inoltre nel caso della separazione dei gas che contengono CO₂ il polimero della membrana si può rigonfiare a causa della plastificazione causata dalla CO₂ sciolta nella membrana stessa, fenomeno che aumenta con la pressione e la concentrazione della CO₂; quindi è importante conoscere i valori critici di questi parametri. Infine, per una data membrana polimerica, la capacità di separazione dei gas nella miscela gassosa dipende fortemente non solo dalla natura del polimero ma anche dai parametri tecnologici del processo, cioè dalla differenza di pressione tra i due lati della membrana, dalla composizione del flusso gassoso, dalla temperatura del processo ecc [5].

Il flusso del gas attraverso una membrana è proporzionale alla sua superficie ed è in proporzione inversa al suo spessore (equazione 1), quindi per ottenere elevati tassi di permeazione la membrana deve essere sottile e avere un'ampia superficie. La riduzione dello spessore causa comunque un forte peggioramento delle proprietà meccaniche. Questo problema è stato superato producendo membrane eterogenee dove un sottile strato denso della parte attiva della membrana è attaccato ad un supporto poroso dello stesso o di un altro materiale (figura 8 D).

Le membrane polimeriche industriali per la separazione dei gas vengono prodotte o sotto forma di fogli sottili o di fibre vuote con il diametro di 50 - 500 μm , che in seguito vengono assemblati in moduli all'interno di un contenitore pressurizzato. Ci sono tre principali configurazioni degli elementi a membrane all'interno di un modulo: a spirale avvolta (spiral-wound membrane element), a capillari vuoti (hollow fiber membrane element) e a piatto cornice (envelope-type membrane element) (figura 8 A,B,C) [5,18].

Nella tabella 5 vengono presentati i valori di permeabilità e selettività dei polimeri utilizzati nelle membrane commerciali per i più comuni gas e nella tabella 6 le informazioni sui produttori, sul mercato dei materiali e sui tipi di moduli utilizzati.

Tabella 5. Permeabilità e selettività delle membrane polimeriche per la separazione dei gas (CA cellulose acetate, EC ethyl cellulose, PC polycarbonate (brominated), PDMS polydimethylsiloxane, PI polyimide, PMP polymethylpentene, PPO polyphenyleneoxide, PSI polysulfone [15].

Polymer	Permeability at 30 °C/Barrer					Selectivity		$T_g/^\circ\text{C}$
	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ -CO ₂	CO ₂ -CH ₄	
CA	2.63	0.21	0.59	0.21	6.3	0.41	30.0	80
EC	87	8.4	26.5	19	26.5	3.33	1.39	43
PC	—	0.18	1.36	0.13	4.23	—	32.5	150
PDMS	550	250	500	800	2700	0.20	3.38	-123
PI	28.1	0.32	2.13	0.25	10.7	2.63	42.8	317
PMP	125	6.7	27	14.9	84.6	1.49	5.75	30
PPO	113	3.81	16.8	11	75.8	1.49	6.89	210
PSf	14	0.25	1.4	0.25	5.6	2.5	22.4	190

1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$.

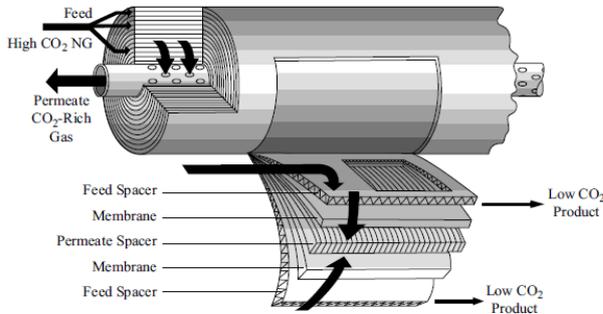
Tabella 6. Principali fornitori delle membrane per la separazione di CO₂ [8]

company	principal natural gas separation	membrane module type	membrane material
Medal (Air Liquide)	CO ₂	hollow fiber	polyimide
W.R. Grace	CO ₂	spiral-wound	cellulose acetate
Separex (UOP)	CO ₂	spiral-wound	cellulose acetate
Cynara (Nateco)	CO ₂	hollow fiber	cellulose acetate
ABB/MTR	CO ₂ , N ₂ , C ₃₊ hydrocarbons	spiral-wound	perfluoro polymers silicone rubber
Permea (Air Products)	Water	hollow fiber	polysulfone

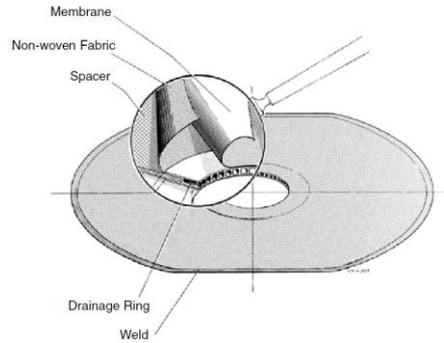
Figura 8. Principali configurazioni dei moduli a membrane per la separazione dei gas (A,B,C) e schema della struttura delle membrane a fibre vuote (D) [5,18,23]

A – Spirale avvolta

Spiral Wound Membrane Element

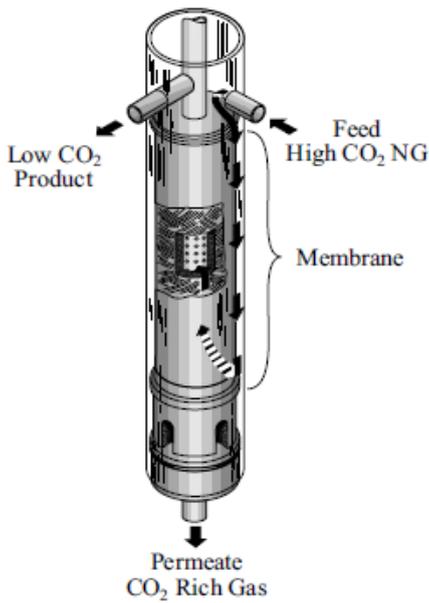


B – Piatto cornice



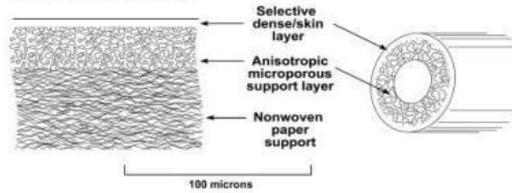
C – Fibre vuote

Hollow-Fiber Membrane Element



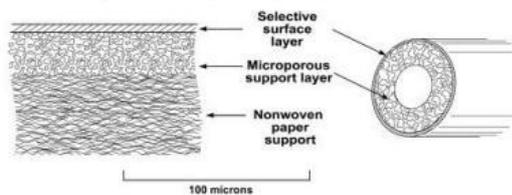
a) Anisotropic Loeb-Sourirajan Membranes

Made by a precipitation process. The same polymer is used for the selective layer and the microporous support layer.



b) Composite Membranes

Made by overcoating a preformed microporous support with a dense selective layer. The selective layer and the microporous support layer are made from different materials.



D – Struttura membrana a fibre vuote

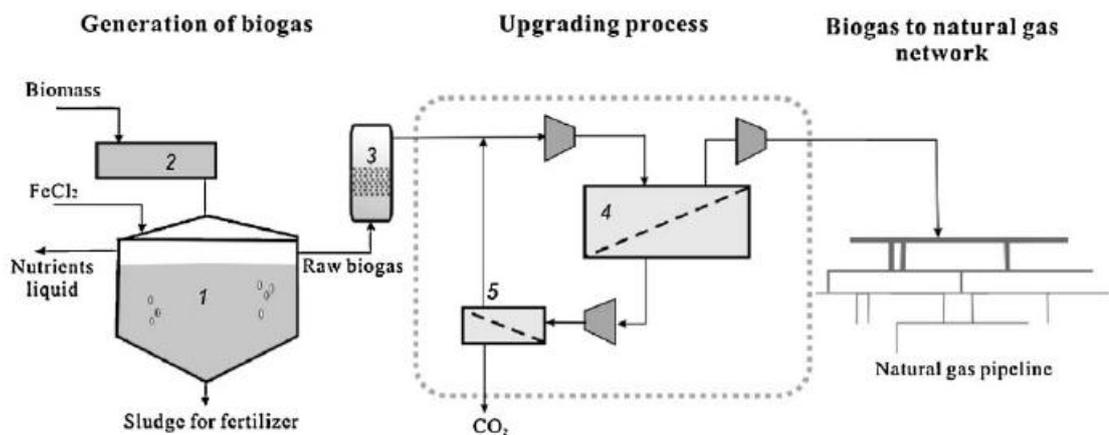
Upgrading del biogas con le membrane polimeriche

E' stato già accennato in precedenza che la tecnologia di upgrading a membrane risulta la più adatta negli impianti di piccola taglia dove serve un sistema relativamente semplice, a bassa manutenzione ed economico [1,2,7,8,9]. Perciò può essere particolarmente interessante nel trattamento del gas ottenuto da digestione anaerobica delle biomasse. Nella figura 9 è presentato lo schema di un impianto a membrane per la produzione di gas di rete partendo dal prodotto della digestione anaerobica.

Il primo impianto per la separazione mediante le membrane del gas di discarica è stato messo in funzione negli Stati Uniti negli anni '70 del secolo scorso, seguito da un altro in Olanda [8]. Negli anni '80 le società produttrici di membrane sono entrate nel mercato dell'upgrading del gas naturale mettendo in commercio i sistemi per la rimozione di anidride carbonica in concorrenza con l'assorbimento amminico.

I primi impianti a membrana per la separazione dell'anidride carbonica da gas naturale sono stati prodotti da Grace Membrane Systems (una divisione di WR Grace), Separex (parte di UOP) e Cynara (ora parte di Natco). Le prime membrane per la separazione di CO₂ sono state fatte in acetato di cellulosa utilizzando il metodo di Loeb-Sourirjan (figura 8D)[8]. Questo polimero è ancora largamente utilizzato anche se negli ultimi 15 anni sono comparse sul mercato membrane con prestazioni molto buone prodotte con polimeri come il poliammide (prodotte da Medaglia, una divisione di Air Liquide) o polimeri fluorurati (ABB/MTR) (tabella 5).

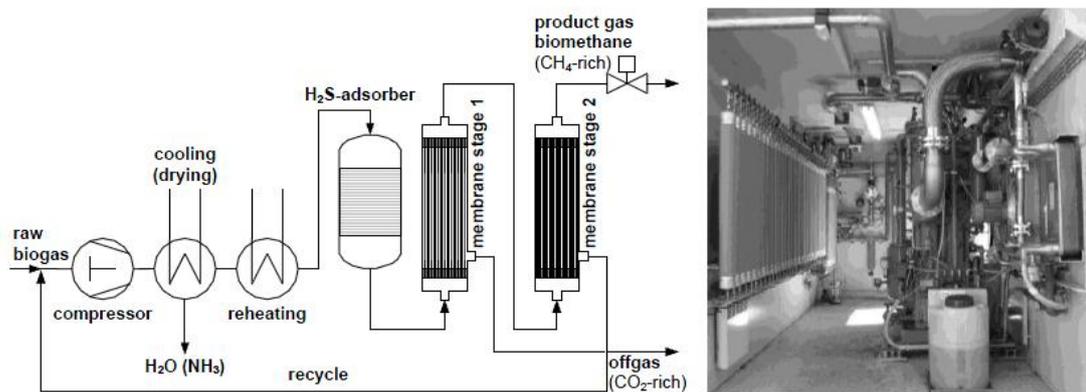
Figura 9. Schema di un impianto a membrane a due stadi per upgrading di biogas "in azienda", 1-bioreattore, 2- concentratore, 3- filtro, 4- modulo a membrane 1° stadio, 5- modulo a membrane 2° stadio [2]



Per la separazione dell'anidride carbonica dal metano nel biogas vengono utilizzate membrane polimeriche permeabili alla CO₂ (tabella 5), membrane che, oltre alla CO₂, di solito sono anche permeabili ad acqua, H₂S, ossigeno e ammoniaca. Dato che l'anidride carbonica attraversa la membrana, il gas residuo (retentato) è ricco

di metano, mentre il permeato è ricco di CO_2 (figure 8C, 2). Tuttavia va ricordato che le prestazioni di tutte le membrane polimeriche sono limitate dal diagramma di Robeson (figura 4). Infatti i primi impianti che operavano a pressioni elevate subivano consistenti perdite di metano (fino al 25%). Attualmente gli impianti operano a pressioni intorno a 8 bar con perdite di metano di gran lunga inferiori. Nel 2007 è stato commissionato in Austria (Bruck) un impianto con una nuova progettazione a due stadi sviluppato dal Politecnico di Vienna e dalla compagnia Axiom. Nel 2009 in Europa funzionavano quattro impianti di upgrading di biogas a membrane, due in Olanda (Beverwijk, Collendoorn) e due in Austria (Bruck/Leitha, Margerethen am Moos) [1]. Gli impianti austriaci sono di taglia più piccola (70 e $180 \text{ nm}^3/\text{h}$) rispetto a quelli olandesi ($357 \text{ nm}^3/\text{h}$), ma la percentuale del metano nel gas residuo è più alta (95%) rispetto all'88 % degli impianti Olandesi. Nella figura 5 è presentato lo schema dell'impianto a membrane per l'upgrading del biogas di Bruck (Austria).

Figura 10. Schema dell'impianto a membrane di upgrading del biogas di Bruck (Austria) [7]

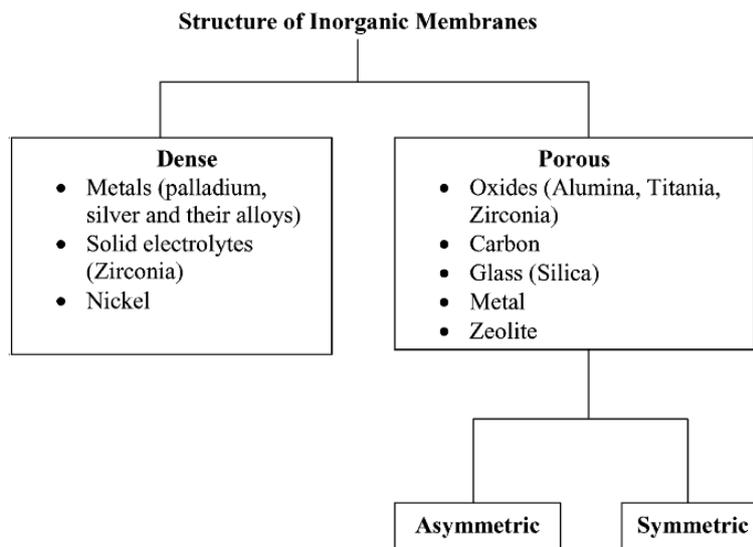


3.4 Membrane inorganiche

Le membrane inorganiche hanno di solito una migliore capacità di separazione dei gas rispetto alle membrane polimeriche e anche una migliore stabilità chimica e termica. Ciò nonostante non sono state ancora commercializzate perché sono costose, fragili e difficili da produrre in maniera riproducibile, quindi anche in scala industriale [5,14,18]. Nella figura 11 sono presentati in maniera schematica diversi tipi di membrane inorganiche per la separazione dei gas.

Tra le diverse membrane inorganiche per la separazione di CO_2/CH_4 sono utilizzate quelle in zeolite (SAPO-34, DDR, Zeolite T). Invece le più vicine alla commercializzazione sono state all'inizio degli anni duemila le membrane al carbonio utilizzate per la separazione dell'idrogeno [5] .

Figura 11. Tipi delle membrane inorganiche utilizzate per la separazione dei gas [24]



Membrane zeolitiche

Le zeoliti sono alluminosilicati microporosi, con la formula generale $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]mH_2O$, dove i cationi M di valenza n neutralizzano le cariche negative sul reticolo di alluminosilicato. Le proprietà delle zeoliti derivano dalle particolari caratteristiche delle loro strutture cristalline dato che i pori di dimensioni molecolari (generalmente tra 0.3 e 1nm) fanno parte della struttura. I pori delle zeoliti sono uniformi e le loro dimensioni possono essere controllate modificando la struttura cristallografica; inoltre è possibile, mediante opportune modifiche della composizione chimica, cambiare la polarità di questi materiali rendendoli più o meno selettivi verso alcuni gas della miscela da separare. La zeolite è in grado di separare le molecole in funzione di dimensioni, forma, polarità, ecc. Molte zeoliti sono stabili alle alte temperature (superiori a 500°C) in ambiente acido o alcalino [13,17].

Le membrane zeolitiche autosupportate sono difficili da sintetizzare e le strutture risultanti sono molto fragili. Per ottenere membrane più resistenti dal punto di vista meccanico di solito si sceglie di far crescere le zeoliti su supporti porosi ($\alpha-Al_2O_3$, acciaio inox, lana d'acciaio, ecc.). Ciononostante risulta ancora complicata la preparazione di membrane zeolitiche supportate abbastanza sottili ($<1.5\mu m$), con buona resistenza meccanica e prive di difetti, cosa necessaria per avere rispettivamente alte permeabilità e selettività. Per tali motivi questo tipo di membrane per la separazione dei gas è attualmente ancora lontana dalla commercializzazione [17]. Sono stati invece commercializzati i supporti porosi in zeolite [25].

Membrane zeolitiche per la separazione di CO₂/CH₄

Alcune delle membrane zeolitiche (SAPO-34, DDR, Zeolite T) sono state studiate per la separazione di CO₂/CH₄ con risultati molto promettenti [26,27,28,29].

Carreon et. altri [26] hanno studiato le membrane in zeolite SAPO -34 supportate su allumina o acciaio inox porosi. Le membrane da loro preparate hanno la selettività CO₂/CH₄ pari a 227 con permeanza di CO₂ $\sim 2.2 \times 10^{-6}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ a 295K e la pressione di alimentazione di 224 kPa (2.24 bar). Inoltre hanno dimostrato che la prestazione della membrana in termini di selettività dipende dalle dimensioni dei cristalli di zeolite utilizzati come semi di germinazione per la crescita della membrana. Himeno [28] ed altri hanno ottenuto per la separazione della miscela equimolare di CO₂/CH₄ mediante membrana in zeolite DDR a 298K una selettività di 170 misurata con il metodo di "gas sweep" e una selettività di 336 misurata con il metodo di misura a pressione costante. Invece Cui [27] ha trovato per la miscela CO₂/CH₄ (50/50 mol%) una selettività di 400 (misurata con il sistema vacuum time-lag method) a 308K per la membrane in zeolite T sintetizzata su supporti di mullite.

Membrane a setacci molecolari al carbonio

Le membrane microporose a setacci molecolari al carbonio di solito vengono fabbricate mediante la pirolisi (500 - 900°C) dei precursori polimerici depositati su supporti porosi (tubi). In alternativa è utilizzato anche CVD del metano a 1000°C sempre su tubi porosi in ceramica. Nel primo caso, le membrane polimeriche prima vengono depositate su un supporto macroporoso (ossido, metallo) e successivamente sono sottoposte alla pirolisi, cioè scaldate in atmosfera inerte. Decomponendo il polimero si forma coke o carbone, entrambe forme composte da cristalliti o aggregati molto piccoli. Le membrane al carbonio vengono classificate secondo la grandezza dei pori: 0.8 - 2 nm carboni attivi e 0.3 - 0.6 nm setacci molecolari al carbonio. Queste membrane possono lavorare ad alte temperature. La temperatura di funzionamento dipende dai gas in contatto con la membrane (ad esempio He 700°C, CH₄ 500°C, CO₂ 400°C, O₂ <200°C) [17].

Le più vicine alla commercializzazione sono state le membrane al carbone nano porose sviluppate tra gli anni 1990 e 2000 da Air Products, chiamate Selective Surface Flow (SSFTM) membrane. Dovevano essere utilizzate nella separazione dell'idrogeno dagli idrocarburi. In questi dispositivi, su un tubo in allumina macroporosa (diametro dei pori > 1 µm) veniva depositato uno strato di 2-3 µm della matrice nano porosa di carbone, con diametro dei pori di 5 - 7 Å, mediante un processo a quattro stadi:

- rivestimento con uno strato uniforme di polimero della superficie interna del tubo che serve da supporto,
- essiccamento sotto azoto a 50°C,
- trattamento termico in atmosfera di azoto a 600°C (carbonizzazione del polimero),

- passivazione del film carbonioso in fase di formazione mediante un trattamento in atmosfera ossidante a 200-300° C.

Nel 2003 Air Products ha chiuso le attività legate a queste membrane, probabilmente a causa della perdita di prestazioni delle membrane stesse in presenza di vapore acqueo e/o con l'invecchiamento [5].

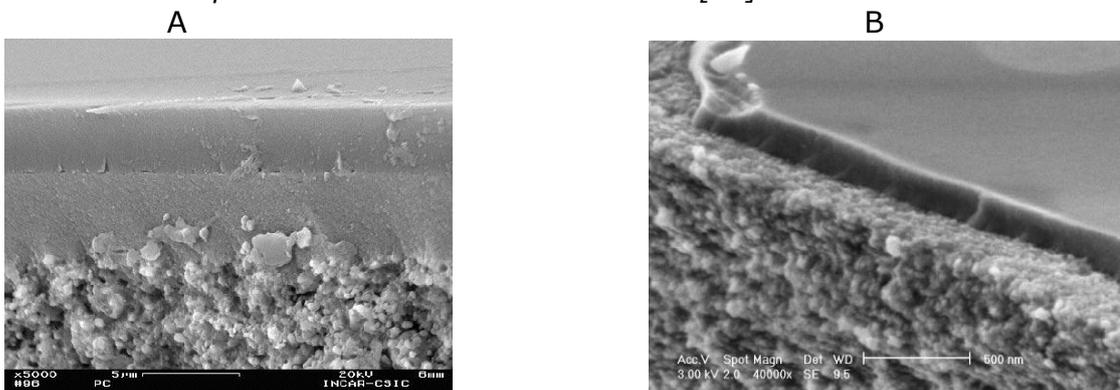
Altre membrane inorganiche [5,13,17,18]

Membrane a silice microporosa: hanno buona capacità di separazione dei gas e inoltre sono molto resistenti alle alte temperature e agli ambienti chimicamente aggressivi. Trovano applicazione nella separazione delle molecole piccole (H_2 , He, N_2 , CO, CH_4). Vengono prodotte utilizzando la tecnica del sol gel o CVD. Come mostrato nella figura 12 B, uno strato microporoso di silice è depositato su un supporto di ossido ceramico a più strati a porosità diversa (ad esempio supporto macroporoso in α allumina e strato intermedio mesoporoso (50 nm > ϕ > 2 μ m) in γ allumina).

Membrane in palladio dense: sono altamente selettive e solo l'idrogeno può permearle. Dato che il costo di palladio è elevato di solito vengono prodotte depositando su un supporto macroporoso un precursore del palladio. Durante la pirolisi il metallo ottura i pori. Reattori a membrane in palladio sono resistenti alle alte temperature (300 - 600°C) e vengono utilizzati nella produzione di idrogeno mediante reforming di metano o pirolisi di metanolo.

Membrane dense iono-conduttrici (CICM) per la separazione di ossigeno. Le membrane in ossidi misti aventi struttura tipo perovskite (ABO_3) o fluorite (AO_2) sono buoni conduttori ionici di ossigeno ad alte temperature (800 - 1000°C). In questi materiali l'ossigeno è in difetto stechiometrico. Sfruttando le vacanze di ossigeno nel reticolo cristallino l'ossido è in grado di condurre sia anioni di O_2 che elettroni. Quindi la membrana si comporta come un sistema elettrochimico cortocircuitato.

Figura 12. A. Membrane in carbone applicate sul supporto di fibre ceramiche CEPA sopra uno strato ceramico intermedio. B. Membrane in silice microporosa applicate sul supporto di fibre ceramiche sopra uno strato ceramico intermedio [17].



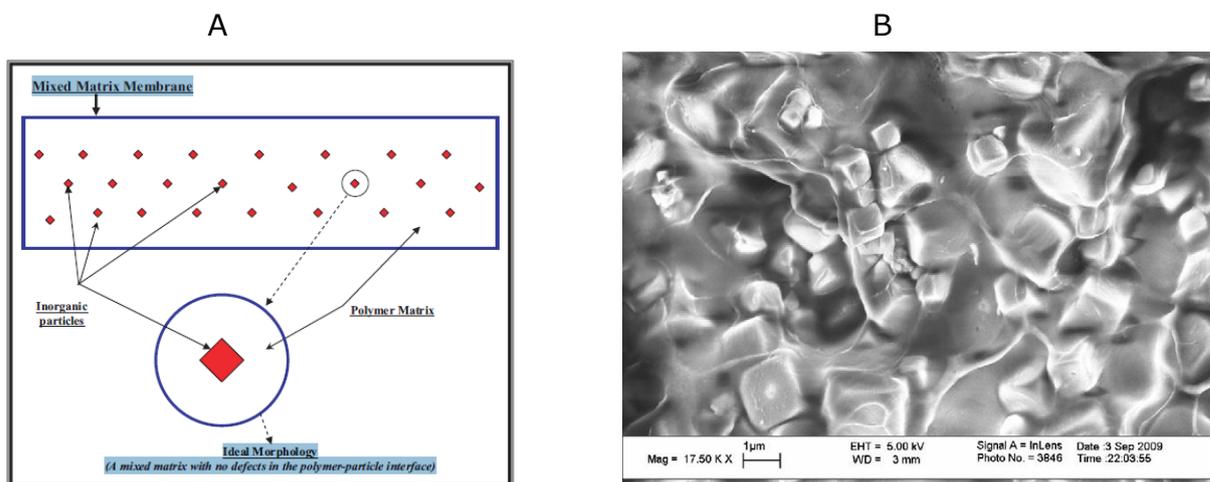
3.5 Membrane a matrice mista

Le membrane a matrice mista o MMM (Mixed Matrix Membranes) rappresentano la frontiera più avanzata nel campo dei materiali innovativi e sono state studiate al fine di superare le limitazioni delle membrane organiche (limite di Robeson) ed inorganiche (difficoltà di lavorazione a causa dell'estrema fragilità).

Nelle MMM una fase dispersa solida, liquida o entrambe è incorporata in una matrice (figura 13); come mostrato nella figura 14 ci sono diverse combinazioni possibili [18]. La più studiata è la coppia polimero/filler inorganico, dove la fase continua (polimero) e quella discreta (filler) sono connesse tra loro da legami covalenti, forze di van der Waals o legami a idrogeno. L'inclusione delle particelle disperse di un altro materiale può avere tre diversi effetti sulla permeabilità dei gas:

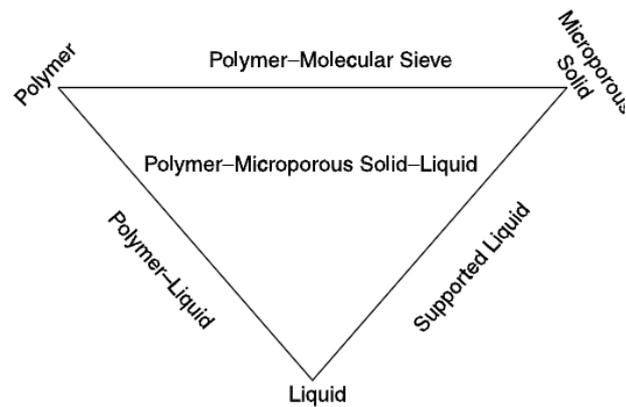
- possono reagire come setacci molecolari, alterando la permeabilità in relazione alle dimensioni molecolari del gas;
- possono interferire con la matrice polimerica con conseguente aumento delle microcavità e quindi aumento di permeabilità;
- possono agire come una barriera per il trasporto del gas e ridurre la permeabilità [14].

Figura 13. Schema di una MMM ideale (A)[30]. SEM della sezione trasversale di una MMM a 50% in volume di zeolite 4A e 50% in volume di PVAc (B) [37]



Le membrane a matrice mista potrebbero raggiungere una alta selettività, con permeabilità uguale o più alta delle attuali membrane polimeriche, mantenendo i vantaggi di queste ultime in termini di resistenza meccanica e facilità di lavorazione [5,13,15,18,30,31].

Figura 14. Possibili combinazioni di fase nelle membrane a matrice mista (MMM) [18].



Per sviluppare una membrana a matrice mista con determinate prestazioni per la separazione di una miscela gassosa ci sono diversi fattori da prendere in considerazione:

- selezione della coppia polimero/filler - di solito vengono scelti polimeri ad alta selettività e bassa permeabilità (limite di Robeson);
- dimensioni e forma delle particelle del filler - da un lato le particelle piccole si uniscono meglio con il polimero, dall'altro la dispersione uniforme di particelle molto piccole (nanometriche) è più difficile;
- sedimentazione e agglomerazione del filler - durante la preparazione delle membrane, a causa delle differenze delle proprietà fisico-chimiche (densità, polarità ecc.) della coppia filler/polimero, possono verificarsi diversi fenomeni indesiderati, tra i quali la sedimentazione o agglomerazione del filler, che porta a difetti come buchi, crepe, disomogeneità ecc.;
- morfologia della interfaccia coppia polimero/filler - il malfunzionamento della membrana può essere, tra altro, causato dalla presenza di vuoti alla interfaccia polimero/filler, vuoti che permettono un'agevole ma non selettiva diffusione delle particelle del gas.

Altri seri problemi che si presentano durante lo sviluppo di una MMM sono la separazione tra la matrice e il filler a causa di forze repulsive, la scarsa bagnabilità del filler, i diversi coefficienti di espansione termica della coppia polimero/filler [15,31].

Membrane a matrice mista con liquidi ionici

Ultimamente si osserva un sempre più crescente interesse per la coppia polimero/liquido o ceramico/liquido dove la fase liquida è costituita da un liquido ionico. I liquidi ionici o RTILs (room temperature ionic liquids) sono composti chimici costituiti esclusivamente da ioni e da loro combinazioni, ma a differenza dei sali sono liquidi a temperatura ambiente. Al contrario dei solventi tradizionali che vengono criticati a causa della volatilità, infiammabilità ecc. RTILs hanno una serie di particolari caratteristiche, come:

- tensione di vapore trascurabile,
- sono liquidi al di sopra di un certo livello di temperatura e per un'ampia finestra termica (in alcuni casi sono liquidi alle temperature di decine di gradi inferiori allo zero),
- elevata stabilità termica, chimica ed elettrochimica,
- buona dissoluzione di materiali organici, inorganici e biomasse,
- miscibilità variabile con acqua e solventi inorganici,
- sono non volatili e non infiammabili,
- hanno straordinarie proprietà di dissoluzione [38].

Queste peculiari proprietà dei RTILs e soprattutto la tensione di vapore trascurabile e una elevata stabilità termica rendono questi materiali particolarmente interessanti per l'impiego nelle MMM [32-36].

4. APPLICAZIONI INDUSTRIALI DELL'USO DI MEMBRANE POLIMERICHE

Le analisi bibliografiche condotte hanno mostrato l'applicabilità industriale dei processi a membrane polimeriche per la separazione della CO₂ dal CH₄ in correnti di biogas. Sulla base degli studi condotti è stato sviluppato un processo per l'upgrading appunto del biogas, presso l'ENEA sede di TRISAIA.

Tutte le informazioni sono contenute nell' **Allegato 4**.

5. MODELLI DI SISTEMI A MEMBRANA

Una ricerca bibliografica è stata rivolta anche allo studio dello stato dell'arte della modellistica dei processi a membrane per la rimozione della CO₂ da biogas, con l'obiettivo di preparare il terreno per le successive attività di modellizzazione.

Tutte le informazioni sono contenute negli **Allegati 5 e 6**.

Bibliografia

1. A. Petterson, A. Wellinger , *Biogas upgrading technologies – developments and innovations*. IEA Bioenergy, www.iea-biogas.net/publicationspublic.htm
2. L. Deng, M.-B. Hägg, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, (2010), **4**, 638–646

3. B. Krautkremer, Upgrading of Bio Gas Recent Developments in Germany, ISET 2008 http://norwegen.ahk.de/fileadmin/ahk_norwegen/Dokumente/Presentasjoner/Bioenergie/Bernd_Krautkremer_ISET_01.pdf
4. The DMT TS-PWS Biogas upgrading, www.dirkse-milieuetechniek.com/dmt/do/download/_/true/208390
5. S.P. Nunes, K.V. Peinemann, Membrane Technology in the Chemical Industry, Willey-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim 2006 ch. 7
6. D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, *Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 6058-6082
7. A. Makaruk, M. Miltner, M. Harasek, *Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute*, *Separation and Purification Technology* **74** (2010) 83–92
8. R. W. Baker, K. Lokhandwala, *Natural Gas Processing with Membranes: An Overview*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, **47**, 2109-2121
9. R. Lems, E.H.M. Dirkse, *Small scale biogas upgrading: Green gas with the DMT Carborex-MS®*, 15th European Biosolids and Organic Resources Conference Leeds (UK) 15-17 November 2010
10. S. Loeb, S. Sourirajan, : US3133132 (1964)
11. S.A. Stern, *Polymers for gas separations: The next decade*, *Jnl. of Membrane Sci.*, **94** (1964) 1-65
12. R.W. Baker, *Future Directions of Membrane Gas Separation Technology* *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, **42**, 1393-1411
13. P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, **48**, 4638–4663
14. C. A. Scholes, S. E. Kentish, G. W. Stevens, *Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications*, *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2008, **1**, 52-66
15. S. Basu, A.L. Khan, A. Cano-Odena, Ch. Liu, I. F. J. Vankelecom, *Membrane-based technologies for biogas separations*, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 750–768
16. A.F. Ismail, L.I.B. David, *A review on the latest development of carbon membranes for gas separation*, *Journal of Membrane Science* 193 (2001) 1–18
17. H.A. Meinema, R.W.J. Dirrix, H.W. Brinkman, R.A. Terpstra, J. Jekerle, P.H. Kösters, *Ceramic Membranes for Gas Separation – Recent Developments and State of the Art*, *Interceram*, **54** (2005)[2], 86-91
18. N.L. Li, A.G. Fane, W.S. Winston, H.T. Matsuura, *Advanced Membrane Technology and application*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2008
19. L.M. Robeson, *Jnl. Membr. Sci. The upper bound revisited*, (2008), **320**, 390–400
20. A. Miotello, *Scienza e tecnologia di un combustibile compatibile con l'ambiente: l'idrogeno*, *Il nuovo Saggiatore*, *Bollettino della Società Italiana di Fisica*, (2008), **24**, 59-69
21. www.co2crc.com.au/aboutccs/cap_membranes.html
22. *Jnl. Membr. Sci.*, Table of units
23. D. Dortmundt, K. Doshi, *Recent developments in CO2 removal membrane technology*, *Chem. Eng. World*, 2003, **38** (2), 55-66
24. A.F. Ismail, L.I.B. David, *A review on the latest development of carbon membranes for gas separation*, *Journal of Membrane Science*, (2001), **193**, 1–18
25. www.neo-zeo.com
26. M. A. Carreon, S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Alumina-Supported SAPO-34 Membranes for CO₂/CH₄ Separation*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, (2008), 5412–5413
27. Y. Cui, H.i Kita, K. Okamoto, *Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane*, *J. Mater. Chem.*, 14, (2004), 924-932

28. S. Himeno, K. Takeya, S. Fujita, *Development of biogas separation process using DDR-type zeolite membrane*, Kagaku Kogaku Ronbunshu, **36**, (2010), 545-551
29. J. van den Bergh, W. Zhu, J. Gascon, J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane*, Jnl of Membrane Sci. , **316**, (2008), 35–45
30. M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati, *Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review*, Separation and Purification Technology **75** (2010) 229–242
31. T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Lia, S. Kulprathipanja, *Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation*, Prog. Polym. Sci. **32** (2007) 483–507
32. J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin, R. D. Noble, *Room-Temperature Ionic Liquids and Composite. Materials: Platform Technologies for CO₂ Capture*, ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, **43**, (2010), 152-159
33. P. Scovazzo*, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, D. Morgan, *Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes*, Jnl of Membrane Sci., **327** (2009) 41–48
34. O.C. Vangeli, G. E. Romanos, K. G. Beltsios, D. Fokas, C. P. Athanasekou, N. K. Kanellopoulos, *Development and characterization of chemically stabilized ionic liquid membranes-Part I: Nanoporous ceramic supports*, Jnl of Membrane Sci., **365** (2010) 366–377
35. S. Yoo, J. Won, S. W. Kang, Y. S. Kang, S. Nagase, *CO₂ separation membranes using ionic liquids in a Nafion matrix*, Jnl of Membrane Sci., **363** (2010) 72-79
36. D.D. Iarikov, P. Hacırlıoğlu, S.T. Oyama, *Supported room temperature ionic liquid membranes for CO₂/CH₄ separation*, Chem. Eng. Jnl., **166**, (2011), 401-406
37. R. T. Adams, J. S. Lee, T.-H. Bae, J. K. Ward, J.R. Johnson, C. W. Jones, S. r Nair, W. J. Koros, *CO₂–CH₄ permeation in high zeolite 4A loading mixed matrix membranes*, Jnl. of Membrane Sci., **367**, (2011), 197-203
38. R. D. Rogers, K. R. Kenneth, *Ionic Liquids Industrial Applications to Green Chemistry*, American Chemical Society, 2002