



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Rapporto PERT1

“Analisi dei modelli di sistemi a membrane reperibili in letteratura”

*Paolo Greppi*



Report RdS/2011/314

RAPPORTO PERT1 - "ANALISI DEI MODELLI DI SISTEMI A MEMBRANE REPERIBILI IN LETTERATURA"

Paolo Greppi (Università di Genova, Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni, dell'Ambiente e del Territorio)

Marzo 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 e scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

**DICAT**

Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni, dell'Ambiente e del Territorio

16145 GENOVA - Via Montallegro, 1 - Tel. 39 - 010 3532491 - Fax 39 - 010 3532546

# **Ricerca di Sistema Elettrico**

**Piano Annuale di Realizzazione 2008-2009**

## **Rapporto PERT1**

**“Analisi dei modelli di sistemi a membrane reperibili in letteratura”**

Autore: Paolo Greppi  
Relatori: E. Arato, B. Bosio

**PERT – Process Engineering Research Team**

16145 GENOVA - Via Opera Pia, 15 - Tel. 39 - 010 3536504 - Fax 39 - 010 3532589

# Sommario

1.	Introduzione.....	5
2.	<i>Review</i> generale sull'applicazione .....	5
3.	Fenomeni fisici .....	6
3.1.	Fluidodinamica .....	6
3.2.	Effetti termici.....	7
3.3.	Perdite di carico.....	7
3.4.	Effetti di miscela in fase gas.....	7
3.5.	Trasporto di materia in fase gas.....	8
3.6.	Trasporto di materia attraverso la membrana .....	8
3.7.	Effetti di pressione e di miscela nella fase condensata.....	11
3.8.	Invecchiamento.....	13
4.	Tipi di modelli .....	14
5.	Modelli del modulo a membrane .....	14
5.1.	Soluzioni analitiche .....	14
5.2.	Parametri concentrati (black box) .....	14
5.3.	Parametri distribuiti mono-dimensionale .....	14
5.4.	Parametri distribuiti bi-dimensionale .....	15
6.	Modelli di processo.....	16
6.1.	Flowsheeting.....	16
6.2.	Process synthesis .....	16
7.	Conclusioni .....	18
8.	Indice delle figure .....	19
9.	Indice delle tabelle.....	20
10.	Riferimenti.....	21

# 1. Introduzione

Questo report rappresenta il *deliverable* PERT1 relativo al punto “A. Ricerca Bibliografica e Metodologia di Comparazione delle Tecnologie” di cui all'Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e UNIGE, DICAT, gruppo PERT (rif. [Pert2010]), realizzato nel quadro dell'Obiettivo C (Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete), sotto-obiettivo C.1 (Analisi dello stato dell'arte dei processi di rimozione della CO<sub>2</sub> da biogas) del Progetto 2.1.2 (Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti) del piano annuale di realizzazione ricerca di sistema elettrico 2008-09, area “Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente”, tematica di ricerca “Sviluppo e diffusione dell'uso delle fonti rinnovabili: energia elettrica da biomasse” .

Esso descrive lo stato dell'arte sulla modellistica dei processi a membrane per la rimozione dall'anidride carbonica da biogas ed è volto a preparare le successive attività di modellizzazione di membrane ceramiche e polimeriche e di elaborazione della metodologia di confronto tra le varie tecnologie.

La ricerca nella letteratura è stata condotta ad ampio spettro, coprendo in generale i processi di separazione di gas con membrane (anche se per applicazioni simili) e i modelli con scale e scopi diversi (fenomenologici, previsionali, black box, di processo e di impianto).

Esiste anche una letteratura brevettuale sterminata che tuttavia non è stata considerata in questo report in quanto non rilevante dal punto di vista modellistico.

## 2. Review generale sull'applicazione

Sul tema delle membrane per separazione di gas sono disponibili delle ottime *reviews* sia mirate alla separazione di CO<sub>2</sub> da gas naturale [Sridhar2007] sia più generali [Bernardo2009].

Le applicazioni che vengono descritte, oltre a quella di interesse, sono:

- Cattura della CO<sub>2</sub> per separazione in configurazione pre-combustione associata alla gassificazione di biomassa lignocellulosica (legno) [Gassner2009];
- Idem con applicazione all'industria siderurgica [Lie2007];
- Idem per post-combustione: [Zhao2008], [Brunetti2010] che presenta anche un modello 1-D in termini di variabili adimensionali per due componenti;
- Idem per post-combustione di biogas con aria arricchita [Favre2009];
- Sistemi per il sostentamento della respirazione umana in circuito chiuso (riduzione della concentrazione di CO<sub>2</sub> dal 4% allo 0.5%) [Li1990].

Più specificamente sull'*upgrading* di biogas, recentemente sono apparsi alcuni annunci di *performance* incoraggianti:

- [Yave2010] legato ad un progetto tedesco [Mem-Brain2010] e alla società GKSS, separazione di CO<sub>2</sub> da azoto con membrane PEO-PBT a film sottile, permeanza = 7,3E-10 kmol/m<sup>2</sup>/s/Pa;
- [Merkel2010] separazione di CO<sub>2</sub> da azoto con membrana MTR Polaris, permeanza = 3,3E-10 kmol/m<sup>2</sup>/s/Pa;
- [Deng2010] separazione di CO<sub>2</sub> da metano con membrane in polivinilacool facilitate per addizione di polyvinilammina (PVAm/PVA): 6,7E-11 kmol/m<sup>2</sup>/s/Pa, consumo specifico di energia elettrica per unità volumetrica di metano purificato = 0,3 kWh/Nm<sup>3</sup>;
- [Makaruk2010] separazione di CO<sub>2</sub> da metano, consumo specifico di energia elettrica per unità volumetrica di metano purificato = 0,3 kWh/Nm<sup>3</sup>.

Tra i sistemi alternativi incontrati per questa applicazione si annoverano le membrane utilizzate all'interno di apparecchiature che realizzano un contatto gas/liquido [Mansourizadeh2010] e il Recycle Membrane Contactor [Beggel2010], oggetto di studi all'interno del progetto europeo [Hyvolution2010].

### 3. Fenomeni fisici

Vengono di seguito elencati i fenomeni fisici coinvolti nel funzionamento della membrana, che assumono rilevanza maggiore o minore a seconda delle caratteristiche costruttive e delle condizioni operative del processo.

#### 3.1. Fluidodinamica

Nella letteratura vengono prevalentemente impiegati modelli semplificati di tipo reattoristico, a parametri concentrati o a parametri distribuiti mono-dimensionali, per il flusso in ciascuno dei due compartimenti (retentato e permeato):

- *Plug flow*: flusso a pistone senza dispersione assiale;
- *Miscelato*: compartimento perfettamente miscelato;
- *Free flow*: il flusso di permeato uscente in un punto della membrana si muove normalmente al piano della membrana, allontanandosi senza diffondersi o miscelarsi con i flussi locali adiacenti.

Le diverse combinazioni di queste tre modalità di flusso nei due compartimenti generano i cinque modelli più diffusi di membrana [Shindo1985]:

- *Co-current*: due *plug flow* con la stessa direzione di flusso;
- *Counter-current*: due *plug flow* con direzione di flusso opposta;
- *Cross-flow*: *plug flow* per il retentato, *free flow* per il permeato;
- *One-side mixing*: *plug flow* per il retentato, miscelazione completa per il permeato;
- *Perfect mixing*: miscelazione completa sia per il retentato che per il permeato.

Certi autori tendono a confondere tra loro gli ultimi due; va invece sottolineata la differenza tra *One-side mixing* e *Perfect mixing*, che impatta sia la *performance* (come è ben descritto nel paragrafo 3.1 di [Merkel2010] per il caso di elevate selettività) sia la soluzione (nel caso di *One-side mixing* è possibile risolvere con una integrazione semplice l'IVP ODE, cioè il problema dei valori iniziali delle variabili per un sistema di equazioni differenziali ordinarie, mentre per il *Perfect mixing* si tratta di un sistema DAE – equazioni algebrico differenziali - con un'equazione integrale che necessita di un metodo *shooting*).

Chiaramente le ipotesi di *plug-flow* e *free-flow* sono irrealistiche. Non si trovano tuttavia in letteratura pubblica studi che uniscano l'analisi teorica con l'identificazione di dati sperimentali sul regime fluidodinamico effettivamente presente (pensiamo agli studi sulle *Residence Time Distribution Functions*, *RTD*, propri dei reattori); probabilmente sono aspetti investigati in dettaglio dai *vendor*, che però non hanno interesse a pubblicare i risultati.

Secondo [Merkel2010] che ci presenta il punto di vista di uno dei principali *player* del mercato (MTR, Membrane Technology and Research, Inc.), di fatto i moduli contro-corrente sono una minoranza degli impianti installati, e, benché tutti i fabbricanti concordino nel ritenerli superiori, in pratica le difficoltà realizzative (complessità costruttiva, problemi di distribuzione del flusso, perdite di carico lato permeato) non ne incoraggiano la commercializzazione.

Anche secondo [Bounaceur2006] il modello contro-corrente non è significativo, mentre il modello *cross-flow* è quello che dà le predizioni più realistiche per rapporti di pressione significativi.

Per una trattazione più approfondita dei flussi, si può procedere ad una risoluzione delle equazioni del moto di Navier-Stokes. Sono presenti pochi lavori sul tema della *Computational Fluid Dynamic (CFD)* applicata alle membrane per separazione di gas [Coroneo2008] [Abdel-Jawad2007] [Takaba2005], probabilmente una indicazione che il campo di flusso non è un ritenuto problema fondamentale, o più probabilmente che è oggetto di studi applicati da parte dei *vendor*, che non si riflettono nella letteratura aperta.

### **3.2. Effetti termici**

Anche se non vi è cambiamento di stato, ci possono essere degli effetti termici sensibili, come indicato da [Coker1999]. In effetti l'espansione di alcuni componenti attraverso la membrana in certe condizioni può portare ad un abbassamento della temperatura fino a 40° C. L'effetto termico risulta in una penalizzazione della permeabilità, in quanto questa aumenta con la temperatura.

### **3.3. Perdite di carico**

Le perdite di carico attraverso la membrana sono di solito predominanti rispetto a quelle dovute al flusso dei gas. Per il comparto del retentato i valori tipici per moduli commerciali sono di 0,3 – 1 bar. Per il comparto del permeato viene evidenziato in alcuni lavori riferiti alla tipologia costruttiva hollow-fiber [Chowdhury2005] [Pan1978] l'effetto del *pressure buildup* all'interno della fibra. Questo può essere incluso nel modello, tenendo conto di questa perdita di carico con l'equazione di Hagen-Poiseuille [Kato2011], [Makaruk2009], [Pettersen1994] [Tessendorf1999], [Yang2009]:

$$\Delta P = 4 \cdot \left( \frac{16}{\rho \cdot D \cdot U / \mu} \right) \cdot \left( \frac{L / S_p}{D} \right) \cdot \left( \frac{\rho \cdot U^2}{2} \right) \quad (1)$$

Sono state proposte anche equazioni particolari per la perdita di carico all'interno di una *hollow-fiber* [Lim2000].

Questo effetto sarà più rilevante nel caso di sistemi che operano per depressione (vuoto) dal lato permeato piuttosto che per compressione dal lato retentato.

### **3.4. Effetti di miscela in fase gas**

Le non idealità in fase gas fanno sì che la fugacità di ciascun componente differisca dalla pressione parziale.

Il parametro chiave che determina questi effetti è la pressione operativa: il coefficiente di fugacità in gas comincia a differire sensibilmente dall'unità a pressioni superiori a 1 MPa.

Ne consegue che l'effetto del coefficiente di fugacità è del tutto irrilevante nel caso di sistemi che operano per depressione (vuoto). Le non idealità in fase gas dipendono tuttavia anche dalla temperatura (più marcate a basse temperature) e dalla composizione (più rilevante per sistemi che contengono composti polari come H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>).

Sono pochi i lavori che tengono conto degli effetti di miscela nel gas [Fattah 1992], [Grainger 2007], [Scholes 2010], [Tessendorf 1999], [Yave 2010]. Tra l'altro includere nel modello le non

idealità in fase gas ne complica la soluzione, perché introduce delle non-linearità e dipendenze incrociate aggiuntive tra i flussi dei componenti [Tessendorf 1999].

### 3.5. **Trasporto di materia in fase gas**

Gli effetti legati ai fenomeni di trasporto di materia per diffusione in fase gas sono inglobati in quella che è definita “polarizzazione di concentrazione”.

La polarizzazione di concentrazione viene tipicamente trascurata nelle membrane per separazione di gas, perché lo *step* limitante è il trasporto attraverso la membrana. Il tema è richiamato in [Takaba 2005], citato in [Abdel-Jawad 2007] e in [Kato 2011], e in particolare trattato in [Makaruk 2009], che afferma che al di sopra di certi valori di selettività e permeanza la polarizzazione di concentrazione diventa significativa; quindi è un effetto che va tenuto in conto per membrane ad alti flussi.

[Merkel 2010] cita un autore secondo il quale la polarizzazione di concentrazione al lato del permeato può ridurre il beneficio del controcorrente.

In effetti sembrerebbe esserci incompatibilità tra le ipotesi di flusso a pistone perfetto (cioè assenza di diffusione nella direzione assiale del flusso) e trascurabile concentrazione di polarizzazione (cioè diffusione velocissima in direzione perpendicolare al flusso e alla membrana). Questo tipo di approccio è tuttavia abbastanza comune in sistemi analoghi e giustificabile valutando i tempi caratteristici del trasporto per diffusione e del moto convettivo in senso assiale.

### 3.6. **Trasporto di materia attraverso la membrana**

Tipicamente il trasporto di materia attraverso la membrana è lo *step* limitante in questo tipo di processi, tuttavia sono pochi i lavori che affrontano in dettaglio tale fenomeno.

[Gorji2008] risolve con un *software* commerciale (Matlab) il problema del trasporto facilitato attraverso la membrana impregnata di soluzione reattiva, che consiste in un sistema di 14 ODE con condizioni al contorno.

[Fried1998] propone la simulazione delle forze molecolari (*computational chemistry*).

Più comuni sono invece i modelli di natura empirica.

Le correlazioni usate per calcolare i flussi in termini delle forze spingenti sono diversi a seconda della tipologia di membrana, in quanto differiscono i meccanismi descritti nei paragrafi successivi.

#### **Polimeriche rubbery**

Per le membrane polimeriche *rubbery* il modello standard è basato sul meccanismo di soluzione-diffusione, [Baker 2006], quindi il flusso del componente *i*-esimo dipende dalla forza spingente (gradiente di pressione), dalla solubilità *K* e dalla diffusività *D*:

$$j_i = \frac{D_i \cdot K_i \cdot (p_{i_0} - p_{i_l})}{l} \quad (2)$$

La selettività tra due componenti, espressa come rapporto tra le permeabilità diventa:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \left[ \frac{D_i}{D_j} \right] \cdot \left[ \frac{K_i}{K_j} \right] \quad (3)$$

dove il rapporto  $\left[ \frac{D_i}{D_j} \right]$  è una selettività dovuta alla mobilità, quindi funzione della dimensione

delle molecole, mentre il rapporto  $\left[ \frac{K_i}{K_j} \right]$  è una selettività dovuta alla solubilità.

Nelle membrane polimeriche la diffusività dei gas diminuisce all'aumentare della dimensione della molecola del gas, quindi la prima selettività favorisce le molecole piccole; invece la solubilità è in qualche modo legata alla condensabilità, ed è maggiore per le molecole più pesanti, quindi la seconda selettività favorisce le molecole grandi. Ne consegue che la selettività effettiva dipende dal bilanciarsi dei due effetti opposti.

La dimensione delle molecole è convenzionalmente valutata per mezzo del volume molare (covolume) di Van der Waals; i valori dei composti d'interesse sono riportati in Tabella 1:

Specie	Covolume di Van der Waals $b$ , $\text{cm}^3/\text{mol}$
H <sub>2</sub>	26
H <sub>2</sub> O	30
O <sub>2</sub>	32
CO	39
N <sub>2</sub>	39
CO <sub>2</sub>	43
H <sub>2</sub> S	43
CH <sub>4</sub>	43
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	65
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	90

Tabella 1 Covolume di Van der Waals per i composti d'interesse

I limiti di quest'approccio appaiono evidenti quando si considera che il covolume di Van der Waals viene calcolato in base alla relazione ben nota:

$$b = \frac{R}{8} \cdot \frac{T_c}{P_c} \quad (4)$$

a partire da alcune proprietà critiche della sostanza; non è certo che una molecola una volta disciolta in un polimero occupi un volume proporzionale al covolume di Van der Waals. Per alcune membrane polimeriche come quelle in PVA [Deng 2010] il meccanismo di soluzione/diffusione assume maggiore concretezza visto che la membrana è impregnata d'acqua e il trasporto della CO<sub>2</sub> avviene sotto forma di bicarbonato. È simile la membrana proposta da [Gorji 2008] che consiste in una membrana idrofila microporosa impregnata di una soluzione di acqua ed ammina, assimilabile ad una membrana facilitata (dove tuttavia i gruppi funzionali anziché essere parte del reticolo polimerico sono disciolti nella soluzione). In ambedue i casi c'è il vincolo a trattare miscele di gas saturi in acqua per evitare l'essiccamento della membrana.

### **Polimeriche glassy**

Per membrane polimeriche *glassy*, la legge per il trasporto è più complicata.

[Lufrano1996] propone un lavoro sperimentale con identificazione separata della solubilità e della diffusività in un polimero vetroso.

[Kirchheim1992] propone un approccio molecolare alla predizione delle energie di dissoluzione dei gas nel polimero vetroso.

[Koros1981] propone all'uopo una forma modificata dell'equazione di Fick che tiene conto di un processo a due *step*.

## **Composite**

Le membrane composite o *Mixed Matrix Membranes* (MMM) stanno attirando molta attenzione recentemente [Aroon2010], [Scholes2010], [Adams2011] e sono portate avanti dalla società americana UOP [Chung2007].

Per determinare la relazione tra forza spingente e flusso si usa il modello di Maxwell [Bouma1997] e i modelli basati sulle resistenze [Zhao2008] [Shimekit 010] [Hashemifard2010] [Pal2008].

## **Metalliche (Palladio o Palladio-Argento)**

Le membrane metalliche in Palladio o Palladio-Argento non appartengono alle tipologie di membrane adatte all'*upgrading* di biogas, ma sono particolarmente indicate per la separazione dell'idrogeno. Sono qui citate per completezza in quanto il trasporto è modellato con la legge di Sievert, ad esempio espressa in termini di fugacità  $f$  anziché di pressione parziale  $p$  [Scholes 2010]:

$$J_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{t} \cdot \left( \sqrt{f_{feed}} - \sqrt{f_{permeate}} \right) \quad (5)$$

La radice quadrata in quest'espressione origina dal fatto che l'idrogeno è un gas biatomico, ma il trasporto attraverso questo tipo di membrane avviene in forma monoatomica.

## **Facilitate**

In questo tipo di membrane la presenza di gruppi funzionali reattivi affini alla sostanza da trasportare fa sì che l'assorbimento/desorbimento siano accelerati dalla reazione [Achalpurkar2007], [Deng2010], [Francisco2006].

Per le *Fixed Site Carrier Membranes* (FSCM) [Lie2007] propone di esprimere il flusso totale  $J$  della  $CO_2$  come somma di un termine Fickiano e di un termine di diffusione "*carrier-mediated*":

$$J_{CO_2} = \frac{D_{CO_2}}{l} \cdot \left( c_{CO_2,0} - c_{CO_2,1} \right) + \frac{D_{CPLX}}{l} \cdot \left( c_{CPLX,0} - c_{CPLX,1} \right) \quad (6)$$

## **Ceramiche**

Le membrane ceramiche possono operare a temperature più alte e c'è potenzialmente un più marcato effetto della temperatura, quindi si introduce un termine di tipo Arrhenius come in [Abdel-Jawad2007] per membrane *Molecular Sieving Silica* (MSS):

$$\frac{P_i}{l} = \frac{\rho_{silica}}{l} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot D_{0,i} \cdot K_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T}\right) = C_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,i}}{R \cdot T}\right) \quad (7)$$

La tipologia di membrane Carbon Molecular Sieve (CMS) è investigata da diversi autori, [Hägg 2003], [Lie 2007], [Mendes 2006].

I meccanismi di trasporto che coesistono nelle membrane CMS sono mostrati in Figura 1.

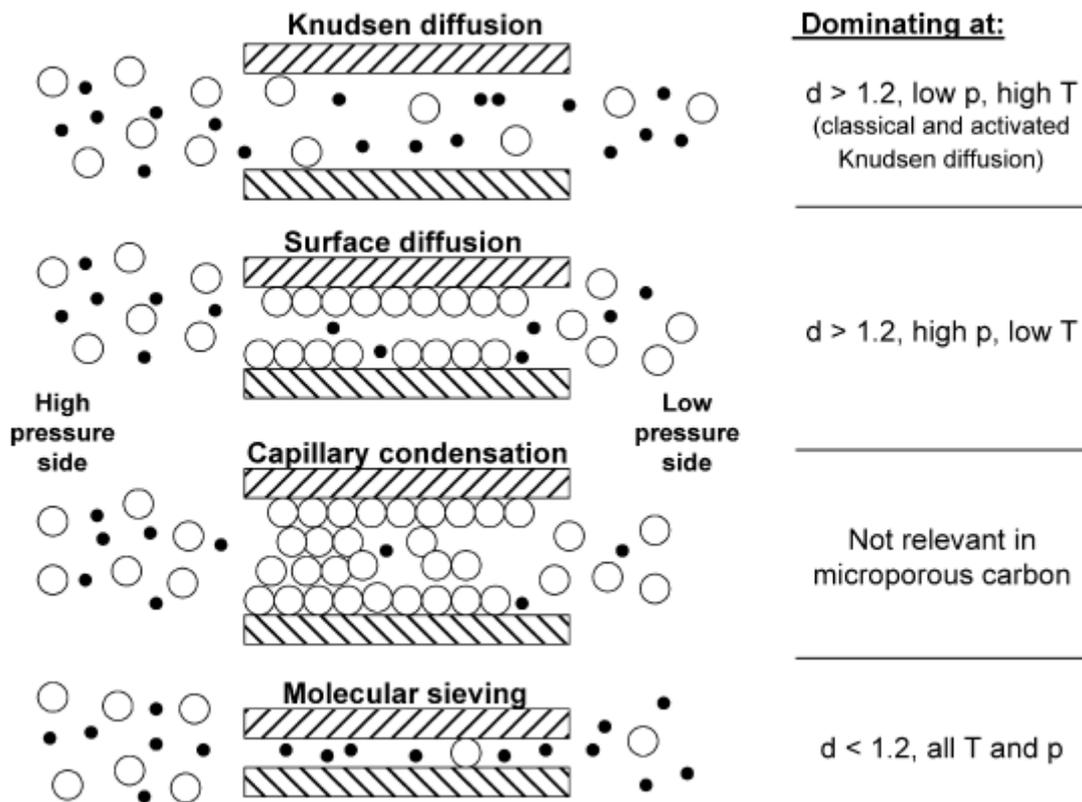


Figura 1 Meccanismi di trasporto nelle membrane CMS, da [Lie2007]

### 3.7. Effetti di pressione e di miscela nella fase condensata

Trattandosi di un'espressione empirica, la relazione proposta per il meccanismo di soluzione-diffusione [Baker 2006]:

$$J_i = \frac{P_i \cdot A}{l} \cdot (P \cdot x_i - p \cdot y_i) \quad (8)$$

rende evidenti i suoi limiti nel momento in cui la permeabilità ( $P_i$ ) non è in effetti sempre una costante, ma varia in funzione delle condizioni operative.

[Rautenbach1998] e [Thundyil1999] riportano effetti della pressione sulla permeabilità. In particolare [Thundyi 1999] descrive l'effetto di plasticizzazione e *polymer swelling* della membrana dovuto alla dissoluzione dell'anidride carbonica.

È interessante la variazione della permeanza con la pressione riscontrata in [Deng2010]: una diminuzione superiore al 70% per un aumento della pressione di un ordine di grandezza (da 2 a 20 bar). Effetti di miscela e di temperatura sono segnalati anche per la permeazione di miscele di idrocarburi e azoto attraverso una membrana rivestita in silicone, in [Jiang2008], che fitta i dati sperimentali con una relazione tipo-Arrhenius con energia di attivazione e parametri di interazione.

Anche in [Lufrano1996] sono stati rilevati effetti di miscela ed effetto della pressione che fa diminuire la permeabilità.

[Scholes2009] descrive l'effetto dell'acqua sul trasporto di  $CO_2$  in membrane in polysulfone, Matrimid e 6FDA-TMPDA (una poliimmide); “*water, undergo[es] competitively adsorption with carbon dioxide within the membranes, resulting in a reduction in  $CO_2$  permeability.*”

Considerando in astratto il meccanismo di soluzione-diffusione, ci sono due tipi di interazione tra i componenti coinvolti nel trasporto, potenzialmente in grado di dare origine a effetti di miscela, rispettivamente nello *step* di soluzione e in quello di diffusione.

Per la soluzione, se consideriamo il polimero che costituisce la membrana alla stregua di una particolare fase liquida estremamente viscosa, la dissoluzione della specie che deve essere trasportata è un caso particolare di equilibrio vapore-liquido. Ci si può ragionevolmente aspettare che per miscele si vada oltre una semplice legge di Henry (postulata in [Abdel-Jawad2007], [Achalpurkar2007], [Adams2011], [Atchariyawut2007], [Francisco2006], [Grainger2007], [Mansourizadeh2010], [Robeson1991], [Tessendorf1999]). Il problema di potrebbe trattare probabilmente con maggiore efficacia con un approccio ai coefficienti di attività. In base a quanto noto sugli equilibri di questo tipo, è lecito attendersi che gli effetti saranno più marcati per componenti polari (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).

Per la diffusione, nel caso di miscele è noto che la semplice legge di Fick andrebbe sostituita con le equazioni per la diffusione multicomponente.

### **3.8. Invecchiamento**

Le membrane CMS (Carbon Molecular Sieve) sono particolarmente soggette ad invecchiamento [Bernardo2009], [Grainger2007], [Hägg2003]. [Grainger2007] rileva per tali membrane applicate al recupero dell'idrogeno che l'invecchiamento dovuto all'assorbimento chimico e fisico porta ad una perdita di produttività fino all'80% in 14 mesi (il tema è sviluppato in cap 4.5, pag 45, e cap. 7.3, pag 93).

[Ding2010] riporta che, per le membrane in polimide ultra-sottili di tipo *hollow-fiber*, durante l'invecchiamento fisico la permeanza diminuisce e la selettività aumenta, fino al raggiungimento per entrambe di un asintoto; questi fenomeni vengono spiegati con il “*free volume diffusion mechanism*”.

[Scholes2009] riporta per membrane di tipo *glassy* che con l'andare del tempo l'effetto dell'acqua causa una plasticizzazione della membrana che rende il polimero vetroso più morbido, alterando sia la permeabilità che la selettività.

Secondo [Fu2008], l'invecchiamento di membrane in PMMA diminuisce il volume libero e la permeabilità, ma aumenta la selettività. L'invecchiamento è ivi studiato aumentando la temperatura e costruendo una “*master curve*” usando l'analogia tra tempo e temperatura.

## 4. Tipi di modelli

L'obiettivo della modellistica e la fase del ciclo R&D in cui viene coinvolta determina l'approccio e la formulazione dei modelli stessi. Troviamo le seguenti tipologie di modelli:

MODELLI del MODULO a MEMBRANE, che possono essere finalizzati a

- Caratterizzazione, identificazione - il parametro chiave è la permeabilità (che è indipendente dallo spessore della membrana);
- *Equipment design, rating, simulation* - il parametro chiave è permeanza (incorpora lo spessore, che è determinato dai processi industriali e in questa fase non è più un parametro su cui agire);

MODELLI di PROCESSO, che possono essere finalizzati a

- *Flowsheeting* e ottimizzazione - modelli auto-inizializzanti e robusti, con derivate analitiche;
- *Process synthesis (superstructure)* - modelli semplificati, adatti ad esecuzione ripetute.

## 5. Modelli del modulo a membrane

### 5.1. Soluzioni analitiche

Trascurando le perdite di carico, a permeanza costante è risolubile analiticamente solo il caso di componente puro e di miscela binaria (che risulta in un polinomio quadratico). Il caso con perdite di carico e con componente puro è risolto con un approccio perturbativo in [Chang1998].

### 5.2. Parametri concentrati (*black box*)

Per un modello a parametri totalmente concentrati della membrana si può usare il modello a compartimenti *Perfect mixing* descritto più sopra.

Il modello *Perfect mixing* puro implica che la forza spingente è basata sulle condizioni (pressioni parziali) all'uscita dei due comparti. Tuttavia si trovano anche modelli semplificati basati sulle medie lineari (che sono giustificate sulla base della risoluzione qualitativa del problema 1-D) o sulle medie logaritmiche [Pettersen1994], [Davis2002].

[Chen1994] confronta un modello basato sulla forza spingente media con un modello a parametri distribuiti [Shindo1985] rileva che i risultati sono in accordo solo se la variazione di concentrazione del componente più permeabile nel comparto retentato è contenuta.

Per il modello *Perfect mixing* con media logaritmica di [Pettersen1994] è disponibile un implementazione in Matlab / Scilab [Pettersen2003].

### 5.3. Parametri distribuiti mono-dimensionale

La soluzione modellistica *Plug flow* può dare origine ad un sistema *stiff* (cfr. reattoristica).

[Shindo1985] scrive le equazioni e le integra con un approccio di *shooting* per i casi dove è necessario (*counterflow, One-side mixing*).

[Bonaceur2006] integra il sistema di ODE risultante con un integratore implicito tipo BDF (Backward Differentiation Formula) dalla libreria DASSL.

Un implementazione di modello (Chembrane) è configurato come *plugin* per il simulatore di processo commerciale Hysys ed è descritto per un applicazione simile in [Grainger2007], pag 121 - appendix B, pag 185.

[Tessendorf1999] descrive l'integrazione di un modello a parametri distribuiti in un simulatore di processo proprietario; da notare la risoluzione con collocazioni ortogonali e l'inizializzazione con la soluzione di un modello approssimato costituito da un sistema di CSTR. Si distingue per la disponibilità di derivate analitiche che lo rendono adatto all'inserimento in un simulatore che includa algoritmi di ottimizzazione.

Il metodo delle collocazioni ortogonali è applicato anche da [Kaldis1998] per una separazione binaria.

[Chowdhury2005] risolve il problema ODE IVP con un algoritmo implicito tipo BDF tratto dalla libreria FORTRAN IMSL.

[Makaruk2009] risolve con approccio iterativo tipo Gauß–Seidel il sistema di equazioni lineari derivante dalla discretizzazione con le differenze finite del sistema ODE. Per agevolare la convergenza nei casi più difficili (in presenza di alte selettività) è usato un metodo di rilassamento, a prezzo di un rallentamento della convergenza.

[Katoh2011] semplifica il *plug flow* con una serie di CSTR, un approccio che ha il vantaggio di rilassare l'ipotesi irrealistica del flusso a pistone ideale, tenendo in conto l'effetto di dispersione assiale.

Per agevolare la convergenza alla soluzione stazionaria, è usato un metodo di rilassamento, per questo il modello è formulato allo stato non stazionario e quindi in forma dinamica (considerando gli *hold-up*).

[Jiang2008] presenta un modello *cross-flow* per moduli *spiral-wound*.

#### **5.4. Parametri distribuiti bi-dimensionale**

In questa analisi della letteratura aperta l'unico riferimento incontrato che adotti un tale modello è [Koukou1999]. Tuttavia, considerando le tipologie di membrane commerciali, se per le membrane di tipo *hollow-fibre* e *spiral-wound* probabilmente i modelli mono-dimensionali possono essere giustificati, per le membrane planari (cfr. quelle prodotte dalla società GKSS) sembrano invece meno applicabili.

L'assenza di lavori pubblicati che descrivono modelli bi-dimensionali è quindi difficilmente interpretabile.

## 6. Modelli di processo

### 6.1. Flowsheeting

Per poter simulare un intero processo, i modelli delle singole operazioni unitarie devono essere compatibili con la metodologia del *process flowsheeting*:

- Devono essere robusti;
- Devono risolvere in maniera per quanto possibile automatica il problema dell'inizializzazione;
- Devono fornire le derivate di 1° ordine analitiche [Tessendorf1999] soprattutto se è prevista l'applicazione di algoritmi di ottimizzazione.

Per questo sono spesso proposti per quest'applicazione modelli *black-box* puramente algebrici [Davis2002].

### 6.2. Process synthesis

Cascade di membrane con uno o più compressor sono trattate in [Agrawal1996], [Pathare2010], [Agrawal1996a], [Xu1996].

La *Continuous membrane column* (CMC) è stata proposta in [Hwang1982] per una applicazione molto simile.

[Uppaluri2004] propone la sintesi automatizzata di reti di membrane per separazioni multi-componente, usando metodi combinatori di processi complessi con la metodologia della *superstructure* sulla stregua di quanto viene da altri proposto per la sintesi di reti di colonne di distillazione.

Per impianti di piccole dimensioni mirati all'*upgrading* di gas naturale, volendo limitare il numero di apparecchi e la complessità impiantistica, le opzioni si riducono di molto e sembra inutile tentare un approccio sistematico alla sintesi del processo.

Secondo [Deng2010] la configurazione a cascata simmetrica a due stadi a pressioni decrescenti per il permeato (20 e 10 bar) con riciclo del retentato (vedi Figura 2) è ottimale; si noti che il riciclo è alla pressione di circa 10 bar mentre l'alimentazione è a pressione ambiente, quindi dal disegno sembrerebbe che ci sia una dissipazione energetica; in realtà l'inserimento del riciclo avviene a uno stadio intermedio del primo compressore multistadio, la cui pressione è vicina a quella dell'uscita retentato del secondo stadio.

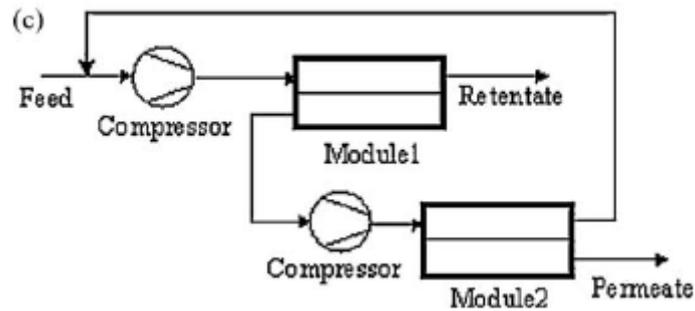


Figura 2 Configurazione a cascata simmetrica a due stadi da [Deng2010]

Sono interessanti gli schemi come [Lie2007] che associano una turbina allo schema di processo, per recuperare una parte dell'energia di compressione espandendo un retentato disponibile in pressione, ma che deve essere consegnato ai limiti di batteria a pressione ambiente.

[Makaruk2010] propone uno schema molto semplice, con una cascata a pressioni decrescenti del retentato e il riciclo del permeato, vedi Figura 3.

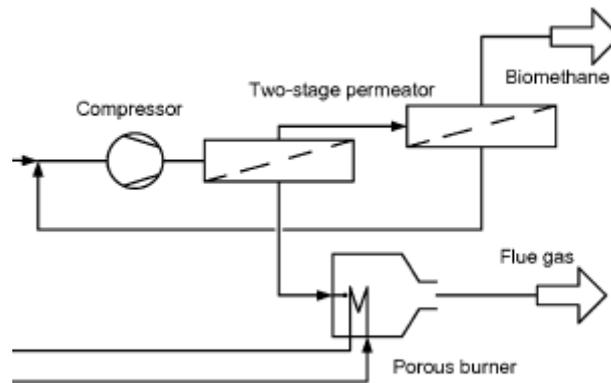


Figura 3 Configurazione con cascata a pressioni decrescenti del retentato e il riciclo del permeato da [Makaruk2010]

Alcuni schemi proposti in [Merkel2010] considerano anche la possibilità di avere un gas sweep, vedi Figura 4.

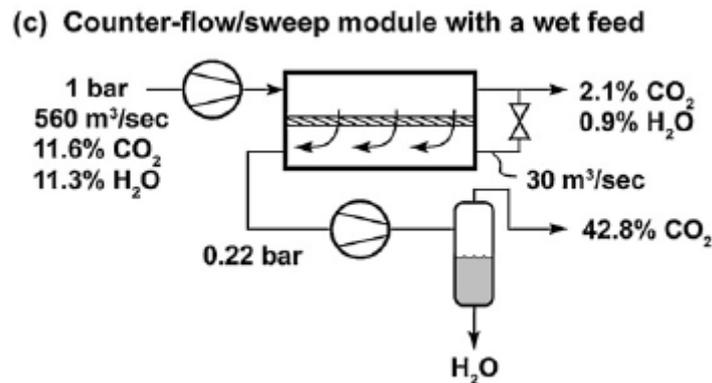


Figura 4 Configurazione con gas sweep da [Merkel2010]

## 7. Conclusioni

Dal complesso della letteratura sulla modellistica dei processi a membrane si possono raccogliere alcuni elementi generalmente applicabili, e quindi rilevanti anche per la loro applicazione alla rimozione dall'anidride carbonica da biogas:

1. La resistenza controllante al trasporto di materia è tipicamente localizzata nella membrana; questo fa sì che passino in secondo ordine certi aspetti di dettaglio fluidodinamico e il trasporto in fase gas;
2. Per il trasporto di materia attraverso la membrana si usano modelli empirici apparentemente molto semplici, ma non bisogna trascurare gli effetti di pressione e di miscela che impattano la permeanza;
3. In particolare gli effetti di miscela nella fase condensata (la membrana) sono sicuramente rilevanti per l'applicazione considerata, visto che l'anidride carbonica è una molecola polare;
4. Se lo *stage cut* è significativamente diverso da zero, sono prevedibili dei gradienti nella direzione del flusso che devono essere trattati con un modello a parametri distribuiti; il consenso per le tipologie costruttive più tipiche (*hollow-fiber e spiral-wound*) sembra essere verso l'impiego di modelli mono-dimensionali.

In generale, il settore delle membrane per le separazioni di gas è storicamente caratterizzato da una forte presenza delle aziende nella ricerca applicata e quindi anche nelle pubblicazioni, con lavori seminali come [Agrawal1996]<sup>1</sup>, [Backer2006]<sup>2</sup>, [Robeson1991]<sup>3</sup>. Questo fa sì che molti lavori lascino in secondo piano aspetti anche fondamentali, quando non prioritari nell'ottica aziendale, in particolare certi parametri chiave (es. permeanza) vengono usati con funzione propagandistica senza analizzarne gli aspetti fisici, termodinamici, di micro e macro scala. Sono rari i lavori sperimentali indipendenti, e quelli che ci sono mancano dell'interpretazione e dell'identificazione dei parametri fenomenologici (un esempio per tutti: [Harasimowicz2007], con misure di permeabilità integrali su modulo commerciale UBE in poliimmide).

Per queste ragioni, benché sul tema della modellistica di queste membrane si siano esercitate nell'arco di oltre tre decenni diverse generazioni di specialisti, è lunga la strada verso un modello completo, accurato e convalidato.

---

1 1980-2004 Air Products and Chemicals, Inc. USA, ora Purdue University; autore di 120 brevetti

2 Dr. Richard W. Baker 1982-2007 fondatore e presidente, ora *Principal Scientist in Membrane Technology and Research* (MTR), Inc. USA, detiene 77 brevetti

3 Lloyd M. Robeson, 1986-ora *principal research associate* presso Air Products and Chemicals Inc. USA detiene 90 brevetti

## 8. Indice delle figure

Figura 1 Meccanismi di trasporto nelle membrane CMS, da [Lie2007].....	11
Figura 2 Configurazione a cascata simmetrica a due stadi da [Deng2010] .....	17
Figura 3 Configurazione con cascata a pressioni decrescenti del retentato e il riciclo del permeato da [Makaruk2010].....	17
Figura 4 Configurazione con gas sweep da [Merkel2010] .....	17

## 9. Indice delle tabelle

Tabella 1 Covolume di Van der Waals per i composti d'interesse.....	9
---	---

## 10. Riferimenti

- [Abdel-Jawad2007] M. M Abdel-jawad , S. Gopalakrishnan, M. C. Duke, M. N. Macrossan, P. Smith Schneider, J. C. Diniz da Costa, Flowfields on feed and permeate sides of tubular Molecular Sieving Silica (MSS) membranes. *Journal of Membrane Science*, v229, pp 229-235 (2007), doi: 10.1016/j.memsci.2007.04.046
- [Achalpurkar2007], Achalpurkar, M.P., Kharul, U.K., Lohokare, H.R., Karadkar, P.B., Gas permeation in amine functionalized silicon rubber membranes, 2007 *Separation and Purification Technology* 57 (2), pp. 304-313, doi: 10.1016/j.seppur.2007.05.002
- [Adams2011] Ryan T. Adams, Jong Suk Lee, Tae-Hyun Bae, Jason K. Ward, J.R. Johnson, Christopher W. Jones, Sankar Nair, William J. Koros, CO<sub>2</sub> –CH<sub>4</sub> permeation in high zeolite 4A loading mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science* 367 (2011) 197–203, doi:10.1016/j.memsci.2010.10.059
- [Agrawal1996] Rakesh Agrawal, Membrane Cascade Schemes for Multicomponent Gas Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35 (10), pp 3607–3617, doi: 10.1021/ie960160c
- [Agrawal1996a] Rakesh Agrawal, Jianguo Xu, Gas-separation membrane cascades utilizing limited numbers of compressors, doi: 10.1002/aic.690420806, Volume 42, Issue 8, pages 2141–2154, August 1996
- [Aroon2010] Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Montazer-Rahmati, M.M. , Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review, 2010 *Separation and Purification Technology* 75 (3), pp. 229-242
- [Atchariyawut2007] Supakorn Atchariyawut, Ratana Jiratananon and Rong Wang, Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by using gas–liquid membrane contacting process, *Journal of Membrane Science*, Volume 304, Issues 1-2, 1 November 2007, Pages 163-172, doi: 10.1016/j.memsci.2007.07.030
- [Baker2006] Baker, R. W. (Membrane Technology and Research, Inc.), Membranes for vapor/gas separations in *Advanced Membrane Technology and Applications*, Edited by Norman N Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, Takeshi Matsuura, J. Wiley & Sons 2008, pag. 559-580
- [Beggel2010] Franz Beggel, Isabella J. Nowik, Michael Modigell, Maxim G. Shalygin, Vladimir V. Teplyakov and Victor B. Zenkevitch, A novel gas purification system for biologically produced gases, *Journal of Cleaner Production*, Volume 18, Supplement 1, December 2010, Pages S43-S50, Sustainable Hydrogen from Biomass, doi: 10.1016/j.jclepro.2010.06.015
- [Bernardo2009] P. Bernardo, E. Drioli and G. Golemme, Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48 (10), pp 4638–4663, doi: 10.1021/ie8019032
- [Bonaceur2006] R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallières, E. Favre, Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study, *Energy* 31 (2006) 2220, *Energy* Volume 31, Issue 14, November 2006, Pages 2556-2570, doi: 10.1016/j.energy.2005.10.038
- [Bouma1997] R. H. B. Bouma, A. Checchetti, G. Chidichimo and E. Drioli, Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase, *Journal of Membrane Science*, Volume 128, Issue 2, 11 June 1997, Pages 141-149, doi:10.1016/S0376-7388(96)00303-1
- [Brunetti2010] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, and E. Drioli, Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation, *Journal of Membrane Science*, Volume 359, Issues 1-2, 1 September 2010, Pages 115-125, Membranes and CO<sub>2</sub> Separation, doi: 10.1016/j.memsci.2009.11.040
- [Chang1998] Chang, Daejun; Min, Joonho; Oh, Sehern; Moon, Kiho, Perturbation solution of hollow-fiber membrane module for pure gas permeation, *Journal of Membrane Science* (1998), 143(1-2), 53-64. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00018-0

- [Chen1994] Chen, Hua; Jiang, Guoliang; Xu, Renxian, An approximate solution for countercurrent gas permeation separating multicomponent mixtures, *Journal of Membrane Science* (1994), 95(1), 11-19, DOI: 10.1016/0376-7388(94)85024-0
- [Chowdhury2005] Mohammad H. Murad Chowdhury, Xianshe Feng, Peter Douglas, and Eric Croiset, A New Numerical Approach for a Detailed Multicomponent Gas Separation Membrane Model and AspenPlus Simulation, *Chem. Eng. Technol.* 2005, 28, No. 7, doi: 10.1002/ceat.200500077
- [Chung2007] Tai-Shung Chung, Lan Ying Jiang, Yi Li and Santi Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science* Volume 32, Issue 4, April 2007, Pages 483-507, doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008
- [Chung2007] Tai-Shung Chung, Lan Ying Jiang, Yi Li and Santi Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science* Volume 32, Issue 4, April 2007, Pages 483-507, doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008
- [Coker1999] Coker, D. T.; Allen, T.; Freeman, B. D.; Fleming, G. K., Nonisothermal model for gas separation hollow-fiber membranes, *AIChE Journal* (1999), 45(7), 1451-1468. DOI: 10.1002/aic.690450709
- [Coroneo2008] Coroneo, M.; Montante, G.; Giacinti Baschetti, M.; Paglianti, A., CFD modelling of inorganic membrane modules for gas mixture separation, *Chemical Engineering Science* (2009), 64(5), 1085-1094. DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.065
- [Davis2002] R. A. Davis, Simple Gas Permeation and Pervaporation Membrane Unit Operation Models for Process Simulators, *Chemical Engineering & Technology*, Volume 25, Issue 7 (pages 717–722) July 2002, doi: 10.1002/1521-4125(20020709)25:7<717::AID-CEAT717>3.0.CO;2-N
- [Deng2010] Liyuan Deng, May-Britt Hägg, Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO<sub>2</sub> facilitated transport membrane, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 638–646, doi: 10.1016/j.ijggc.2009.12.013
- [Ding2010] Ding, Xiao-li; Cao, Yi-ming; Zhao, Hong-yong; Jie, Xing-ming; Wang, Li-na; Liu, Dan-dan; Zhang, Yu-zhong; Yuan, Quan, The physical aging phenomenon of polyimide hollow fiber membranes for gas separation, *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* (2010), 24(3), 382-387. Language: Chinese
- [Fattah 1992] Kamel A. Fattah, Salah M. Hamam, Ghazi Al-Enezi, Hisham M. Ettoueny and Ronald Hughes, A nonideal model for analysis of gas separation permeators, *Journal of Membrane Science*, Volume 65, Issue 3, 15 January 1992, Pages 247-257, doi:10.1016/0376-7388(92)87026-T
- [Favre2009] Eric Favre, Roda Bounaceur, Denis Roizard, Biogas, membranes and carbon dioxide capture, *Journal of Membrane Science* 328 (2009) 11–14, doi: 10.1016/j.memsci.2008.12.017
- [Francisco2006] GJ Francisco – 2006, Separation of carbon dioxide from nitrogen using poly (vinyl alcohol)-amine blend membranes, <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.71.5822&rep=rep1&type=pdf>
- [Fried1998] Fried, J. R.; Sadat-Akhavi, M.; Mark, J. E., Molecular simulation of gas permeability: poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *Journal of Membrane Science* (1998), 149(1), 115-126. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00151-3
- [Fu2008] Fu, Ywu-Jang; Hsiao, Sheng-Wen; Hu, Chien-Chieh; Lee, Kueir-Rarn; Lai, Juin-Yih, Prediction of long-term physical aging of poly(methyl methacrylate) membranes for gas separation, *Desalination* (2008), 234(1-3), 51-57. DOI: 10.1016/j.desal.2007.09.069
- [Gassner2009] Martin Gassner, Renato Baciocchi, Francois Maréchal, Marco Mazzotti, Integrated design of a gas separation system for the upgrade of crude SNG with membranes, *Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 1391–1404, doi: 10.1016/j.cep.2009.07.002

- [Gorji2008] Aliakbar Heydari Gorji, Tahereh Kaghazchi, CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub> separation by facilitated transport membranes immobilized with aqueous single and mixed amine solutions: Experimental and modeling study, *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 40–49, doi:10.1016/j.memsci.2008.06.063
- [Grainger2007] David Grainger, Development of carbon membranes for hydrogen recovery, NTNU PhD Thesis 2007
- [Hägg2003] May-Britt Hägg, Jon A. Lie and Arne Lindbråthen, Carbon Molecular Sieve Membranes - A Promising Alternative for Selected Industrial Applications, *Advanced Membrane Technology: Annals of the New York Academy of Sciences*, vol 984 (2003) 329-345, doi: 10.1111/j.1749-6632.2003.tb06010.x
- [Hao2002] J. Hao, P.A. Rice, S.A. Stern, Upgrading low-quality natural gas with H<sub>2</sub>S- and CO<sub>2</sub>-selective polymer membranes, Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams, *Journal of Membrane Science* 209 (2002) 177–206
- [Hai2008] J. Hao, P.A. Rice, S.A. Stern, Upgrading low-quality natural gas with H<sub>2</sub> S- and CO<sub>2</sub>-selective polymer membranes, Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams, *Journal of Membrane Science* 320 (2008) 108–122, doi:10.1016/j.memsci.2008.03.040
- [Harasimowicz2007] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, A.G. Chmielewski, Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 698–702, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.098
- [Hashemifard2010] S.A. Hashemifard A.F. Ismail and T. Matsuura, A new theoretical gas permeability model using resistance modeling for mixed matrix membrane systems, *Journal of Membrane Science*, Volume 350, Issues 1-2, 15 March 2010, Pages 259-268, doi:10.1016/j.memsci.2009.12.036
- [Hwang1982] Sun-Tak Hwang and Shahram Ghalchi, Methane separation by a continuous membrane column, *Journal of Membrane Science*, Volume 11, Issue 2, August 1982, Pages 187-198, doi: 10.1016/S0376-7388(00)81401-5
- [Hyvolution2010] HYVOLUTION Integrated Project 019825: Non-thermal production of pure hydrogen from biomass, funded in the EU Framework Programme 6, priority 6.1 Sustainable Energy Systems, Start date is Jan 1, 2006; end date is Dec 31, 2010, <http://www.biohydrogen.nl/hyvolution>
- [Jiang2008] Jiang, X., Kumar, A. Modelling and process development for gaseous separation with silicone-coated polymeric membranes, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 86, Issue 2, April 2008, Pages 151-159, doi: 10.1002/cjce.20018
- [Kaldis1998] Kaldis, S. P.; Kapantaidakis, G. C.; Papadopoulos, T. I.; Sakellaropoulos, G. P., Simulation of binary gas separation in hollow fiber asymmetric membranes by orthogonal collocation, *Journal of Membrane Science* (1998), 142(1), 43-59. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00324-4
- [Kato2011] Kato, T., Tokumura, M., Yoshikawa, H., Kawase, Y Dynamic simulation of multicomponent gas separation by hollow-fiber membrane module: Nonideal mixing flows in permeate and residue sides using the tanks-in-series model, *Separation and Purification Technology*, Volume 76, Issue 3, 14 January 2011, Pages 362-372, doi: 10.1016/j.seppur.2010.11.006
- [Kirchheim1992] Kirchheim, R., Sorption and partial molar volume of small molecules in glassy polymers, *Macromolecules* (1992), 25(25), 6952-60. DOI: 10.1021/ma00051a036
- [Koros1981] Koros, W. J.; Chern, R. T.; Stannett, V.; Hopfenberg, H. B., A model for permeation of mixed gases and vapors in glassy polymers, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* (1981), 19(10), 1513-30. DOI: 10.1002/pol.1981.180191004
- [Koukou1999] Koukou, M. K.; Papayannakos, N.; Markatos, N. C.; Bracht, M.; Van Veen, H. M.; Roskam, A., Performance of ceramic membranes at elevated pressure and temperature: effect of non-ideal flow conditions in a pilot scale membrane separator, *Journal of Membrane Science* (1999), 155(2), 241-259. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00315-9

- [Li1990] Li, K.; Acharya, D. R.; Hughes, R. Mathematical modelling of multicomponent membrane permeators, *Journal of Membrane Science*, Volume 52, Issue 2, 1 September 1990, Pages 205-219, doi: 10.1016/S0376-7388(00)80486-X
- [Li1992] K. Li and W.K. Teo, Use of an internally staged permeator in the enrichment of methane from biogas, *Journal of Membrane Science*, 78 (1993) 181-190, doi: 10.1016/0376-7388(93)85259-Y
- [Lie2007] Jon Arvid Lie, Terje Vassbotn, May-Britt Hägg, David Grainger, Taek-Joong Kimb and Thor Mejdell, Optimization of a membrane process for CO<sub>2</sub> capture in the steelmaking industry, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 1, Issue 3, July 2007, Pages 309-317, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00069-2
- [Lim2000] Lim, S. P.; Tan, X.; Li, K., Gas/vapor separation using membranes: Effect of pressure drop in lumen of hollow fibers, *Chemical Engineering Science* (2000), 55(14), 2641-2652. DOI: 10.1016/S0009-2509(99)00545-X
- [Lufrano1996] F. Lufrano, E. Drioli, G. Golemme and L. Di Giorgio, Transport parameters of carbon dioxide in poly(etheretherketone) membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 113, Issue 1, 1 May 1996, Pages 121-129 Seventh international symposium on synthetic membranes in science and industry, doi: 10.1016/0376-7388(95)00226-X
- [Makaruk2009] A. Makaruk, M. Harasek, Numerical algorithm for modelling multicomponent multipermeator systems, *Journal of Membrane Science* 344 (2009) 258–265, doi: 10.1016/j.memsci.2009.08.013
- [Makaruk2010] 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, doi: 10.1016/j.seppur.2010.05.010
- [Mansourizadeh2010] A. Mansourizadeh, A.F. Ismail and T. Matsuura, Effect of operating conditions on the physical and chemical CO<sub>2</sub> absorption through the PVDF hollow fiber membrane contactor, *Journal of Membrane Science*, Volume 353, Issues 1-2, 1 May 2010, Pages 192-200, doi: 10.1016/j.memsci.2010.02.054
- [Mem-Brain2010] Helmholtz Allianz für das Projekt MEM-BRAIN, Entwicklung von selektiven Gastrennmembranen zur Abtrennung von CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, <http://www.co2separation.de/> <http://www.fz-juelich.de/ief/ief-1/membrain/>
- [Mendes2006] A. M. Mendes, F. D. Magalhães, C. A.V. Costa, New trends on membrane science, W.C. Conner and J. Fraissard (eds.), *Fluid Transport in Nanoporous Materials*, 439–479.
- [Merkel2010] Tim C. Merkel, Haiqing Lin, Xiaotong Wei, Richard Baker, Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *Journal of Membrane Science* 359 (2010) 126–139, doi: 10.1016/j.memsci.2009.10.041
- [Miltner2010] M Miltner, A Makaruk, Investigation of the Long-Term Performance of an Industrial-Scale Biogas Upgrading Plant with Grid Supply Applying Gas Permeation Membranes, *CHEMICAL ENGINEERING*, 2010 - aidic.it
- [Miltner2010] Martin Miltner, Aleksander Makaruk, Michael Harasek, Investigation of the Long-Term Performance of an Industrial-Scale Biogas Upgrading Plant with Grid Supply Applying Gas Permeation Membranes, *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS* Volume 21, 2010 Editor J. J. Klemeš, H. L. Lam, P. S. Varbanov AIDIC Servizi S.r.l., ISBN 978-88-95608-05-1 ISSN 1974-9791, doi: 10.3303/CET1021203
- [Murphy2009] Murphy, T. M., Offord, G. T. and Paul, D. R. (2009), *Fundamentals of Membrane Gas Separation*, in *Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations* (eds E. Drioli and L. Giorno), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527626779.ch4
- [Pal2008] Rajinder Pal, Permeation models for mixed matrix membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 317, Issue 1, 1 January 2008, Pages 191-198, doi: 10.1016/j.jcis.2007.09.032

- [Pan1978] C.-Y. Pan and H.W. Habgood, Gas Separation by Permeation - Part I, Calculation Methods and Parametric Analysis, The Canadian journal of Chemical Engineering, Vol. 56, April, 1978
- [Pathare2010] Rugved Pathare and Rakesh Agrawal, Design of membrane cascades for gas separation, Journal of Membrane Science Volume 364, Issues 1-2, 15 November 2010, Pages 263-277, doi: 10.1016/j.memsci.2010.08.029
- [Pert2010] Allegato Tecnico all' Accordo di Collaborazione tra ENEA e UNIGE, DICAT, gruppo PERT, per una attività di ricerca dal titolo: "Modellizzazione di Sistemi a Membrane per la Separazione di CO<sub>2</sub> da Biogas" Settembre 2010
- [Pettersen1985] T. Pettersen, K. Lien, A new robust design model for gas separating membrane, modules, based on analogy with counter-current heat exchangers, Computers, and Chemical Engineering 18 (5) (1994) 427-439., doi: 10.1016/0098-1354(94)88021-2
- [Pettersen2003] <http://home.broadpark.no/~tpette-4/> Torbjørn Pettersen, Design of membrane based separation processes, Thesis submitted for the degree Dr.Ing to the University of Trondheim. The Norwegian Institute of Technology. Submitted 1994. con relativo software
- [Qiu1989] Mei-Mei Qiu, Sun-Tak Hwang, and Yuen-Koh Kao, Economic Evaluation of Gas Membrane Separator Designs, Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1670-1677
- [Rautenbach1998] R. Rautenbach, A. Struck, T. Melin, M.F.M. Roks, Impact of operating pressure on the permeance of hollow fiber gas separation membranes, Journal of Membrane Science 146 (2) (1998) 217-223
- [Robeson1991] L. M. Robeson, Correlation of Separation factor Versus Permeability, J. Membrane Science, 62, 165 (1991) doi: 10.1016/0376-7388(91)80060-J
- [Rodrigues2010] Diana Rodrigues, Domenico Foglia, Walter Wukovits, Anton Friedl, Model Development of a Membrane Gas Permeation Unit for the Separation of Hydrogen and Carbon Dioxide, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS Volume 21, 2010 Editor J. J. Klemesš, H. L. Lam, P. S. Varbanov AIDIC Servizi S.r.l., ISBN 978-88-95608-05-1 ISSN 1974-9791, doi: 10.3303/CET1021218
- [Schell1985] W.J. Schell, Separex Corporation, Commercial application for gas permeation membrane systems, Journal of Membrane Science, 22 (1985) 217-224
- [Scholes2009] Scholes, Colin A.; Kentish, Sandra E.; Stevens, Geoff W., The effect of condensable minor components on the gas separation performance of polymeric membranes for carbon dioxide capture, Energy Procedia (2009), 1(1), 311-317. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.043
- [Scholes2010] Scholes, C.A., Smith, K.H., Kentish, S.E., Stevens, G.W., CO<sub>2</sub> capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation, 2010 International Journal of Greenhouse Gas Control 4 (5), pp. 739-755 - 1
- [Shimekit2010] Shimekit, B., Mukhtar, H., Maitra, S., Comparison of predictive models for relative permeability of CO<sub>2</sub> in matrimid-carbon molecular sieve mixed matrix membrane, 2010 Journal of Applied Sciences 10 (12), pp. 1204-1211
- [Shindo1985] Shindo, Y.; Hakuta, T.; Yoshitome, H.; Inoue, H. Calculation method for multicomponent gas separation by permeation. Sep. Sci. Technol. 1985, 20, 445.
- [Sridhar2007] S. Sridhar; B. Smitha; T. M. Aminabhavi, Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review, Separation & Purification Reviews, 36: 2, 113 — 174 2007, doi: 10.1080/15422110601165967
- [Stern1998] S.A. Stern, B. Krishnakumar, S.G. Charati, W.S. Amato, A.A. Friedman, D.J. Fuess, Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant, Journal of Membrane Science 151 (1998) 63-74, doi: 10.1016/S0376-7388(98)00238-5
- [Stookey2001] DJ Stookey, Gas Separation Membrane Applications - Membrane Technology in the Chemical Industry, 2001 - Wiley Online Library
- [Takaba2005] Takaba, H.,S. Nakao, Computational fluid dynamics study on concentration polarization in H<sub>2</sub>/CO separation membranes. Journal of Membrane Science, 249 (2005.): 83.

- [Tepliyakov2005] V.V. Tepliyakov, A.Y. Okunev, N.I. Laguntsov, Computer design of recycle membrane contactor systems for gas separation, *Separation and Purification Technology*, Volume 57, Issue 3, 15 November 2007, Pages 450-454 PERMEA 2005 Special Issue, The Second Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries
- [Tessendorf1999] Stefan Tessendorf, Rafiqul Gani and Michael L. Michelsen, Modeling, simulation and optimization of membrane-based gas separation systems, *Chemical Engineering Science*, Volume 54, Issue 7, April 1999, Pages 943-955 , doi: 10.1016/S0009-2509(98)00313-3
- [Thundyil1999] M.J. Thundyil, Y.H. Jois, W.J. Koros, Effect of permeate pressure on the mixed gas permeation of carbon dioxide and methane in a glassy polyimide, *Journal of Membrane Science* 152 (1) (1999) 29–40.
- [Uppaluri2004] Uppaluri, R.V.S., Linke, P., Kokossis, A.C., Synthesis and optimization of gas permeation membrane networks, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 43, Issue 15, 21 July 2004, Pages 4305-4322
- [van\_der\_Meijden2010] Christiaan M. van der Meijden, Corresponding Author Contact Information, E-mail The Corresponding Author, Hubert J. Veringab and Luc P.L.M. Raboua, The production of synthetic natural gas (SNG): A comparison of three wood gasification systems for energy balance and overall efficiency, *Biomass and Bioenergy*, Volume 34, Issue 3, March 2010, Pages 302-311, doi: 10.1016/j.biombioe.2009.11.001
- [Xomeritakis2009] G. Xomeritakis , C.Y. Tsai, Y.B. Jiang, C.J. Brinker, Tubular ceramic-supported sol–gel silica-based membranes for flue gas carbon, dioxide capture and sequestration, *Journal of Membrane Science* 341 (2009) 30–36, doi: 10.1016/j.memsci.2009.05.024
- [Xu1996] Jianguo Xu and Rakesh Agrawal, Gas separation membrane cascades I. One-compressor cascades with minimal exergy losses due to mixing, *Journal of Membrane Science* Volume 112, Issue 2, 17 April 1996, Pages 115-128, doi: 10.1016/0376-7388(95)00272-3
- [Yang2009] Dongxiao Yang, Zhi Wang, Jixiao Wang and Shichang Wang, Parametric Study of the Membrane Process for Carbon Dioxide Removal from Natural Gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48 (19), pp 9013–9022, doi: 10.1021/ie900028m
- [Yave2010] Wilfredo Yave, Anja Car, Jan Wind and Klaus-Viktor Peinemann, Nanometric thin film membranes manufactured on square meter scale: ultra-thin films for CO<sub>2</sub> capture, *Nanotechnology* 2010, Volume 21, Number 39, doi: 10.1088/0957-4484/21/39/395301
- [Yoo2010] Yoo, S., Won, J., Kang, S.W., Kang, Y.S., Nagase, S., CO<sub>2</sub> separation membranes using ionic liquids in a Nafion matrix, 2010 *Journal of Membrane Science* 363 (1-2), pp. 72-79, doi: 10.1016/j.memsci.2010.07.013
- [Zhao2008] Zhao, Riensche, Menzer, Blum & Stolten. A parametric study of CO<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> gas separation membrane processes for post-combustion capture. *Journal of membrane science*, 325, doi:10.1016/j.memsci.2008.07.058
- [Zhao2010] Zhao, L., Riensche, E., Blum, L., Stolten, D., Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses, 2010 *Journal of Membrane Science* 359 (1-2), pp. 160-172, doi: 10.1016/j.memsci.2010.02.003