

Fondo Sociale Europeo - FSE
Programma Operativo Nazionale 2000/06
"Ricerca, Sviluppo tecnologico ed Alta Formazione
nelle regioni dell'Obiettivo 1" - Misura 1.1 (F.S.E)



Università della Calabria

**Dottorato di Ricerca in
Ingegneria Chimica e dei Materiali**

Ingegneria delle separazioni gassose a membrana

Settore Scientifico Disciplinare CHIM07 – Fondamenti chimici delle tecnologie

Supervisori

Ch.mo Prof. Enrico DRIOLI
Dr. Ing. Giuseppe BARBIERI

*Il Coordinatore del Corso di
Dottorato*

Ch.mo Prof. Rosario AIELLO

Candidato

Ing. Francesco SCURA

Ciclo XX

A.A. 2006-2007

INTRODUZIONE	3
CAP. 1. FONDAMENTI DI SEPARAZIONI GASSOSE A MEMBRANA	7
CAP. 2. PURIFICAZIONE DI CORRENTI DI REFORMING CON TECNOLOGIE A MEMBRANA	15
2.1. <i>Introduzione</i>	16
2.2. <i>Purificazione di H₂ per veicoli a celle a combustibile</i>	16
2.3. <i>Confronto tra diversi sistemi di purificazione a membrana</i>	20
2.4. <i>Conclusioni</i>	39
CAP. 3. PERMEAZIONE DI H₂ IN MEMBRANE COMMERCIALI A BASE DI Pd: PARTE SPERIMENTALE	41
3.1. <i>Introduzione</i>	42
3.2. <i>Materiali e metodi</i>	45
3.3. <i>Risultati e discussione</i>	54
3.3.1. <i>Misure con le membrane Johnson Matthey®</i>	55
3.3.2. <i>Effetto di CO ad alta concentrazione: misure con la membrana Goodfellow®</i>	76
3.4. <i>Conclusioni</i>	89
CAP. 4. MODELLING DELLA PURIFICAZIONE DI H₂ IN MODULI A MEMBRANA A BASE DI PALLADIO	91
4.1. <i>Introduzione</i>	92
4.2. <i>Modello empirico per l'effetto di inibizione del CO</i>	92
4.3. <i>Modelli matematici per permeatore a tubo-e-mantello (tubo-in-tubo)</i>	103
4.4. <i>Conclusioni</i>	138
Cap. 5. UNO SHORT-CUT METHOD PER LA GAS SEPARATION CON MEMBRANE A BASE DI PALLADIO	141
5.1. <i>Introduzione</i>	142
5.2. <i>Motivazioni</i>	143
5.3. <i>Descrizione del metodo</i>	145
5.4. <i>Risultati</i>	163
5.5. <i>Conclusioni</i>	165
CAP. 6. RIMOZIONE DI CO₂ DA FLUE GAS: POSSIBILITÀ DELLE MEMBRANE COMMERCIALI	167
6.1. <i>Introduzione</i>	168
6.2. <i>Modello a-dimensionale per l'analisi delle performance di unità a membrane per la gas separation</i>	169
6.3. <i>Simulazione di purificazione di correnti di flue gas in impianti di potenza</i>	173
6.4. <i>CO₂ removal dai fumi di scarico di impianti di potenza</i>	182
6.5. <i>Conclusioni</i>	190
CONCLUSIONI	193
LISTA DEI SIMBOLI	197
BIBLIOGRAFIA	201

INTRODUZIONE

L'obiettivo precipuo di questo lavoro è promuovere la “membrane gas separation” come valida alternativa ai processi tradizionali per le separazioni gassose. Infatti, l'innovazione intrinseca che le operazioni a membrana comportano (facile controllo e scale-up, assenza di cambiamenti di fase, atermicità, modularità, bassa richiesta energetica e di manutenzione) fa anche della “membrane gas separation” un valido strumento nel perseguire una svolta verso una più sostenibile industria chimica delle separazioni gassose.

Lo strumento attraverso cui si persegue questo obiettivo è il permeatore gassoso a membrana. Impiegando le relazioni fondamentali che governano il suo funzionamento, si è studiata l'importanza e la “gerarchia” delle variabili da cui dipendono le performance; purezza, recupero ed area di membrana richiesta sono fortemente concatenate tra loro.

Attraverso un'attività sperimentale e con l'ausilio di modelli matematici e software di calcolo è stato possibile sviluppare una migliore conoscenza dei processi di permeazione, anche tenendo in conto fenomeni indesiderati che subentrano durante i processi di permeazione. Questa conoscenza e l'individuazione dei limiti termodinamici delle separazioni consente di migliorare i processi di separazione ed il dimensionamento dei moduli a membrana. Per fare ciò è fondamentale il “concetto” di permeatore gassoso a membrana come sintesi tra proprietà della membrana, condizioni operative del processo e applicazione specifica.

La purificazione, con tecnologie a membrana, dell' H_2 contenuto in correnti di reforming, contestualizzato alla risoluzione di un problema abbastanza attuale, quale la produzione-purificazione-distribuzione in situ di H_2 per auto-trazione, rappresenta il case study di riferimento. Il confronto tra soluzioni progettuali che impiegano diversi tipi di membrane (metalliche, organiche), anche integrate tra loro, ha consentito di valutare le potenzialità delle tecnologie a membrana nella risoluzione dei problemi concreti e di interesse pratico affrontati.

In tal senso, gli incoraggianti risultati offerti dalle membrane in lega di Pd hanno indirizzato verso lo studio del loro comportamento permeativo ed in particolare verso l'approfondimento di fenomeni come la diminuzione del flusso permeante medio con conseguente decadimento delle prestazioni del modulo a membrana, prodotto da

“riduzione della permeanza” e “polarizzazione per concentrazione”. Questi effetti, se debitamente tenuti in conto, consentono di migliorare la progettazione del permeatore a membrana in lega di Palladio.

Misure di permeazione sono state eseguite su diverse membrane commerciali di lega Pd/Ag, in cui si è studiato anche l'effetto prodotto da alcune delle altre specie presenti nella corrente di reforming sulla permeazione dell' H_2 . Maggior attenzione è stata posta nell'osservazione dell'effetto di riduzione della permeanza dell' H_2 prodotto dall'adsorbimento del CO sulla superficie della membrana; una nuova equazione in grado di esprimere il flusso permeante di H_2 in funzione della composizione di CO nella corrente da purificare è stata proposta. Modellazione e simulazione della purificazione di H_2 hanno consentito di valutare quanto l'inibizione da CO e la polarizzazione effettivamente incidano sulle performance dei permeatori a membrana.

Sempre nell'ambito della purificazione dell' H_2 è stato sviluppato un affidabile metodo short-cut per la stima dell'area di membrana di un permeatore in funzione del recupero di H_2 richiesti. La bontà del metodo è stata valutata per mezzo del confronto con soluzioni più rigorose basate su bilanci di massa differenziali, ma soprattutto con dati sperimentali relativi a misure di purificazione di correnti di reforming in moduli a membrana commerciale di Pd/Ag. Relazioni generali che esprimono gli indici di recupero di H_2 in funzione delle condizioni operative ed i limiti delle separazioni di H_2 in membrane a selettività infinita sono state anche elaborate.

Un'applicazione diversa, ma complementare, a quella della purificazione dell' H_2 nell'ottica di un più razionale sfruttamento delle risorse energetiche tradizionali, come la rimozione della CO_2 dai fumi di scarico degli impianti di potenza, ha consentito di studiare le possibilità offerte dalle membrane commerciali per contribuire ad arginare il problema delle emissioni di gas dannosi all'ambiente, nello spirito delle indicazioni fornite dal protocollo di Kyoto. Inoltre, sfruttando le proprietà dei parametri a-dimensionali che governano il funzionamento del permeatore a membrana è stato possibile osservare come i costi operativi e quelli di esercizio sono legati tra loro per diverse configurazioni di impianto.

**Cap. 1. FONDAMENTI DI SEPARAZIONI
GASSOSE A MEMBRANA**

Il principio su cui si basa la *membrane gas separation* è la selettività che le membrane mostrano nei confronti di alcuni gas di una miscela da purificare e cioè la proprietà di farsi attraversare più o meno velocemente da alcuni di essi, promuovendo la separazione di correnti ricche nei composti più veloci (più permeanti).

L'ingegneria delle separazioni gassose a membrana si sviluppa, innanzitutto, attorno allo studio del permeatore che è costituito dalla membrana e dal modo con cui essa interagisce con le correnti che si vogliono purificare/separare.

La membrana va intesa con le sue proprietà intensive (permeabilità, selettività, meccanismo di trasporto) e la sua geometria (membrana piana, tubolare, fibre cave).

Mentre l'interazione membrana-corrente da tenere conto di come la fluidodinamica del permeatore influenza le prestazioni della membrana ed eventualmente le sue proprietà.

Inoltre, la specificità dei problemi di separazione gassosa può, di volta in volta, richiedere che più unità di separazione a membrana siano collegate tra loro in un unico sistema integrato, più efficiente ed in grado di rispettare le specifiche di progetto (purezze, recuperi, etc.).

L'ingegneria della *membrane gas separation*, studiando l'influenza delle principali variabili di controllo sulle performance delle unità a membrana per separazione gassose (per esempio la relazione tra forza spingente ed area di membrana necessarie ad ottenere le separazioni e/o i recuperi richiesti) vuole individuare le potenzialità ed i limiti (termodinamici e/o economici) dell'applicazione delle membrane ai problemi delle separazioni gassose di maggior interesse industriale.

Nella Figura 1 è mostrato uno schema semplice e generale di un permeatore gassoso a membrana.

Nel permeatore a membrana la corrente da purificare (*Feed*) viene separata nelle due correnti di permeato (*Permeate*) e retentato (*Retentate*) rispettivamente più ricca e più povera dei componenti più permeanti che, generalmente ma non necessariamente, sono il prodotto di interesse che deve essere recuperato. La separazione delle correnti avviene perché le diverse velocità di permeazione delle singole specie fanno sì che una differenza di pressione tra i due lati della membrana favorisca la permeazione selettiva delle specie più veloci contenute nella corrente da purificare.

La presenza di una corrente di *Sweep gas* (opzionale, in equi o contro-corrente) facilita il trasferimento di materia tra le fasi e cioè la permeazione attraverso la membrana. Tuttavia, a parità

di separazione ottenuta, la purezza del permeato diminuisce sensibilmente all'aumentare dello *sweep gas*, richiedendo una ulteriore operazione di separazione. È per questo che in genere le operazioni condotte in assenza di sweep sono da preferire.

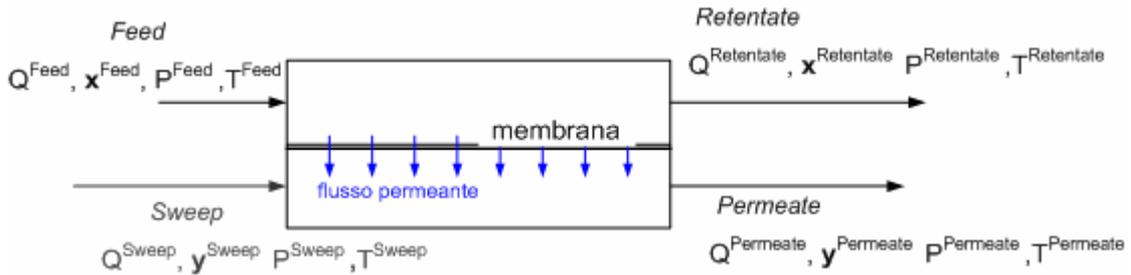


Figura 1 – Schema generale di un permeatore a membrana per *gas separation*

In generale, le condizioni effettive di lavoro di un permeatore a membrana sono la risultante di una concatenazione di fenomeni di trasporto di materia, energia e quantità di moto all'interno dei due ambienti del modulo e attraverso la membrana, i quali determinano il valore delle variabili di stato in ogni punto del sistema e nelle correnti di output, a partire dal valore delle condizioni operative (correnti di input).

La variabile più importante nello studio dei processi di permeazione a membrana è il flusso permeante attraverso la membrana.

Il flusso permeante è l'insieme dei flussi delle singole specie che attraversano la membrana:

$$J^{Permeating} = \sum_i^{NSpecies} J_i^{Permeating} \quad \text{Eq. 1}$$

dove il flusso permeante della singola specie i è dato, localmente, dal prodotto della sua permeanza per la forza spingente i -esima e varia con la posizione (in ogni punto della membrana) per effetto della variazione delle variabili di stato (pressione, temperatura e composizione):

$$J_i^{Permeating} = Permeance_i \cdot DrivingForce_i \quad \text{Eq. 2}$$

In questa equazione, la permeanza (le cui unità sono $[\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s Pa}^n]$, $[\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h bar}^n]$) è il rapporto tra permeabilità e spessore della membrana:

$$Permeance_i = \frac{Permeability_i}{thickness} \quad \text{Eq. 3}$$

In genere, la permeabilità (e pertanto la permeanza), crescente con la temperatura, ha una funzionalità di tipo *Arrhenius*:

$$Permeability_i = Permeability_{0_i} \exp(-E_i / RT) \quad \text{Eq. 4}$$

Il rapporto tra le permeanze di due gas diversi, i e j , è la selettività ideale ($\alpha_{i,j}$) della membrana verso quella coppia di gas:

$$\alpha_{i,j} = \frac{Permeance_i}{Permeance_j} \quad \text{Eq. 5}$$

Mentre la forza spingente i -esima è la differenza tra le potenze n -esime delle pressioni parziali della specie i -esima tra i due lati della membrana:

$$DrivingForce_i = (P_i^{Feed / Retentate})^n - (P_i^{Permeate})^n \quad \text{Eq. 6}$$

In particolare l'Eq. 6 si caratterizza nella Eq. 7, nel caso di membrane attraverso cui il flusso permeante della singola specie è promosso dalla semplice differenza delle sue pressioni parziali ai due lati della membrana (come avviene ad esempio nelle membrane polimeriche in cui la permeazione è regolata dal meccanismo soluzione-diffusione):

$$DrivingForce_i = P_i^{Feed / Retentate} - P_i^{Permeate} \quad \text{Eq. 7}$$

Oppure nella Eq. 8 che esprime la forza spingente per la permeazione dell' H_2 attraverso membrane di Pd (o sue leghe), quando lo stadio controllante è la diffusione dell' H_2 nel bulk metallico; in questo caso il flusso permeante dell' H_2 è descritto dalla legge di *Sievert* e la forza spingente è la differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali ai due lati della membrana:

$$DrivingForce_{H_2} = Sievert \ driving \ force = (P_{H_2}^{Feed / Retentate})^{0.5} - (P_{H_2}^{Permeate})^{0.5} \quad \text{Eq. 8}$$

Le operazioni di purificazione a membrana di miscele gassose sono generalmente operazioni isoterme. Infatti, lo sviluppo di calore prodotto dall'espansione dei gas nel passaggio da alta a bassa pressione è generalmente trascurabile e la temperatura operativa viene scelta in base alle proprietà della membrana (permeabilità e selettività dipendono entrambe dalla essa).

- La variabile operativa più importante nella *membrane gas separation* è la **pressione**; infatti, la *membrane gas separation* è un **Pressure Driven Process** ed il modo in cui si espleta l'influenza di questa variabile sulle prestazioni dell'unità a membrana è duplice; infatti, differenza e rapporto delle pressione ai

due lati della membrana influenzano rispettivamente superficie totale di membrana richiesta per la separazione e entità della separazione stessa raggiunta. Cioè, le prestazioni di un permeatore a membrana sono molto condizionate dalla scelta delle pressioni operative di alimentazione e permeato. Pertanto, la sensitività delle performance del permeatore a membrana rispetto alle pressioni è maggiore di quella della temperatura. È per questo che la temperatura è da considerarsi variabile meno importante rispetto alla pressione nei processi di permeazione a membrana.

Le performance del permeatore a membrana sono valutate per mezzo degli “*indici di prestazione*”, i quali consentono, per esempio, di fare una preliminare comparazione del processo a membrana con altri processi tradizionali di separazione.

Indici di prestazione:

- *Indice di recupero, RI*: esso è la frazione della quantità alimentata dell’*i*-esimo componente che viene recuperata nel permeato:

Eq. 9

Per membrane a selettività finita, il massimo valore ammissibile (massimo recupero teorico) per questa variabile è 1 (recupero totale). Per membrane a selettività infinita (membrane di Pd o a base di Pd), in assenza di *Sweep gas*, il massimo recupero teorico è sempre inferiore all’unità e dipende dal rapporto delle pressioni, oltre che dalla composizione dell’alimentazione. Inoltre, non dipende, per esempio, dalle area specifica di membrana e dalla portata di alimentazione al sistema.

- *Purezza di permeato, y_i* : essa rappresenta la composizione della specie di riferimento. In genere, il componente di riferimento è il componente più prezioso, quello che si vuole recuperare; tuttavia, in alcuni casi è più importante controllare il tenore finale di alcune specie non desiderate (per esempio il monossido di carbonio nell’H₂ per PEMFC non può superare i 10 ppm).
- *Efficienza*: L’indice di recupero e la purezza delle specie di riferimento nella corrente di permeato sono parametri fondamentali per valutare l’efficienza dei

processi (produzione/trasformazione e recupero/separazione). Infatti, il costo di produzione del prodotto finale (ad esempio, una corrente di permeato) dipende da costi di installazione (area totale di membrana necessaria a trattare le portate d'impianto) e costi operativi (la spesa energetica richiesta da eventuali apparecchiature ausiliarie di compressione, il costo del prodotto non recuperato, etc.).

Altre variabili dipendenti globali importanti sono:

- SF_i , *separation factor*, indica di quanto si è arricchita nel componente i -esimo la corrente di permeato rispetto alla composizione di alimentazione (x_i). Per una separazione bifasica il SF in cui A è il componente desiderato, si ha:

$$SF_i = \frac{(y_A/y_B)}{(x_A/x_B)} \quad \text{Eq. 10}$$

- *Stage-cut*: indica la frazione di portata di alimentazione che viene recuperata nel permeato. Il suo valore ottimale deve essere in genere prossimo al valore della composizione del componente di riferimento richiesto nella miscela da trattare. Quando questo parametro tende ad 1 tutta l'alimentazione è permeata attraverso la membrana e, praticamente, non si è operata alcuna separazione (composizione di permeato uguale alla composizione di alimentazione):

$$\mathcal{G} = \frac{Q^{Retentato}}{Q^{Feed}} = \frac{F^{Retentato}}{F^{Feed}} \quad \text{Eq. 11}$$

Per quanto riguarda altri parametri di controllo importanti, oltre alla differenza di pressione tra i due lati della membrana, nello studio delle prestazioni di un permeatore gassoso a membrana, si ha:

- *Rapporto delle pressioni*, da essa dipendono massima purezza del permeato ovvero massimo recupero nel caso, per esempio, di membrane a selettività infinità:

$$\text{Eq. 12}$$

- *Sweep Factor*: è il rapporto tra la corrente di *Sweep* e la portata di alimentazione (totale o del componente di riferimento):

Eq. 13

- *Numero di stadi*: di un sistema multi-stadio a cascata di permeatore gassoso. Ogni nuovo stadio comporta incremento della purezza della specie di riferimento.
- *Portata della miscela da purificare*, Q^{Feed} (F^{Feed}) ovvero *Portata specifica di alimentazione*, $\overline{Q^{Feed}}$: il rapporto tra portata di alimentazione ed area totale di membrana (esso compare, per esempio, nel *numero di permeazione*, parametro a-dimensionale caratteristico dei processi di permeazione gassosa a membrana):

$$\overline{Q^{Feed}} = \frac{\text{portata totale di alimentazione}}{\text{area totale di membrana}} = \frac{Q^{Feed}}{a \cdot L} \quad \text{Eq. 14}$$

- *Composizioni della corrente*: essa è in genere fissata per un dato processo (ad esempio, il tenore in H₂ delle correnti di *reforming* da gas naturale è prossimo al 50%) e non è da considerarsi come una variabile propriamente detta, anche se le prestazioni di un permeatore dipendono fortemente da questa.
- *Area specifica di membrana*, a , cioè area di membrana per unità di lunghezza del permeatore. All'aumentare di questo parametro migliora il contatto tra miscela gassosa e membrana:

$$a = \frac{\text{area totale di membrana}}{\text{lunghezza del modulo}} \quad \text{Eq. 15}$$

In generale, in un permeatore a membrana, come in tutti i processi, la scelta dei materiali (tipo di membrana), delle variabili di controllo principali (pressioni e temperatura di esercizio) non può prescindere dalla specificità del problema (purezza piuttosto che recupero come target principale dell'operazione). Per cui il permeatore a membrana è da intendersi come l'insieme di tre categorie diverse di variabili:

- Correnti da trattare (portata e composizione sono tipiche del processo considerato)
- La membrana (tipo), con le sue proprietà intensive (permeabilità e selettività, legge di trasporto di materia) e la sua geometria (spessore, area specifica di membrana, ...)
- Condizioni operative (prime tra tutte pressioni di *Feed/Retentate* e *Permeate*, numero di stadi in cascata; in misura minore eventuale *Sweep*, configurazione equi o contro-corrente, temperatura).

In Figura 2 è riportato un diagramma riassuntivo del “concetto” di permeatore gassoso a membrana che in questo lavoro di tesi si è voluto investigare, analizzare e comprendere. In base allo specifico problema (purificazione dell’H₂ contenuto nelle correnti di *reforming* piuttosto che *removal* di CO₂ dai fumi di scarico di impianti di potenza) ed ai suoi propri target, gli **indici di prestazione** danno una misura di quanto l’unità a membrana proposta (o il sistema integrato a membrana) risponde ai requisiti di purezza, recupero, efficienza etc.

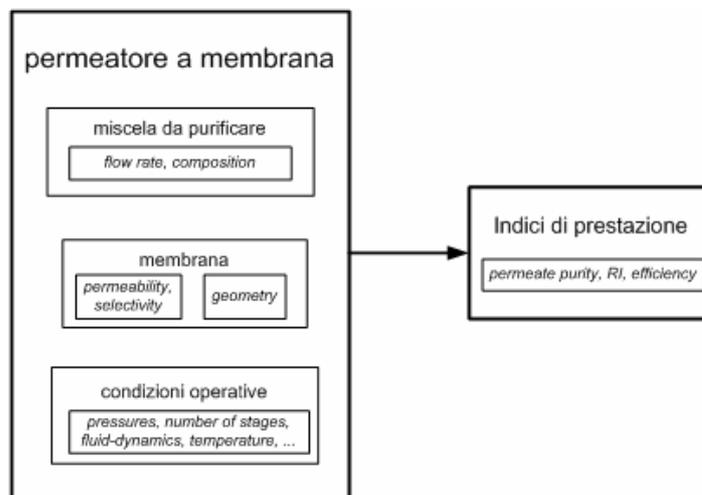


Figura 2 – Schema rappresentativo del “concetto” di permeatore a membrana, come unione/sintesi di categorie diverse di variabili (separazione da realizzare, membrana disponibile e condizioni operative impiegate).

**Cap. 2. PURIFICAZIONE DI CORRENTI
DI REFORMING CON TECNOLOGIE A MEMBRANA**

2.1. Introduzione

A tutto oggi, la principale fonte di produzione di H₂ per autotrazione (per veicoli alimentati ad H₂) è costituita dai combustibili fossili (gas naturale e idrocarburi leggeri in genere) dai quali attraverso una serie operazioni catalitiche si produce una miscela da purificare per ottenere una corrente ricca di H₂ che costituisce il prodotto finale da alimentare ai veicoli di nuova generazione. La pericolosità connessa al trasporto dell' H₂ dai luoghi di produzione (grandi e medi impianti) ai punti di distribuzione (stazioni di rifornimento), mediante magari *pipelines* ad alta pressione, ha spinto la ricerca a sviluppare nuove tecnologie in grado di produrre impianti di trasformazione di piccola-media scala situati negli stessi luoghi di distribuzione, che utilizzando il metano della rete cittadina, siano capaci di garantire il rifornimento di un numero più o meno grande di veicoli, in condizioni di sicurezza per l'uomo e l'ambiente.

In questo capitolo sono studiate le potenzialità delle tecnologie a membrana nella realizzazione del blocco di separazione/purificazione di una unità compatta per la produzione di H₂. In particolare, viene eseguito un confronto tra diverse soluzioni tecniche che utilizzano membrane commerciali diverse (in lega di Pd/Ag per la loro infinita selettività nei confronti dell'H₂ e polimeriche per il loro basso costo nominale), anche integrate tra loro.

2.2. Purificazione di H₂ per veicoli a celle a combustibile

Il *case-study* affrontato in questo capitolo è realizzazione del blocco di separazione di una innovativa, compatta ed altamente efficiente unità per la produzione di H₂ per veicoli a celle a combustibile, da installare nelle stazioni di servizio esistenti. Questa unità, impiegando il gas naturale della rete cittadina di distribuzione e grazie a tecnologie basate su reattori catalitici innovativi converte il metano in gas di sintesi da cui viene separato l'H₂ che alimenta automobili od autobus ad idrogeno¹.

La possibilità di realizzare questa operazione in maniera sicura ed efficiente, con processi rispettosi delle attività umane e dell'ambiente è il primo passo verso la produzione e la diffusione di generatori automatizzati, di piccola scala che rappresenteranno la base per la creazione e la crescita di una infrastruttura per il rifornimento di veicoli ad H₂.

¹ C.U.T.E. A fuel cell Bus project in 9 European Cities (2004).

La riduzione delle emissioni, soprattutto gas serra, ed il miglioramento dell'efficienza di sfruttamento dei combustibili fossili sono, al pari dell'abbattimento dei costi, requisiti fondamentali per favorire la diffusione dell' H_2 come **vettore energetico** del futuro.

In particolare l'obiettivo è lo studio di un **nuovo sistema a membrana** in grado di purificare l' H_2 con le **specifiche richieste** dalla PEMFC, l'utilizzatore finale della corrente purificata. Pertanto l'attenzione sarà rivolta al secondo blocco della Figura 3, *H₂ purification*, in cui le specifiche di purezza e recupero sono perseguite per mezzo di operazioni fisiche e/o chimiche.

La Tabella 1 riporta la composizione di una tipica corrente di reforming di gas naturale prodotta nel primo blocco, dopo le reazioni di steam reforming o ossidazione parziale del metano e dopo lo stadio di up-grading del CO. La concentrazione di H_2 della corrente, prossima al 50%, è un interessante valore su cui lavorare, anche dal punto di vista operativo.

Tabella 1 – Composizione tipica di una corrente di reforming di gas naturale.

Molar composition, %	
H_2	45
H_2O	7
CO_2	14
CO	1
CH_4	3
N_2	29
Ar	1

L'obiettivo della separation/purificazione oggetto di studio è quello di avere una corrente finale ricca in H_2 . Ma le specificità dell'applicazione richiedono un'alta purezza in termini di contenuto di CO ed un alto recupero di H_2 .

Analizzando le specifiche di progetto più in dettaglio si ha che gli obiettivi da realizzare sono:

1. **Purezza:** tra le specie presenti nella Tabella 1, il CO è un veleno per gli elettrodi della fuel cell, capace di portare ad un rapido declino delle sue prestazioni se presente, anche in piccole concentrazioni, nella corrente di H₂². Un limite di 10 ppm rappresenta il valore massimo consentito per il monossido di carbonio nelle correnti purificate al fine di evitare la de-attivazione dei catalizzatori della PEMFC.

L'anodo di Pt delle PEMFC, che agisce da catalizzatore per l'ossidazione dell' H₂, è particolarmente sensibile alla presenza di CO con cui forma dei composti stabili che progressivamente riducono la superficie catalitica disponibile all' H₂ (sulla superficie dell'anodo di Pt avviene la reazione $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$).

2. **Concentrazione e recupero:** le altre specie presenti nella corrente di reforming, pur non presentando problemi specifici e non interferendo col funzionamento della *fuel cell*, se presenti nella corrente finale comportano una diluizione dell'H₂ ed una riduzione della densità energetica della stessa. In queste condizioni anche i costi di installazione ed esercizio della sezione di *compressione/stoccaggio/dispensa* aumentano (comprimere l'N₂ contenuto nella corrente finale a 250-300 bar ha un costo). Inoltre, le dimensioni dei dispositivi on-board di stoccaggio dell'H₂ aumentano anch'essi, con conseguente riduzione dello spazio disponibile, a parità di autonomia del veicolo.

Nello stesso tempo, al fine di massimizzare l'efficienza globale di tutta l'unità compatta si richiede un alto valore di recupero di H₂; ciò significa che la quantità di idrogeno persa con la corrente di scarico dell'impianto e che contiene la maggior parte degli altri gas (N₂, CO₂, e H₂O soprattutto) deve essere la minima possibile. Inoltre, massimizzare gli indici di recupero consente, a parità di produttività del sistema, di ridurre la quantità di corrente di reforming da trattare ed quindi le dimensioni del *Fuel processing system*.

3. **Compattezza:** la compattezza della nuova unità, anche in termini di ridotta superficie calpestabile occupata (nella stazione di servizio esistente), è un requisito fondamentale per uno sviluppo armonico con il contesto urbano della nuova rete di distribuzione di H₂. I moduli a membrana, caratterizzati in genere da alti rapporti area di membrana/volume del modulo, forniscono un valido

² F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Academic Press, New York, 2005, pp. 312.

contribuito alla soluzione di questo specifico problema ed in una logica di *Process Intensification*.

In [3] M.P. Harold et al. propongono alcuni indici di valutazione delle prestazioni (metrics) di un *membrane fuel processor* in cui la reazione e la purificazione avvengono contemporaneamente in un *Pd-based membrane reactor*. Tra questi indici i più significativi sono il *device volume* ed il *device productivity*, rispettivamente misura diretta del grado di compattezza e rapporto produttività/volume realizzato nell'impianto).

Infine, in misura minore:

4. **Costi di investimento e costi operativi:** nell'ottica di favorire ed incoraggiare una rapida diffusione dei veicoli ad H₂ ed un più massiccio passaggio ad una "economia all'H₂" è necessario un competitivo costo sul mercato del nuovo combustibile.

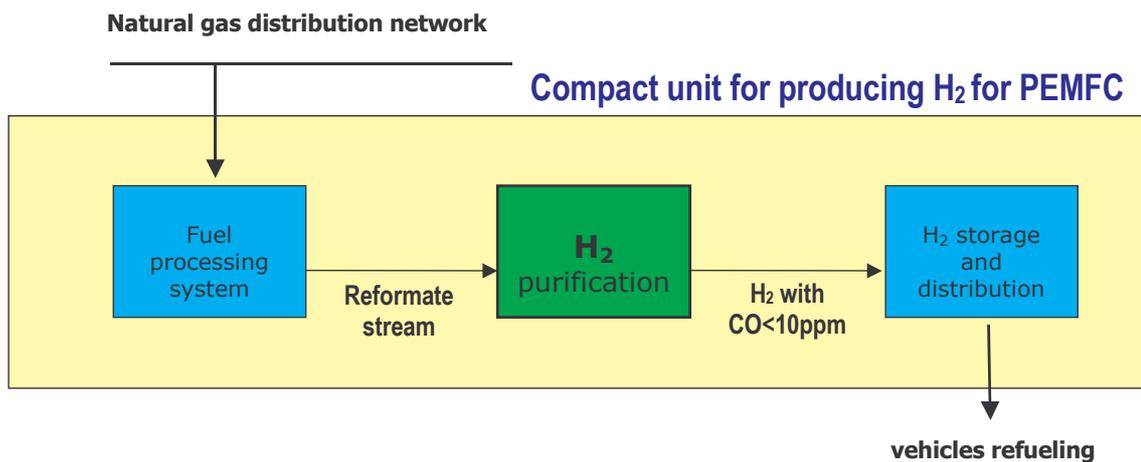


Figura 3 – Schema di unità integrata di produzione/purificazione/distribuzione di H₂ per veicoli a celle a combustibile.

Le tecnologie a membrana sono in grado di fornire valide soluzioni, alternative alle tecnologie tradizionali (PSA, distillazione criogenica), per la realizzazione di questo genere di impianti di piccola-media scala, altamente efficienti, rispettosi dell'ambiente, operanti in condizioni di sicurezza per l'uomo. In particolare in questo studio si presentano le possibilità di sistemi di separazione/purificazione basati su membrane commerciali metalliche (di lega Pd/Ag) e organiche (polimeriche), anche integrate tra loro attraverso uno studio di fattibilità tecnica ed una analisi economica preliminare.

[3] M.P. Harold, b. Nair, G. Kolios, *Hydrogen generation in a Pd-based membrane fuel processor: assessment of methanol-based reaction systems*, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 2551-2571.

2.3. Confronto tra diversi sistemi di purificazione a membrana

Al fine di fornire soluzioni tecniche in grado di rispettare le specifiche di progetto richieste sono state proposte alcuni sistemi di purificazione a membrana per la purificazione delle correnti di reforming e la produzione di correnti ricche di H₂:

- A. **Sistema a membrane in lega di Pd**, in cui la separazione/purificazione dell'H₂ è ottenuta in un modulo contenente membrane tubolari in lega di Pd/Ag. Il maggior vantaggio offerto da queste membrane è la loro infinita selettività nei confronti dell'H₂ e, pertanto, la capacità di produrre H₂ puro eliminando il problema del controllo del tenore di CO della corrente finale. Il maggior svantaggio del loro impiego è l'elevato costo del Pd.
- B. **Sistema a membrane polimeriche**, in cui le specifiche di progetto sono ottenute in impianti multi-stadio per la separazione gassosa con membrane polimeriche commerciali, ad elevata selettività H₂/CO. Il maggior vantaggio nel loro impiego è rappresentato dal loro basso costo.
- C. **Sistema integrato** (a membrana polimeriche e metalliche), in cui i vantaggi dell'uno e dell'altro tipo di membrana sono sfruttati al fine di ottenere un più efficiente blocco di separazione/purificazione per l'H₂.

La Tabella 2 riassume i tre differenti sistemi considerati, il tipo di membrane che essi considerano e, ove previsto, una variante della soluzione tecnica proposta.

Tabella 2 – differenti soluzioni di processo per il sistema di separazione/purificazione per l'H₂.

	<i>technical solution</i>	<i>membrane types</i>	<i>alternative</i>
System A	Pd-based system (A1)	Pd-based	vacuum on permeate (A2)
System B	polymeric system (B)	polymeric	None
System C	integrated system (C1)	Pd-based and polymeric	vacuum on 2 nd stage permeate (C2)

Nel dimensionamento dei diversi sistemi a membrana (A, B o C con le eventuali varianti) una produzione di 5,000 m³(25°C, 1 bar)/day di H₂ puro (o equivalente) e la composizione di Tabella 1 per la corrente di reforming da purificare sono state considerate.

2.3.1. Sistema a membrane di Pd/Ag

Un permeatore a tubi-e-mantello è la migliore soluzione tecnica per l'impiego di membrane di Pd/Ag commerciali, sia dal punto di vista della compattezza (maggior rapporto area di membrana/volume del modulo) che da quello della facilità di realizzazione (la simmetria cilindrica consente di controllare meglio la distribuzione delle tensioni nel metallo dovute alla differenza di pressione applicata ai due lati della membrana e necessaria a favorire la permeazione).

In questo studio, relativamente alle membrane di Pd/Ag, verranno presi in considerazione due diversi tipi di membrane commerciali tubolari (Tabella 3), gli stessi che saranno poi caratterizzati durante l'attività sperimentale connessa a questa tesi.

Tabella 3 - Membrane commerciali di Pd/Ag considerate per il dimensionamento di un permeatore.

<i>Produttore</i>	<i>Spessore, μm</i>
Johnson Matthey®	60
Goodfellow®	100

L'impiego di membrane commerciali a comportamento ideale assicura che l'unica specie presente nella corrente di permeato sia l' H_2 .

Il dimensionamento di un permeatore a membrana a tubi-e-mantello non è altro che un bilancio di massa dell' H_2 eseguito sul singolo tubo. Scelto il prodotto commerciale che si intende impiegare nella realizzazione del permeatore (lunghezza e diametro della membrana tubolare, spessore), le proprietà del materiale (la permeanza dipende dallo spessore della membrana e dalla temperatura) e le prestazioni richieste (recupero di H_2) consentono di trovare una curva che esprime la portata di corrente di reforming che può essere trattata in ogni singola membrana tubolare.

In questo capitolo non si forniranno dettagli sulla legge di permeazione dell' H_2 nelle membrane di Pd o in lega di Pd e sulla sua dipendenza dalle pressioni parziali di H_2 ai due lati della membrana.; di essi si discuterà ampiamente più avanti. Inoltre, l'equazione di bilancio mono-dimensionale impiegata per ottenere le curve di Figura 4 saranno presentate più in dettaglio nella sezione di modelling (Cap. 4).

In Figura 4 sono riportate le curve che esprimono la portata di corrente di reforming da inviare in una singola membrana tubolare (lato interno) della lunghezza di 50 cm e del

diametro di 5 mm necessaria ad ottenere un recupero di H₂ dell'85% in funzione della pressione di esercizio (pressione del lato *Feed*, essendo 1 bar la pressione del lato di permeato) per i due diversi valori dello spessore di membrana di Tabella 3. È possibile notare come all'aumentare della pressione di esercizio aumenti la portata di corrente di reforming che può essere trattata da ogni singola membrana tubolare. Infatti, all'aumentare della forza spingente aumenta la quantità di H₂ che effettivamente permea attraverso la membrana. Allo stesso modo, passando da uno spessore di 100 ad uno di 60 μm ed in generale diminuendo lo spessore della membrana le curve si spostano verso l'alto. Infatti, a parità di pressione di esercizio aumenta la permeanza ed ogni singola membrana può trattare una maggiore quantità di corrente di reforming. La permeanza dell'H₂ considerata nelle valutazioni, tipica delle membrane commerciali Pd/Ag nel loro *range* di funzionamento, è di 645 nmol/m s Pa^{0.5} [4] (una temperatura di 400°C è stata considerata).

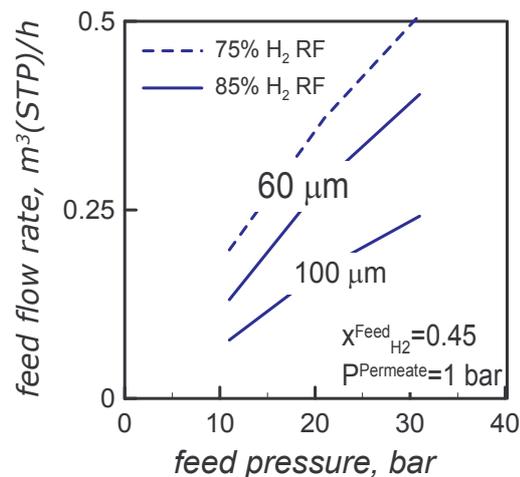


Figura 4 - Portata di corrente di *reforming* che può essere trattata in una membrana tubolare di Pd/Ag necessaria all'ottenimento di un recupero del 85 e 75% (linea continua e tratteggiata) in funzione della pressione di esercizio per due diversi spessori di membrana.

Sempre nella stessa figura è riportata la curva relativa alle portate necessarie a raggiungere un recupero dell'75% con membrane dello spessore di 60 mm. Questa si pone al di sopra di tutte le altre curve perché un minor recupero implica che una frazione minore dell'H₂ alimentato deve permeare attraverso la membrana e quindi, la stessa quantità di prodotto finale viene prelevata da una maggiore portata di alimentazione (lo *stage-cut* è minore).

[4] J. Shu, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, *Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd/ag/porous SS membrane reactor*, App. Catal. A 119 (1994) 305-325.

Una volta individuata la portata da inviare nel singolo tubo ad uno specificato indice recupero, il numero dei tubi da installare nel permeatore a membrana è ottenuto dal valore di produttività richiesto all'impianto. In Figura 5 è riportato un diagramma della procedura di dimensionamento adottata.

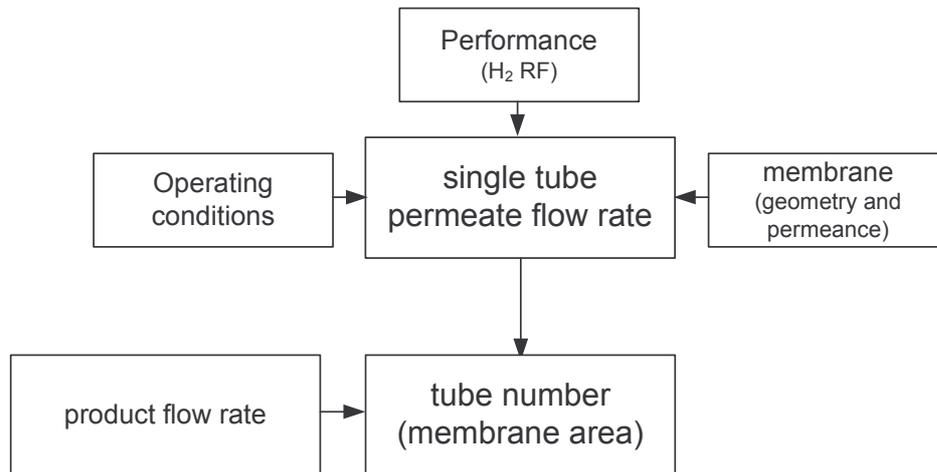


Figura 5 – Diagramma della procedura di dimensionamento di un modulo a membrana di Pd.

L'area di membrana totale da installare nel permeatore, espressa in funzione della pressione di esercizio è riportata in Figura 6 per i due diversi valori dello spessore di membrana (con H₂ RI 85%) e per due diversi valori dell'indice di recupero (per uno spessore di 60 μm). minori spessori e minori recuperi portano a minori aree totali di membrana da installare.

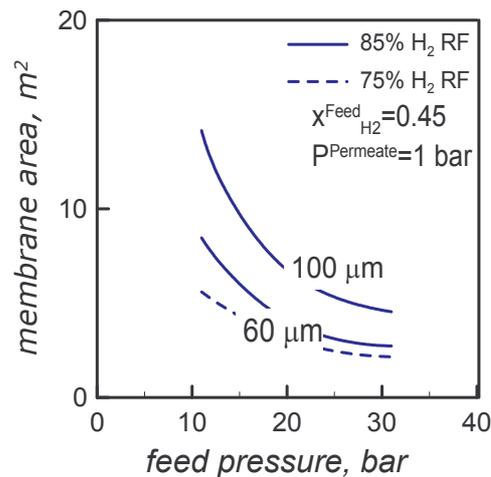


Figura 6 – Area di membrana necessaria all'ottenimento di un recupero del 85 e 75% (linea continua e tratteggiata) in funzione della pressione di esercizio per due diversi spessori di membrana.

A questo punto, per poter effettuare un confronto tra sistemi a membrana diversi è necessario *individuare delle condizioni di funzionamento ideali* e procedere al calcolo

del numero di tubi e dell'area di membrana totale da installare nel permeatore, secondo la procedura rappresentata in Figura 5. Poiché si è deciso di considerare una corrente di reforming disponibile a 21 bar, si è assunta questa come pressione di ingresso al modulo a tubi-e-mantello. Inoltre, per quanto mostrato nelle figure precedenti l'impiego di membrane di 60 μm (quelle Johnson Matthey®) di spessore consente di ottenere un'area totale di membrana inferiore.

In Tabella 4 sono riepilogate tutte le altre condizioni operative impiegate e le prestazioni raggiunte.

Tabella 4 - Sistema A1. condizioni operative e performance di una unità di purificazione a membrane di Pd/Ag.

Feed pressure, bar	21
Permeate pressure, bar	1
Temperature, °C	400
Permeance, $\text{nmol/m s Pa}^{0.5}$	645
H ₂ RF, %	93.5
Final product H ₂ concentration, %	100
CO level, ppm	0

Mentre in Tabella 5 si riporta il numero totale di membrane tubolari di Pd/Ag, l'area totale di membrana installata e la portata di corrente di reforming necessaria per una produttività di 5,000 $\text{m}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{day}$.

Tabella 5 – Sistema A1: numero di membrane tubolari, area totale di membrana e portata di alimentazione totale richiesta.

tube number, -	796
membrane area, m^2	6.24
feed flow rate, $\text{m}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{h}$	495

Una valutazione economica preliminare è stata fatta considerando un costo di 2,300€ per ogni singola membrana⁵. In Tabella 6 sono riportati prezzo unitario delle membrane

⁵ Derivato dal prezzo di mercato al dettaglio delle membrane Goodfellow® (www.goodfellow.com).

tubolari e costo totale annuo (*capital charge factor*=0.2) del sistema A1 (in realtà si è considerato solo il costo delle membrane, che è molto maggiore di tutte altre spese). In **Figura 7** è riportato uno schema dell'unità a membrane di Pd/Ag.

Tabella 6 – Sistema A1. Prezzo della singola membrana tubolare e costo annuo dell'unità di separazione/purificazione.

tubular Pd-based membrane cost, €/pc	2,300
total separation/purification system annualized cost, €	370,000

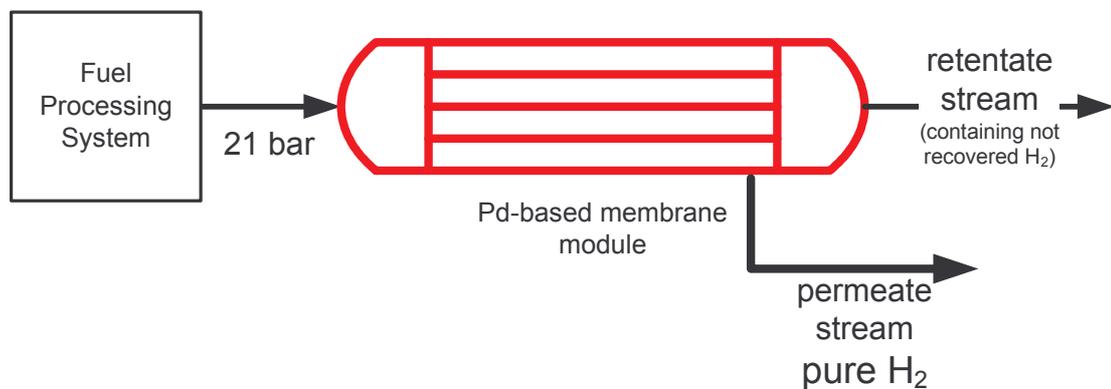


Figura 7 – Schema di modulo a membrane tubolari di Pd/Ag per la purificazione di correnti di reforming.

La possibilità di impiegare una pompa da vuoto sulla corrente di permeato (soluzione A2), aumentando il rapporto delle pressioni⁶ e, in misura minore, la forza spingente alla permeazione dell'H₂, consente:

- a parità di recupero di H₂ (e quindi di portata da trattare) di installare una minore superficie totale di membrana;
- a parità di area di membrana installata di ottenere un recupero di H₂ maggiore con riduzione della quantità totale di corrente di reforming da trattare;

In questo caso i benefici apportati dal sistema A2 rispetto al sistema A1 devono essere confrontati col costo del vuoto.

⁶ Nel capitolo 5, *Uno short-cut method per la gas separation con membrane a base di Pd*, verranno mostrate le relazioni che esprimono il recupero di H₂ ed il suo valore teorico massimo in funzione delle condizioni operative del permeatore ed in particolare del rapporto tra le pressioni di *Feed* e *Permeate*.

2.3.2. Sistema a membrane polimeriche commerciali

Le membrane polimeriche commerciali, a parte il vantaggio di avere un prezzo nettamente inferiore (dell'ordine di 100 €/m²), hanno tuttavia selettività inferiori rispetto alle membrane di Pd/Ag e, pertanto, non sono capaci di produrre H₂ puro perché tutte le specie presenti nella corrente di reforming permeano, più o meno velocemente, attraverso di essa. Per questo motivo, oltre alle specie presenti in grande quantità, come l'N₂ e la CO₂, anche il CO sarà contenuto nella corrente di permeato. Il compito dell'ingegnere specializzato in membrane gas separation è quello di cercare le condizioni operative per cui la concentrazione di questa specie, altamente indesiderata, sia minima e, comunque, inferiore o uguale al limite massimo consentito.

Tra i diversi tipi di membrane polimeriche commerciali impiegati in gas separation (arricchimento dell'aria^{7, 8, 9}, rimozione della CO₂ da gas naturale^{10, 11}, solo per citare alcune tra le applicazioni industriali più diffuse), in questo studio sono state considerate quelle accreditate di avere il più alto valore di selettività ideale H₂/CO. In Tabella 7 sono riportati i dati di selettività ideale rispetto all'H₂, a 60°C, dei principali gas contenuti nelle correnti di reforming di idrocarburi leggeri in due tipi di membrane commerciali scelti per il loro alto valore di $\alpha_{H_2/CO}$ ^{12, 13},

⁷ Y.-T. Chern, B.-S. Wu, Preparation of composite membranes with polyimides and poly (amide-imide)s skin via interfacial condensation for air separation, © 1997 John Wiley & Sons, Inc. CCC 0021-8995/97/060693-09.

⁸ Y.M. Lee, S.Y. Ha, Y.K. Lee, D.H. Suh, S.Y. Hong, Gas separation through conductive polymer membranes. 2. Polyaniline Membranes with High Oxygen Selectivity, Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 1917-1924.

⁹ X. Feng, J. Ivory, V.S.V. Rajan, Air separation by integrally asymmetric hollow-fiber membranes, AIChE Journal Vol. 45, No. 10 (1999) 2142-2152.

¹⁰ R. Baker, Natural gas processing with membranes, proceedings of the ECI Conference on Advanced Membrane Technology III: Membrane Engineering for Process Intensification, p. 29 (2006)

¹¹ M.L. Cecopieri-Gomez, J. Palacios-Alquisira, J.M. Dominguez, *On the limit of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes*, J. Of Mem. Sci. 293 (2007) 53-65.

¹² R.W. Baker, *Membrane technology and applications*, McGraw Hill, New York, NY (2000), Ch. VIII.

¹³ R.W. Baker, *Future directions of membrane gas separation technology*, Membrane technology 138, 2001, 5-10.

Tabella 7 – Membrane polimeriche commerciali: proprietà separative a 60°C.

	Selectivity, -			
	H ₂ /CO	H ₂ /H ₂ O	H ₂ /CO ₂	H ₂ /N ₂
MEDAL® polyaramide	100	~1	0.2	~100
UBE® polyimide	50	~1	3.8	~100

Nelle membrane UBE® l'H₂ e l'H₂O sono le specie più veloci. Nelle membrane MEDAL® la selettività H₂/CO è doppia rispetto alla UBE® e la permeanza della CO₂ è più alta di quella dell'H₂. Poiché l'obiettivo principale della purificazione dell'H₂ è il CO clean-up, le membrane poliaramidiche MEDAL® sembrerebbero essere il miglior candidato per la realizzazione di un sistema a membrane polimeriche. Tuttavia, l'importanza dell'efficienza globale di processo (in termini di recupero di H₂ e concentrazione del prodotto finale da inviare alla sezione *compressione/stoccaggio/distribuzione* di Figura 3) suggerisce l'opportunità di impiegare membrane che separino anche la maggior parte della CO₂ e dell'N₂. Pertanto, le caratteristiche permeative delle membrane polimidiche UBE® sono quelle considerate nelle simulazioni di purificazione della corrente di reforming necessarie al dimensionamento di un sistema capace di produrre 5,000 m³(25°C, 1 bar)/day di H₂ puro. Per queste simulazioni è stato impiegato un modello¹⁴ 1D descrivente la permeazione multi-specie equi-corrente in stazionario in un modulo a membrane polimeriche. Prima dell'ingresso dell'alimentazione nel modulo a membrana, l'impiego di un condensatore consente di rimuovere l'acqua contenuta nella corrente di reforming, che altrimenti finirebbe quasi completamente nella corrente di permeato a causa della sua selettività favorevole.

Le simulazioni consentono di studiare l'effetto prodotto sul singolo stadio di permeazione a membrane polimeriche dalla variazione delle condizioni operative.

In Figura 12 la composizione molare dell'H₂ nella corrente di permeato è espressa in funzione della portata di alimentazione al modulo a membrana (l'area di membrana e le permeabilità considerate sono riportate in Tabella 8) per una pressione di esercizio di 21 bar ed una pressione di permeato di 1 bar.

¹⁴ Le equazioni di bilancio impiegate saranno presentate e discusse più in dettaglio nel capitolo 6

Tabella 8 – Permeabilità ed area di membrana impiegate nelle simulazioni.

H ₂ permeability, nmol/m s MPa	16.5
membrane area, m ² /module	6

All'aumentare della portata di alimentazione la purezza di H₂ del permeato aumenta perché diminuisce il tempo di permanenza della miscela in contatto con la membrana o, se si preferisce, diminuisce lo stage-cut della membrana e la forza spingente dell'H₂ si mantiene più alta in tutta la lunghezza del modulo favorendone la permeazione a scapito di quella delle altre specie.

Nella stessa figura sono anche riportate le curve relative alle pressioni di esercizio di 11 e 31 bar (pressione di permeato sempre 1 bar). Esse si posizionano rispettivamente sopra e sotto alla curva a 21 bar, perché ridurre o aumentare la pressione di esercizio significa, a parità di portata di alimentazione al modulo a membrana, ridurre o aumentare la forza spingente dell' H₂. Nel primo caso, la minor permeazione di H₂ fa sì che la miscela del lato di alta pressione rimanga abbastanza concentrata in H₂ per tutta la lunghezza del modulo ed il suo flusso permeante sia maggiore di quello degli altri componenti. Nel secondo caso la più alta forza spingente fa sì che la maggior parte dell' idrogeno permei nella prima parte del modulo lasciando la restante area di membrana a disposizione della permeazione delle altre specie che in questo modo diluiscono la corrente di permeato. In ogni caso, la composizione media di H₂ nel permeato per gli intervalli di condizioni operative investigati con la simulazione è circa doppia rispetto alla composizione dell' alimentazione.

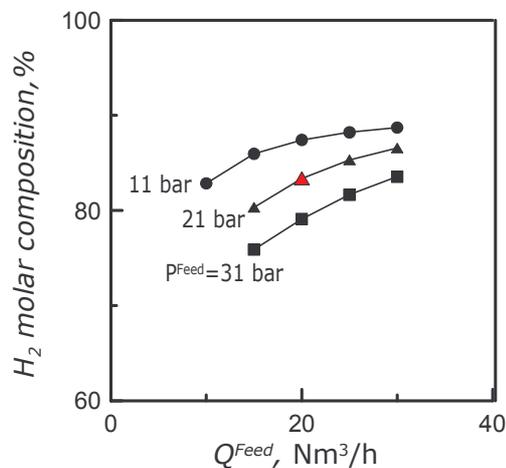


Figura 8 - Composizione molare di H₂ nella corrente di permeato in funzione della portata di alimentazione al modulo a membrana per diversi valori della pressione di esercizio.

Ai fini della valutazione dell'efficienza del sistema di separazione, in Figura 9 sono riportati i valori calcolati della purezza di permeato in funzione del recupero di H₂, per le tre diverse pressioni di esercizio simulate. L'andamento di queste curve, tipico dei processi di separazione/purificazione a membrana, mostra che la purezza del permeato diminuisce all'aumentare del recupero e, a parità di recupero, aumenta con la pressioni di esercizio. Cioè, non si possono avere contemporaneamente alti recuperi ed alte purezze del prodotto finale, ma la scelta ultima delle condizioni operative deve essere frutto di un compromesso. Nel caso particolare si può vedere che la purezza si mantiene a valori accettabili (superiori all'80%) per recuperi inferiori a circa il 90%, per poi precipitare drasticamente a tutte le pressioni di esercizio.

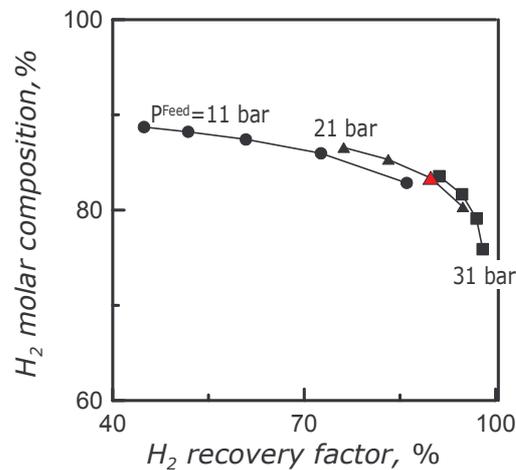


Figura 9 – Composizione molare di H₂ nella corrente di permeato in funzione dell'indice di recupero di H₂ per diversi valori della pressione di esercizio.

In Figura 10 è riportato il livello di CO nella corrente di permeato calcolato a mezzo della simulazione, per tre diversi valori della pressione di esercizio, in funzione: a) della portata di alimentazione al modulo a membrana e b) dello stage-cut della membrana. In maniera opposta al comportamento della composizione dell'H₂, il livello di CO nel permeato diminuisce con la portata di alimentazione (piccoli tempi di contatto, maggior forza spingente media per l'H₂ a scapito delle altre specie lungo il modulo) ed aumenta con la pressione di esercizio (tutte le specie sono forzate a permeare attraverso la membrana); entrambe queste azioni portano ad una riduzione dello stage-cut della membrana.

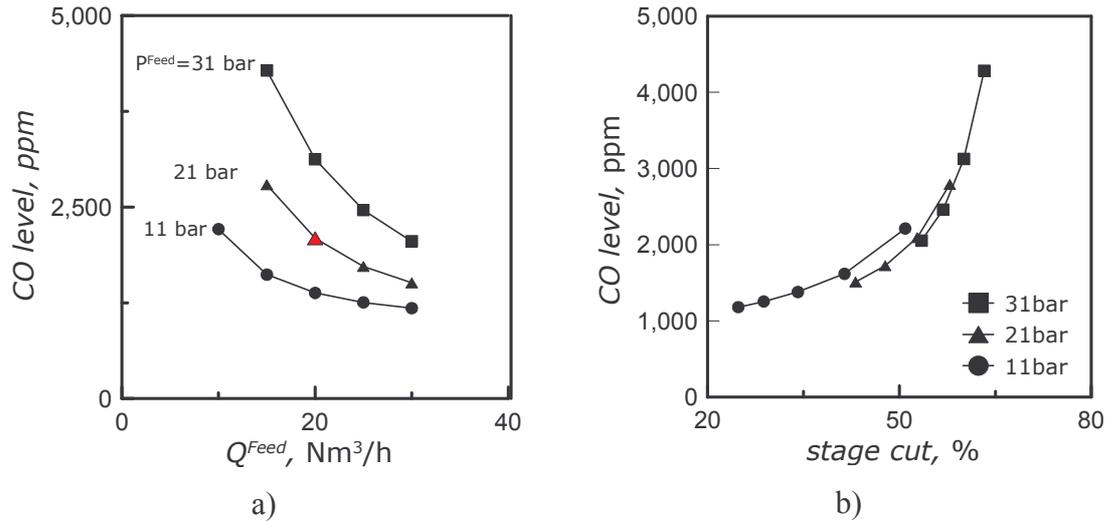


Figura 10 – Livello di CO nella corrente di permeato per diversi valori della pressione di esercizio in funzione: a) delle portate di alimentazione al modulo a membrana; b) stage-cut della membrana.

Quindi si può concludere che bassi stage-cut portano ad alte purezze di H₂ e, conseguentemente, bassi livelli di CO nel permeato; inoltre, in queste condizioni il recupero di H₂ è basso. Tuttavia, tutte le combinazioni di portata di alimentazione e pressione di esercizio investigate non riescono a ridurre il contenuto di CO nella corrente di permeato al disotto di 1,000 ppm.

Nella rappresentazione qualitativa di Figura 11 è possibile vedere come l'aggiunta di uno stadio di permeazione operante in serie sulla corrente di permeato del primo stadio consente di spostare la curva purezza vs. recupero nella parte alta del diagramma (a parità di recupero globale la purezza del secondo permeato è maggiore del primo).

Allora la soluzione che si può adottare, al fine di ridurre il livello di CO nel prodotto finale, è l'aggiunta di ulteriori stadi di permeazione a membrana polimerica operanti, previa opportuna ricompressione, in cascata sulla corrente di permeato dello stadio precedente, in modo da aumentare la concentrazione di H₂ nel prodotto finale, senza dover rinunciare ad ottenere alti indici di recupero.

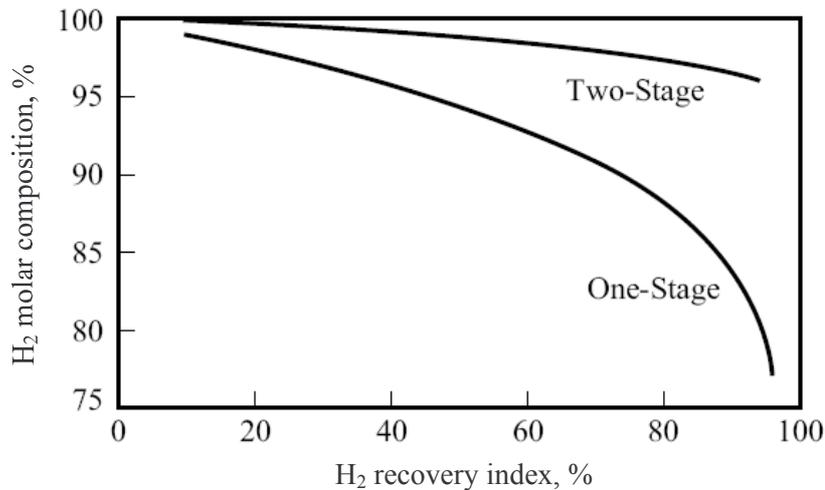


Figura 11 –Diagramma qualitativo dell’effetto prodotto dall’incremento del numero di stadi sulla curva composizione vs. recupero.

Partendo dalla soluzione dello stadio 1 ottenuta a 21 bar di pressione di esercizio e 20 m³(25°C, 1 bar)/h di portata di alimentazione, il numero minimo di stadi a membrana polimerica (selettività ideale $\alpha_{H_2/CO}=50$) necessari a produrre una corrente di H₂ con le specifiche di purezza richieste è stato calcolato, per mezzo di una simulazione, essere pari a tre¹⁵.

In **Figura 12** è riportato il flow sheet di un possibile esempio di sistema multi-stadio a membrane polimeriche UBE® (*system B*) in grado di produrre una corrente finale arricchita in H₂ con meno di 10 ppm di CO. In essa sono indicate le pressioni di esercizio dei singoli stadi, i recuperi e le concentrazioni parziali di H₂ e CO nelle successive correnti di permeato e retentato (queste ultime costituiscono la corrente di scarico del sistema e contengono tutto l’H₂ non recuperato nei singoli stadi). Tra due permeatori consecutivi è necessario uno stadio di permeazione intermedio capace di innalzare la pressione della corrente di permeato proveniente dallo stadio precedente fino al valore di esercizio dello stadio successivo. La soluzione proposta non è stata ottimizzata, ma portate e pressioni di esercizio sono state scelte al fine di avere, per ogni stadio, un recupero di H₂ di almeno l’85%.

¹⁵ F. Scura, G. Barbieri, A. Caravella and E. Drioli, *H₂ purification for PEMFC using polymeric membrane systems*, ICheaP-7 The 7th Italian Conference on Chemical & Process Engineering, oral presentation(2005).

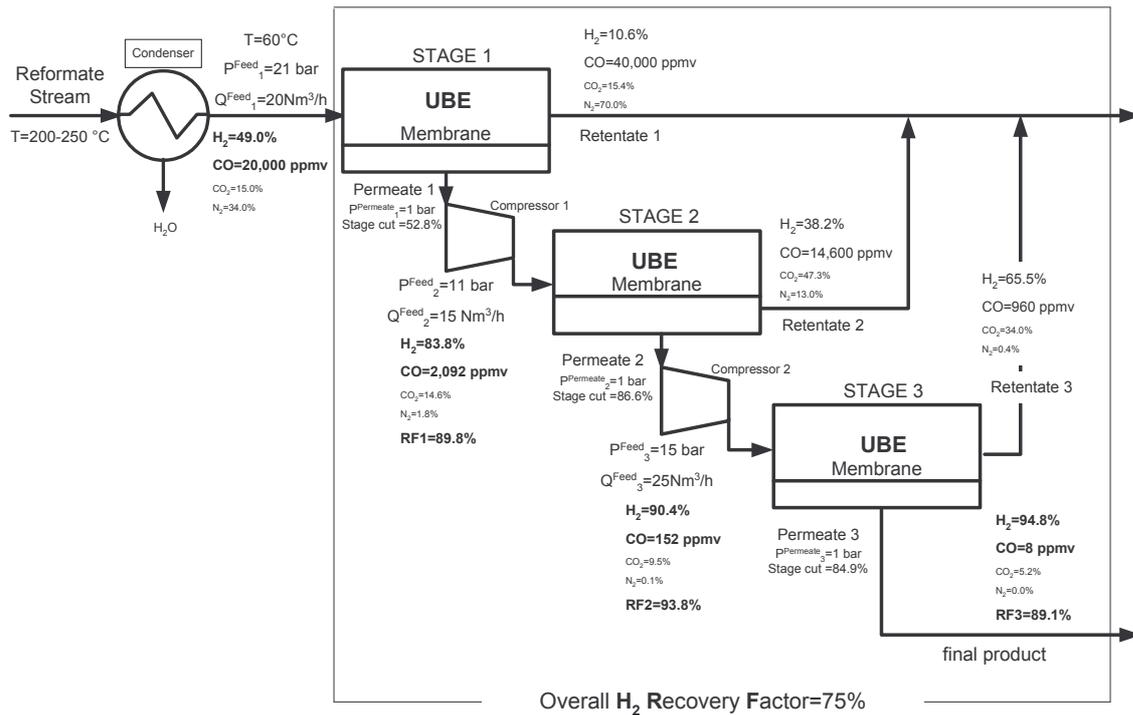


Figura 12 – Flow-sheet del sistema a tre stadi per la purificazione con membrana polimeriche commerciali di H_2 per veicoli a PEMFC.

Nella tabella che segue è stato riportato un riepilogo delle condizioni operative e delle prestazioni dei singoli stadi del sistema B, nonché le sue prestazioni complessive. Il prodotto finale (Permeate 3) contiene appena 8 ppm di CO. La concentrazione di H_2 è del 94.8% ed il recupero globale è del 75%. Indicativamente si può dire che ogni stadio riduce di un ordine di grandezza il livello di CO e mediamente dell'8% il recupero totale di H_2 .

Tabella 9 – Riepilogo di condizioni operative e performance del sistema B.

	Feed		permeate stream H_2 composition	permeate stream CO level	stage H_2 recovery factor	Overall H_2 recovery factor	stage cut
	flow rate	pressure					
	Nm ³ /h	bar					
Stage 1	20	21	83.4	2092	90	90	53
Stage 2	15	11	90.4	152	94	84	87
Stage 3	25	15	94.8	8	89	75	85

Il numero moduli a membrana operanti in parallelo in ogni stadio e necessari ad ottenere una corrente finale contenente almeno 5,000 m³(25°C, 1 bar)/day di H₂ puro è riportato in Tabella 10.

Tabella 10 – Numero di moduli a membrana polimerica operanti in parallelo in ogni stadio.

<i>Stadio</i>	<i>Numero moduli UBE®, 6 m² membrana</i>
1 st	29
2 nd	20
3 rd	11

La necessità di avere sistemi multi-stadio, con ciò che ne consegue in termini di complessità globale del sistema, soprattutto per via degli stadi intermedi di ri-compressione, è dovuta ai bassi valori di selettività ideale H₂/CO delle membrane commerciali per gas separation. Impiegando le simulazioni di purificazione di correnti di reforming con membrane a diversa selettività H₂/CO (e selettività, rispetto agli altri gas, delle membrane UBE®) è stato possibile individuare il valore di selettività che consentirebbe di ottenere la purificazione dell'H₂ in un solo stadio, con le condizioni operative dello stadio 1 e con un recupero di almeno l'85%. La Figura 13, in cui il livello di CO nel permeato è diagrammato in funzione della selettività, mostra che questo valore di selettività necessario è prossimo a 6,000, molto al di là delle proprietà attuali della *membrane gas separation*.

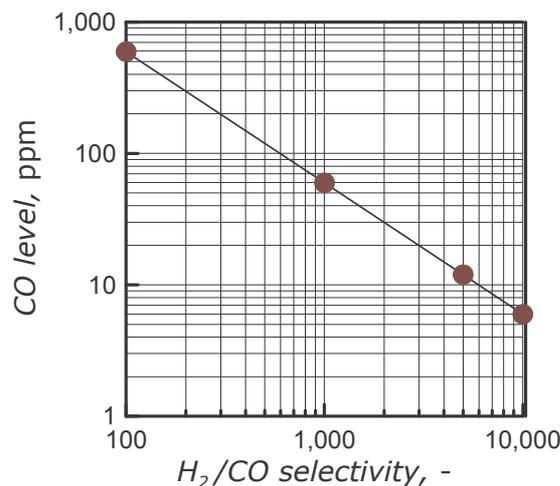


Figura 13 – Livello di CO nella corrente di permeato in funzione della selettività ideale H₂/CO della membrana.

2.3.3. Sistema integrato a membrana

Il sistema A1, costituito da membrane tubolari commerciali di Pd/Ag è capace di produrre in un solo stadio una corrente di H₂ pura che realizza 2 delle 3 specifiche più importanti dell'applicazione: alta concentrazione di H₂ e assenza di monossido di carbonio dannoso per le *fuel cells* nel prodotto finale. Per quanto riguarda il terzo requisito, si ha che aumentando la superficie di membrana (od il rapporto delle pressioni ad una fissata area di membrana) è possibile incrementare il valore del recupero di H₂ realizzato e l'efficienza globale del sistema. Il maggior handicap di questo tipo di membrane è l'alto costo del Pd che comporta grossi investimenti che crescono se maggiori recuperi sono richiesti. Questo è dovuto essenzialmente al fatto che nella corrente di reforming considerata l'H₂ ha una concentrazione iniziale del 45%, il che significa che per recuperi importanti e significativi (70-80%) la forza spingente media che agisce sulla membrana è bassa ed una grande area di membrana è richiesta per la separazione/purificazione dell'H₂.

D'altra parte, nel caso in cui la concentrazione di CO nella corrente di reforming è anche solo dell'1%, l'impiego del sistema multistadio a membrane polimeriche (sistema B) necessita almeno di 3 stadi affinché il contenuto di CO nella corrente finale (permeato dell'ultimo stadio) scenda al di sotto del limite massimo consentito di 10 ppm. Inoltre, anche se l'impiego in cascata di stadi di purificazione consente di migliorare ad ogni passaggio la concentrazione dell'H₂ nel prodotto finale, l'aggiunta di ogni ulteriore stadio comporta una riduzione del recupero globale di H₂ e richiede un nuovo stadio di compressione. Cioè, il vantaggio rappresentato dal minor costo delle membrane polimeriche rispetto a quelle metalliche viene annullato dagli svantaggi connessi alla complessità del nuovo sistema (necessità di gruppi di compressione per ogni nuovo stadio, con costi di investimento e costi di esercizio, necessità di un sistema di controllo più articolato, richiesta di grandi volumi per il blocco di separazione/purificazione dell'unità compatta).

Una terza soluzione tecnica, sintesi dei vantaggi offerti da entrambi i tipi di membrana può essere un valido compromesso per la realizzazione del blocco di separazione oggetto di studio: il sistema C1, rappresentato in **Figura 14** è un **sistema integrato** di uno stadio a membrane polimeriche in cui la corrente di H₂ viene pre-concentrata e di un

secondo stadio a membrane a base di Pd, operante, previa ri-compressione e riscaldamento (da 60°C, temperatura di esercizio dello stadio a membrane polimeriche, fino a 400°C, temperatura di esercizio scelta per lo stadio a membrane di Pd) sulla corrente di permeato del primo stadio, in cui si realizzano le specifiche di purezza richiesti.

La maggior concentrazione di H₂ nella corrente di alimentazione, prodotta grazie alle membrane polimeriche (che separano la maggior parte dell’N₂ e della CO₂) ed allo stadio di condensazione posto prima del separatore a membrana (che rimuove la maggior parte dell’acqua) consente, a parità di recupero di H₂, di avere una più compatta unità a moduli di Pd rispetto al sistema A1. Nelle valutazioni tecnico-economiche preliminari, lo stadio 1 è assunto identico a quello del sistema B (21 bar e 20 m³(25°C, 1 bar)/h rispettivamente per pressione di esercizio e portata di alimentazione).

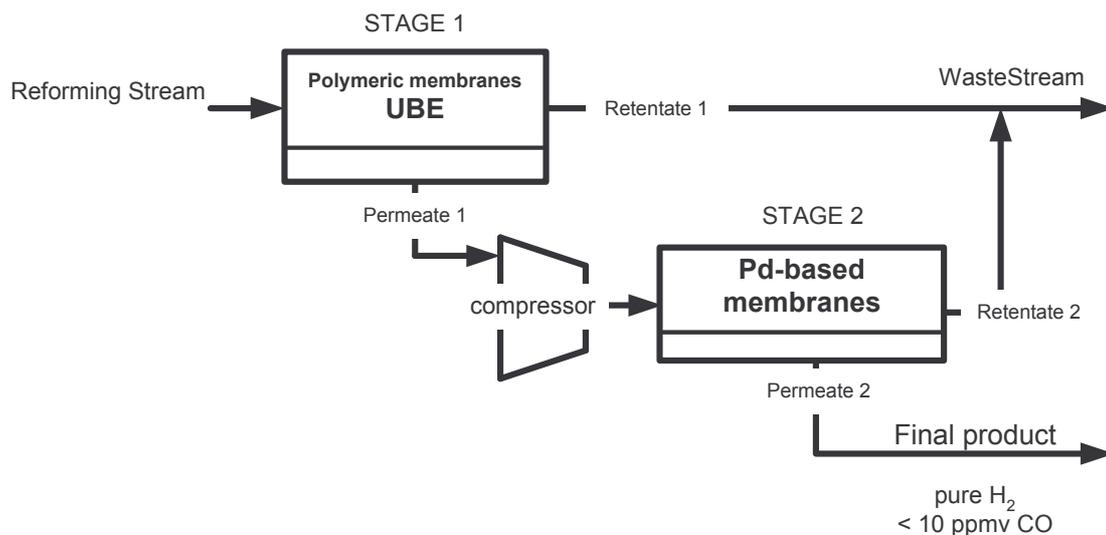


Figura 14 – Schema progettuale C1: sistema integrato a membrana per la purificazione di H₂ per veicoli a celle a combustibile.

Al fine di mostrare come la concentrazione di H₂ in ingresso al modulo a membrana di Pd/Ag ne influenzi le dimensioni, in Figura 15 è riportato in diagramma l’andamento di frazione molare della corrente di alimentazione al secondo stadio e dell’area totale di membrana installata in questo, in funzione del recupero di H₂ realizzato nello stadio di pre-concentrazione. La pressione di esercizio del secondo stadio è stata scelta pari a 31 bar. A parità di prestazione (overall H₂ RI), maggiori recuperi nel primo stadio (H₂ più diluito) comportano aree di membrana di Pd/Ag maggiori (sia perché diminuisce il

flusso permeante, sia perchè una maggiore quantità di H₂ deve permeare attraverso di essa).

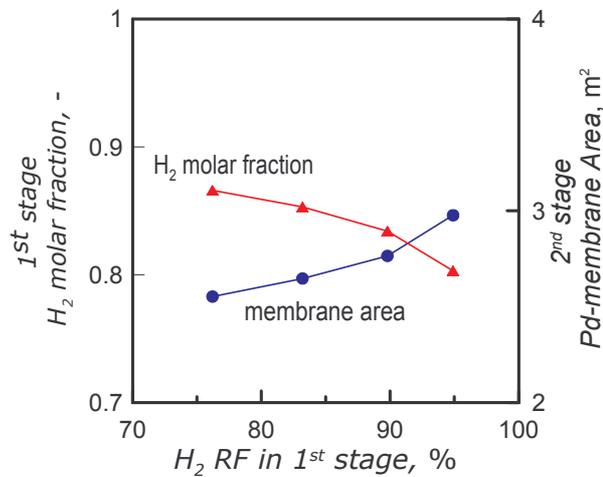


Figura 15 – Composizione di H₂ nella corrente di permeato del 1° stadio e area di membrana di Pd nel secondo stadio di un sistema integrato a membrana in funzione del recupero di H₂ nel 1° stadio..

Infine, anche la scelta della pressione di esercizio del secondo stadio, oltre ad influire sulle spese di compressione, influenza l'area totale di membrana di Pd/Ag. In particolare, in Figura 16 sono riportati i costi annui di compressione, di membrana e totali per il secondo stadio di un impianto integrato per la produzione di 5,000 m³(25°C, 1 bar)/day di H₂ puro, in funzione della pressione di esercizio, quando vi si alimenta una corrente con le stesse caratteristiche della corrente di permeato dello stadio 1 del sistema B. L'effetto della pressione, molto maggiore sul costo di membrana che su quello di compressione, porta a preferire le alte pressioni di esercizio per lo stadio di purificazione (2nd stage).

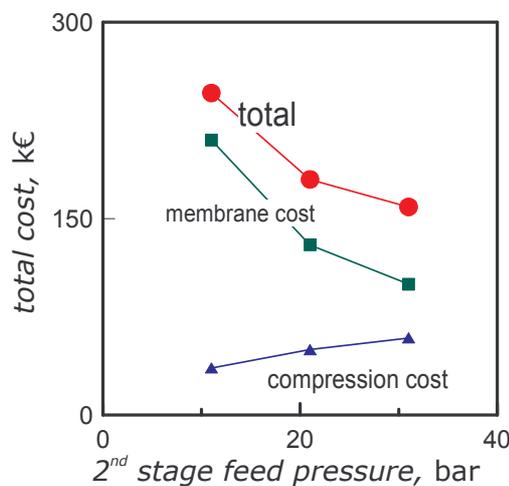


Figura 16 – Costi di compressione, costi di membrana e costi totali nel secondo stadio di un sistema integrato membrana in funzione della pressione di esercizio dello stadio.

La scelta delle condizioni operative che hanno prodotto questa particolare soluzione dei bilanci di materia connessi al sistema C1, dettata solo dalla sensibilità limitata all'attività di simulazione dei processi di purificazione a membrana in laboratorio, non è stata ottimizzata. Per esempio, se ci riferisce alla concentrazione del permeato esiste un valore per cui il sistema integrato corrispondente è quello migliore possibile in termini di prestazioni ed efficienza: infatti, un alta concentrazione di H₂ in ingresso al secondo stadio (possibile solo con medio-bassi recuperi di H₂ nel primo stadio) comporta una piccola richiesta di area di membrana, ma alti costi per l'H₂ non recuperato.

In Tabella 11 sono riportate condizioni operative e prestazioni del sistema integrato C1.

Tabella 11 – Sistema integrato: condizioni operative e prestazioni raggiunte.

	<i>1st stage – Polymeric membranes</i>	<i>2nd stage - Pd-based membranes</i>
feed pressure, bar	21	31
permeate pressure, bar	1	1
Temperature, °C	60	400
H ₂ RI, %	89.8	98.5
Overall H ₂ RF, %	(89.8)	88.5
H ₂ concentration, %	83.4	100
CO level, ppm	2,100	0

Mentre in Tabella 12 sono riportati numero di membrane tubolari (lunghezza 50 cm, diametro 5 mm, spessore 60 µm), area totale di membrana, portata di corrente di reforming e costo annuo per la fornitura di membrane tubolari commerciali di Pd/Ag per il sistema integrato C1.

Tabella 12 – Sistema A1: numero di membrane tubolari, area totale di membrana e portata di alimentazione totale richiesta.

tube number, -	210
membrane area, m ²	1.70
feed flow rate, m ³ (25°C, 1 bar)/h	523

Pd/Ag membrane annualized cost, €	100,000
-----------------------------------	---------

La sensibile riduzione¹⁶, rispetto al sistema A1, di numero di membrane tubolari, area di membrane e investimento richiesto è dovuto sia all'effetto della pre-concentrazione, sia alla maggiore pressione di esercizio dello stadio a membrane metalliche (maggior flusso permeante).

Al costo delle membrane di Pd-Ag vanno aggiunti, per una valutazione economica globale, i costi delle membrane polimeriche, 29 moduli in totale, i costi totali di compressione della corrente di permeato proveniente da questi fino a 31 bar ed i costi totali, installazione ed esercizio, dello scambiatore di calore, necessario a riscaldare il permeato dello stadio 1 fino ai 400°C del stadio 2.

Anche in questo caso, l'uso della pompa da vuoto sulla corrente di permeato dello stadio di Pd/Ag (Sistema C2) consente, a parità di recupero finale, di ridurre ulteriormente l'area di membrana totale installata.

Infine, in Tabella 13 si vuole riepilogare l'effetto prodotto dall'aumento della pressione di esercizio (e, quindi, della forza spingente media) sulle principali variabili dipendenti e sugli indici di prestazione per i tre sistemi considerati.

Tabella 13 – Riepilogo principali effetti prodotti dalla pressione di esercizio.

	<i>Effetto prodotto</i>
Sistema A1 <i>(comprimendo oltre i 21 bar disponibili per la corrente di reforming)</i>	riduzione area di membrana totale
	aumento dell'H ₂ RI
	aumento costi di compressione
Sistema B	aumento dell'H ₂ RI
	aumento livello CO nel permeato
	riduzione concentrazione di H ₂
	aumento numero stadi minimo
Sistema C1	1 st stage
	aumento dell'H ₂ RI

¹⁶ Tra i metrics proposti da M.P. Harold in [3] c'è anche un *Pd requirement*, inteso come rapporto tra massa totale di di metallo prezioso e produttività del sistema.

	riduzione concentrazione di H ₂
	2 nd stage
	aumento costi di compressione
	aumento dell'H ₂ RI
	riduzione area di membrana totale

2.4. Conclusioni

Un nuovo sistema di separazione/purificazione per la produzione di H₂ con le caratteristiche richieste dalle PEMFC può essere realizzato efficientemente per mezzo delle tecnologie a membrana, sfruttando le potenzialità delle membrane commerciali.

Due diversi tipi di membrana sono stati considerati: le membrane metalliche di Pd/Ag, per via della loro elevata selettività, e quelle polimeriche per via del loro minor costo rispetto alle precedenti.

Sono stati proposti tre diversi sistemi in grado di produrre una corrente finale ricca in H₂, con le specifiche di purezza richiesta (<10 ppm di CO) e con recuperi di H₂ significativi:

- **Sistema A1**, con membrane a base di Pd/Ag. Essa consente di produrre H₂ puro, ma la richiesta di area totale di membrana è alta ed aumenta con la richiesta di recuperi maggiori (con 21/1 bar di pressione di *Feed/Permeate* e 60 µm di spessore, sono necessari circa 6.3 m² di membrana per produrre 5,000 m³(25°C, 1 bar)/day con un recupero del 93.5%).
- **Sistema B**, che utilizza membrane polimeriche (si sono considerate le caratteristiche delle membrane polimeriche UBE®). Le specifiche di purezza richieste sono ottenute con un sistema a tre stadi in cascata. Ogni stadio aumenta la concentrazione di H₂ (valore finale c.a. 95%), ma riduce il recupero di H₂ (il recupero globale cala al 75%) e richiede un gruppo di compressione.
- **Sistema C**, che impiega i due tipi di membrane in un sistema integrato. Uno stadio di pre-concentrazione a membrane polimeriche seguito, previa compressione, da uno stadio a membrane metalliche, consente di ridurre sensibilmente l'area totale di membrana di Pd/Ag, a parità di recupero (con ri-

compressione a 31 bar, una pre-concentrazione all'84% consente di ridurre di più di un terzo i costi di membrana di Pd/Ag). Esiste un ottimo nel valore del grado di pre-concentrazione, compromesso tra indice di recupero recuperi di H₂ e area di membrana totale.

**Cap. 3. PERMEAZIONE DI H₂ IN MEMBRANE
COMMERCIALI A BASE DI Pd: PARTE SPERIMENTALE**

3.1. Introduzione

Questo capitolo riporta l'attività sperimentale di studio della permeazione di H₂ attraverso membrane commerciali di leghe di Pd. In particolare, si è studiato l'effetto prodotto dalle alcune delle altre specie presenti nelle correnti di *reforming* da purificare sulla permeazione dell'H₂, per mezzo di misure di permeazione a diversa temperatura e con miscele a diversa composizione, nei rispettivi intervalli di interesse per le applicazioni industriali di purificazione di correnti di *reforming*.

Oltre a misure di permeazione con miscele di H₂-N₂ o H₂-CO₂, l'obiettivo principale è stato quello di studiare l'effetto del CO sulla permeazione dell'H₂ in membrane a base di Pd. È per questo che la maggior parte delle misure di permeazione che saranno presentate nella sezione dei risultati riguarda l'analisi del comportamento permeativo delle membrane di Pd/Ag in presenza di monossido di carbonio a diverse concentrazioni e diverse temperature.

Negli ultimi anni un crescente interesse da parte della ricerca si è focalizzato su un più efficiente sfruttamento delle risorse energetiche tradizionali al fine di ridurre le emissioni di gas serra dannose per l'ambiente. Conseguentemente, la richiesta di combustibili "puliti" o comunque ad impatto ambientale ridotto (cioè con minori emissioni a parità di energia fornita, perché prodotta con processi ad efficienza maggiore) come l'H₂ per veicoli a PEMFC o per generatori combinati di potenza e calore a celle a combustibile per applicazioni residenziali, sta aumentando considerevolmente.

Uno step fondamentale nel processo di produzione di H₂ per fuel cells è la purificazione/separazione dell'H₂; esso richiede, oltre agli alti recuperi per questioni legate all'efficienza globale del processo di produzione/trasformazione, alte purezze perché anche solo pochi ppm di CO nell'H₂ destinato alle PEMFC possono pesantemente ridurre l'efficienza).

Le membrane di Pd, per la loro infinita selettività nei confronti dell'idrogeno e la loro capacità di produrre H₂ puro, sono un ottimo candidato alla soluzione del problema della purificazione di correnti di *reforming*, soprattutto negli impianti di piccola-media scala (membrane più competitive delle operazioni tradizionali¹⁷) come i generatori portatili di elettricità per uso domestico o autotrasporto. Il principale handicap delle

¹⁷ E. Drioli, M. Romano, *Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1277-1300.

membrane di Pd è il loro elevato costo. A parte questo, le membrane commerciali di Pd, spesse ed auto-supportate, offrono una migliore resistenza a più spinte condizioni operative (maggiori differenze di pressione trans-membrana sono possibili) ed anche una vita media maggiore (per esempio per la minor vulnerabilità ai cicli termici connessi a ripetuti *shut-down* e *start-up*) rispetto ai più sottili film supportati dei prototipi da laboratorio.

Durante la purificazione dell' H_2 con membrane di Pd, mentre l' N_2 e la CO_2 si sono comportati come specie inerti che producono solo una diluizione della miscela e, quindi, della forza spingente dell' H_2 , il CO contenuto nelle correnti di reforming mostra una forte interazione con la superficie della membrana. Questa interazione provoca un impedimento alla permeazione perché rallenta lo step di adsorbimento dell' H_2 sulla superficie della membrana ed influenza la velocità globale del processo di permeazione: da una situazione di diffusione degli atomi di idrogeno nel bulk metallico come processo controllante, si passa ad una situazione di coesistenza di questo con l'adsorbimento superficiale¹⁸ come steps limite.

L'interazione del CO con la superficie della membrana durante la purificazione delle correnti di *reforming* e la sua dipendenza da composizione e temperatura deve essere studiata e tenuta in conto al fine di migliorare il *design* dei permeatori a membrana a base di Pd. Infatti, una riduzione della forza spingente media deve essere considerata localmente lungo il permeatore a membrana quando il monossido di carbonio è presente nella miscela da purificare, per effetto del suo adsorbimento selettivo sulla superficie di membrana.

L'interazione delle altre specie contenute nella corrente di *reforming* (soprattutto CO, ma anche CO_2 e vapore) con la superficie della membrana è un aspetto importante e diffusamente studiato dalla letteratura di settore. Tuttavia, a tutto oggi manca ancora un chiara panoramica ed una visione unitaria del fenomeno. Questo è dovuto in parte ai diversi tipi di membrana a base di Pd (leghe diverse e diversi spessori, anche 1 ordine di grandezza di differenza tra loro) ed alle diverse condizioni operative impiegate (segnatamente intervalli di temperatura e composizioni investigati), ma soprattutto alla mancanza di analisi complete nel senso di studio, sulla stessa membrana, sia dell'effetto

¹⁸ J. Chabot, J. Lecomte, C. Grumet, J. Sannier, *Fuel clean-up system: poisoning of palladium-silver membranes by gaseous impurities*, Fusion Technol., 14 (1988) 614

della composizione e sia di quello della temperatura sull'impedimento alla permeazione dell'H₂.

Amano *et al.*¹⁹ hanno studiato l'effetto dell'alta concentrazione di CO e CO₂ sulla permeazione dell'H₂ attraverso membrane di Pd tra i 150 ed i 450°C ed hanno spiegato la più alta influenza del CO sulla riduzione della permeanza rispetto alla CO₂ con una differenza delle rispettive energie di adsorbimento sul Pd.

Hou and Hughes²⁰ hanno osservato l'effetto inibitorio del CO, del vapore e della CO₂ sulla permeazione dell'H₂ attraverso sottili (6 µm) membrane di Pd/Ag al di sotto dei 350°C. La riduzione di permeanza, dovuta al competitivo adsorbimento di queste specie sulla superficie della membrana, è stata rilevata comparando i risultati sperimentali ai valori predetti per mezzo di un modello matematico che tiene in conto delle resistenze esterne al trasporto di materia.

Li *et al.*²¹ hanno osservato un effetto di riduzione del flusso permeante fino a 380°C quando il 5% di CO è alimentato ad una membrana di Pd costituita da un film di 10 µm di spessore depositato su di un supporto di acciaio poroso; nelle stesse condizioni una maggiore riduzione è stata osservata per effetto del vapore e dell'anidride carbonica.

Amandusson *et al.*^{22,23}, hanno studiato la permeazione dell'H₂ attraverso due membrane dello spessore di 25 µm, Pd e Pd₇₀Ag₃₀, durante l'esposizione ad H₂ miscelato con diverse composizioni di CO ed O₂, tra 100 e 250°C. Entrambe le specie, è stato osservato, inibiscono reversibilmente la permeazione dell'H₂; l'entità di questo effetto di inibizione è, per il CO, praticamente uguale nelle due membrane e pertanto indipendente dalla presenza di Ag nella membrana.

Sakamoto *et al.*²⁴ hanno studiato l'effetto del 10% di monossido di carbonio sulla permeazione dell'H₂ attraverso membrane di leghe ad alto tenore di Pd (Pd-Y(Gd)-Ag, Pd-Y-In(Sn, Pb), etc.) analizzando l'evoluzione del flusso permeante tra 250 e 450°C.

¹⁹ M. Amano, C. Nishimura, M. Komaki, *Effects of high concentration carbon monoxide and carbon dioxide on hydrogen permeation through palladium*, Mater. Trans. J. J. M., 31 (1990) 404-408.

²⁰ K. Hou, R. Hughes, *The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking permeation through thin Pd/Ag membranes*, J. Memb. Sci., 206 (2002) 119-130.

²¹ A. Li, W. Liang and R. Hughes, *The effect of CO and steam on the H₂ permeability of a Pd/stainless steel membrane*, J. Membr. Sci., 165 (2000) 135-141.

²² H. Amandusson, L.-G. Ekedahl and H. Dannelun, *The effect of CO and O₂ on hydrogen permeation through a palladium membrane*, Appl. Surf. Sci., 153 (2000) 259-267.

²³ H. Amandusson, L.-G. Ekedahl and H. Dannelun, *Hydrogen permeation through surface modified Pd and Pd-Ag membranes*, J. Memb. Sci., 193 (2001) 35-47.

²⁴ Y. Sakamoto, F.L. Chen, Y. Kinari, F. Sakamoto, *Effect of carbon monoxide on hydrogen permeation in some palladium-based alloy membranes*, Int. J. Hydrogen Energy, 210 (1996) 1017-1024.

Wieland *et al.*²⁵ in un lavoro di modellazione di reattori a membrana di Pd per la produzione di H₂ da steam reforming del metanolo hanno mostrato interessanti dati sperimentali dell'effetto inibitorio del CO sulla permeazione dell'H₂ attraverso una membrana di Pd₆₀Cu₄₀ dello spessore di 25 µm tra 200 e 400°C e composizioni fino al 5%.

Li *et al.*²⁶ durante la purificazione di miscele H₂/CO per mezzo di una membrana di Pd dello spessore di 3 µm, oltre all'inibizione reversibile dovuta all'assorbimento del CO, hanno osservato deposito di carbonio sulla superficie della membrana prodotto da reazioni di decomposizione catalizzate dal Pd stesso e responsabile di ulteriore non reversibile riduzione della permeanza.

Gielens *et al.*²⁷ hanno studiato l'influenza della CO₂ e del vapore sul comportamento permeativo di membrane di Pd e Pd/Ag (0.5 ed 1 µm di spessore) per periodi superiori alle 80 ore tra 250 e 350°C. Essi hanno osservato una riduzione di flusso permeante per effetto dell'interazione dei contaminanti con la superficie di membrana.

In questo capitolo vengono presentati, commentati e discussi le misure di permeazione di H₂ effettuate in laboratorio su membrane commerciali a base di Pd. In particolare, sono stati caratterizzati due diversi tipi di membrane commerciali:

- membrane *Johnson Matthey*®, 60 µm di spessore
- membrane *Goodfellow*®, 100 µm di spessore.

per mezzo di prove con alimentazione pure e miscele a diversa composizione (H₂ in miscele binarie con CO o gas inerti) e diversa temperatura in un ampio intervallo di pressioni operative e portate.

3.2. Materiali e metodi

Materiali

Nella seguente Tabella 14 sono riportate le membrane tubolari commerciali di Pd-Ag testate durante il lavoro di sperimentazione, suddivise per produttore e spessore; inoltre,

²⁵ S. Wieland, T. Melin, A. Lamm, *Membrane reactors for hydrogen production*, Chem. Eng. Sci., 57 (2002) 1571-1576.

²⁶ H. Li, A. Goldbach, W.Li, H. Xu, *PdC formation in ultra -thin Pd membranes during separation of H₂/CO mixtures*, J. Memb. Sci., 299 (2007) 130-137.

²⁷ F.C Gielens, R.J.J. Knibbeler, P.F.J. Duysink, H.D. Tong, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurentjes, *Influence of steam and carbon dioxide on the hydrogen flux through thin Pd/Ag and Pd membranes*, J. Memb. Sci., 279 (2006) 176-185.

per agevolare l'esposizione dei risultati ognuna di esse è stata identificata con un codice:

Tabella 14 – Elenco dei campioni di membrana testati

<i>producer</i>	<i>Thickness, μm</i>	<i>ID code</i>
Johnson Matthey®	60	JM Sample 1
		JM Sample 2
		JM Sample 3
Goodfellow	100	Gd Sample1

Tutte queste membrane tubolari commerciali sono cieche, cioè presentano una estremità chiusa.

Alfine di eseguire le misure di permeazione ad alta temperatura, ogni membrana è stata assemblata in un apposito modulo di acciaio inossidabile, del tipo di quello rappresentato in Figura 17 (che, appunto, per una membrana tubolare cieca non prevede l'uso di *Sweep* e che, pertanto, richiede solo tre tubi di collegamento con l'ambiente esterno, *Feed*, *Retentate* e *Permeate*).

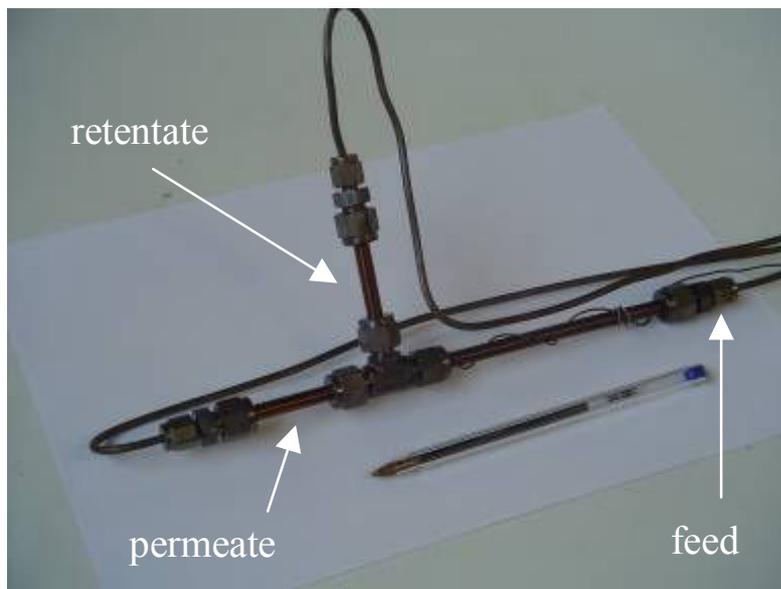


Figura 17 - SS module employed in permeation tests. Feed, retentate and permeate tubes are indicated.

La tenuta pneumatica tra i due lati della membrana è ottenuta per mezzo di una saldatura della membrana ad supporto di acciaio inossidabile passante dello spessore di ¼" (**Figura 19**). Le due camere di retentato e permeato sono ricavate rispettivamente nello shell e nel tubo.

Dall'impossibilità di impiegare lo *Sweep gas* consegue, come principale handicap, il fatto che l'idrogeno contenuto nel lato permeato del modulo (cioè all'interno del tubo)

non possa essere allontanato dalla membrana dopo le misure di permeazione per mezzo di lavaggi, ad esempio con gas inerti (Ar, He, N₂); e questo comporta che non tutto l'idrogeno residuo disciolto nel metallo viene rimosso, ma rimane intrappolato nel reticolo cristallino del Pd, anche in fase di raffreddamento, negli eventuali *shut-down* dell'impianto. Il sistema Pd-H presenta la coesistenza di due fasi α (povera in H₂) e β (ricca in H₂) che dipendono dalla concentrazione di H₂ nel metallo (vedi Figura 18).

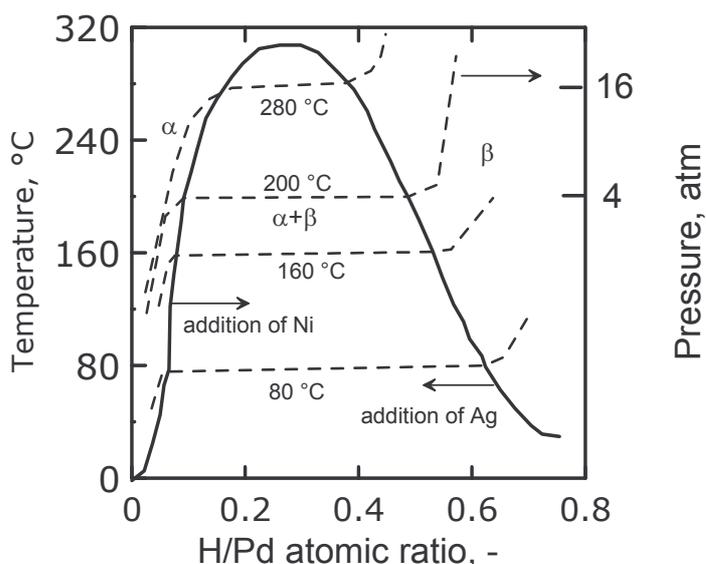


Figura 18- Diagramma di fase del sistema Pd-H²⁸

Poiché la fase β ha un coefficiente di dilatazione maggiore della fase α , la transizione di fase in presenza di H₂ intrappolato può portare alla formazione di stress e distorsioni nella struttura²⁹ e, nei casi peggiori o dopo ripetuti cicli termici, alla formazione di crepe e fratture nella membrana con perdita delle sue proprietà separative. Per il Pd puro la temperatura massima di coesistenza delle fasi è circa 300°C (pressioni inferiori ai 2 MPa), che è una temperatura appartenente all'intervallo di interesse per le applicazioni delle membrane di Pd^{30,31,32,33}. È questo il motivo per cui si usano membrane di Pd

²⁸ Lewis, F. A. Palladium Hydrogen System. Academic Press, London, New York, 1967

²⁹ J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. van Neste, S. Kaliaguine, Can. J. Chem. Eng. 69 (1991) 1036.

³⁰ R. Dittmeyer, V. Hollein, K. Daub, *Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium*, J. Memb. Sci, 173 (2001) 135-184.

³¹ T. Sato, H. Yokoyama, H. Miki, N. Itoh, *Selective dehydrogenation of unsaturated alcohols and hydrogen separation with a palladium membrane reactor*, J. Memb. Sci. 289 (2007) 97-105.

³² S. Uemiya, *Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor*, Topics in Catalysis Vol. 29, Nos. 1-2, May 2004.

³³ N. Itoh, R. Govind, *Combined oxidation and dehydrogenation in a Palladium membrane reactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1554-1557.

legato ad Ag (ma anche a Ni, Ti, Y, Ce, Nb, etc.³⁴), perché questo elemento riduce la temperatura critica ed aumenta la stabilità meccanica, oltre ad aumentare la permeabilità dell'H₂ (il massimo valore di flusso permeante si ottiene per miscele al 23% di Ag³⁵).

Da un punto di vista operativo, la mancanza di una corrente di *Sweep gas* riduce la versatilità del “permeatore a membrana”. Infatti poiché non è possibile abbassare (e regolare) la pressione parziale dell'H₂ dal lato di permeato facendo fluire (portate variabili di) un gas inerte, in assenza di pompe da vuoto nell'impianto sperimentale impiegato il valore della pressione in questo lato della membrana è sempre pari alla pressione atmosferica (mediamente 1 bar).

Inoltre, in questo caso, la forza spingente alla permeazione può promossa solo grazie ad una sovra-pressione imposta nel lato di *Feed/Retentato*.

Nonostante ciò, l'uso delle membrane cieche ha anche dei vantaggi: per esempio, esse richiedono solo una saldatura tra la lega e l'acciaio del supporto forata, dalla parte della bocca della membrana tubolare. L'assenza di un secondo vincolo all'altro estremo della membrana consente di evitare gli stress meccanici sulla lega Pd/Ag, provocati dalle variazioni di temperatura di esercizio nel sistema. Questi, al pari dell'*embrittlement* sono causa dell'insorgere di instabilità della membrana. La possibilità di limitare questa fonte stress per via dell'espansione libera della membrana comporta un notevole aumento della vita delle membrane³⁶.

³⁴ J.W. Phair and R. Donelson, *Developments and Design of Novel (Non-Palladium-Based) Metal Membranes for Hydrogen Separation*, © xxxx American Chemical Society Published on Web 06/23/2006

³⁵ G. L. Holleck, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 503, A.G. Knapton, *Platinum Met. Rev.* 21 (1977) 44.

³⁶ S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, L. Bettinali, C. Rizzello, *Pd membrane reactor design*, *Desalination* 200 (2006) 676–678.



Figura 19– Johnson Matthey® Pd-based membrane fixed on a 1/4" OD SS support.

In Figura 20 è riportato uno schema dell'impianto sperimentale di misura della permeabilità dell' H_2 attraverso le membrane studiate: il cuore del sistema è il modulo in acciaio (*SS Module*) posizionato nel forno (*Furnace*). Il controllore di temperatura; TC, consente di eseguire misure alle temperature desiderate in un ampio intervallo operativo. Come mostrato precedentemente, il modulo ha solo tre ingressi: due di questi sono collegati alla camera di *Feed/Retentato* dove l'alimentazione investe la membrana tubolare dalla parte del suo lato cieco e verso il supporto forato a cui essa è saldata; il terzo è il tubo di raccolta del permeato che è collegato al supporto di acciaio forato e quindi all'interno del tubo di Pd/Ag. Una batteria di mass flow controllers (MFC) consente di preparare miscele gassose di portata e composizione desiderata da inviare al modulo a membrana, a partire da gas di bombola. Tutte le differenze di pressione trans-membrana, nel intervallo di funzionamento delle membrane, sono imposte nel modulo per mezzo di un back pressure regulator (BPR) ed i manometri posti sulla linea di *Feed/Retentate* (M1 ed M2) prima e dopo il modulo a membrana, consentono di verificare l'assenza di perdite di carico nel lato di alta pressione (in genere all'interno del modulo si realizzano piccole portate e basse velocità di flusso). La composizione e la portata delle correnti di uscita dal modulo vengono caratterizzate per mezzo di un gas cromatografo Agilent 6890N (GC) e di una coppia di flussometri a bolla di sapone.

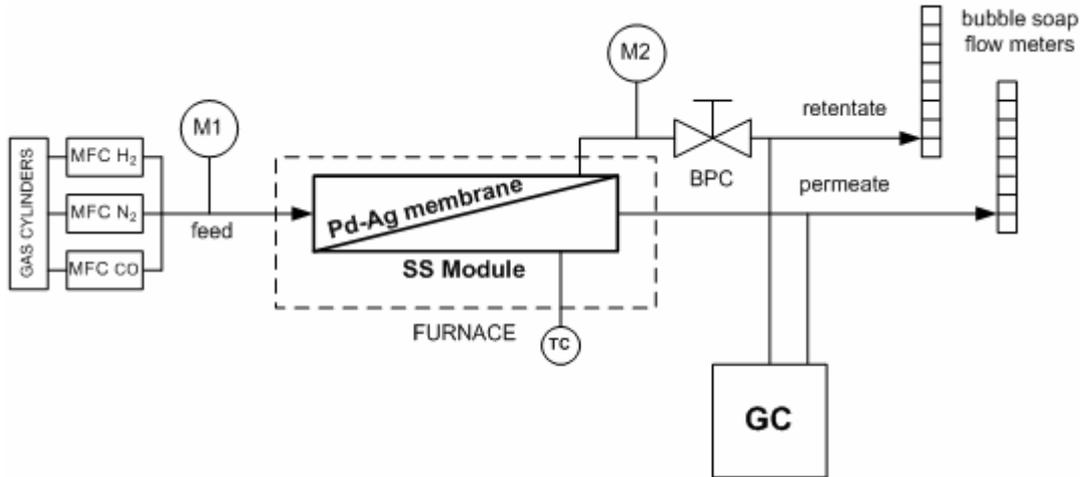


Figura 20– Schema dell’impianto sperimentale impiegato nelle misure di permeazione: modulo a membrana in acciaio inossidabile (SS Module), mass flow controllers (MFC), manometri (M), back-pressure controller (BPC), gas-cromatografo (GC), forno e controllore di temperature (Furnace e TC).

Metodo

La valutazione della permeanza dell’H₂ con alimentazione pura e miscele viene effettuata usando il *Concentration Gradient Method*, CGM, che consiste nel forzare una parte della corrente a permeare attraverso la membrana, per mezzo dell’imposizione di una differenza di pressione trans-membrana.

In base alla legge di *Sievert*’s, la permeanza non è altro che il rapporto tra il flusso permeante e la forza spingente (che nel caso di permeazione *diffusion controlled* dell’H₂ attraverso la membrana di Pd è la differenza della radice quadrata delle pressioni parziali ai due lati della membrana, Eq. 17):

$$Permeance = \frac{J_{H_2}^{Permeating}}{\Delta P_{H_2}^{Sievert}} \quad \text{Eq. 16}$$

$$\Delta P_{H_2}^{Sievert} = \sqrt{P_{H_2}^{Feed/Retentate}} - \sqrt{P_{H_2}^{Permeate}} \quad \text{Eq. 17}$$

La permeanza è un parametro che misura la velocità globale di passaggio dell’H₂ attraverso la membrana (permeazione). Questo è un processo che avviene in diversi *steps* che, in ordine dal lato ad alta a quello a bassa pressione, sono:

1. trasporto molecolare dal bulk gassosa della miscela di alimentazione fino allo strato adiacente la superficie di membrana;

2. adsorbimento dissociativo sulla superficie di membrana;
3. transizione dell'H metallico dalla superficie al bulk metallico;
4. diffusione atomica attraverso il bulk metallico;
5. transizione dal bulk metallico alla superficie di membrane a bassa pressione;
6. desorbimento ricombinativo sulla superficie;
7. trasporto molecolare dal film adiacente la superficie alla fase bulk della miscela di Sweep/Permeate.

Ognuno di questi step è caratterizzato da un da una propria velocità. La velocità globale dell'intero processo può, di volta in volta, essere limitata da uno di questi steps, se molto più lento di tutti gli altri, o governata dalla combinazione di alcuni di essi³⁷. Nella maggior parte dei casi osservati sperimentalmente, lo stadio limitante è rappresentato dallo stadio 4 (permeazione di H₂ in presenza di alimentazione pura) o da una combinazione di questo con lo stadio 2 (quando il monossido di carbonio adsorbito influenza l'adsorbimento dissociativo dell'H₂).

Definita in questo modo, la forza spingente nelle prove di permeazione con miscele è intesa come una variabile globale, costante in tutti i punti della membrana; in questo caso ed il permeatore a membrana di Pd è trattato come un sistema a parametri concentrati. Il valore della pressione parziale dell'H₂ nel lato di alimentazione (Eq. 17), è un valore medio che tiene conto della quantità effettiva di H₂ permeata attraverso la membrana.

Il flusso permeante, $J_{H_2}^{Permeating}$, a sua volta, è ottenuto come rapporto tra la portata di permeato e l'area di membrana installata nel modulo:

$$J_{H_2}^{Permeating} = \frac{Q^{Permeate}}{A^{Membrane}} \quad \mathbf{1}$$

Ad un fissato valore della differenza di pressione trans-membrana, il corrispondente valore della portata di permeato, sperimentalmente misurata, consente di valutare la permeanza per mezzo delle relazioni (1-3).

Circa la valutazione della forza spingente, occorre dire che:

³⁷ T.L. Ward and T. Dao, *Model of hydrogen permeation behaviour in palladium membranes*, J. Membr. Sci., 153 (1999) 211-231.

1. per le misure con H₂ puro la differenza di pressione parziale si riduce alla differenza di pressione totale trans-membrana (la corrente di permeato è sempre costituita da H₂ puro);
2. nelle misure con miscele, la progressiva permeazione attraverso la membrana produce, lungo l'asse del modulo, una variazione della composizione della miscela da purificare ed un profilo incognito di H₂; pertanto, una forza spingente media dovrebbe essere considerata nella valutazione della permeanza. Qui si è scelto di impiegare, come forza spingente, in ogni singola prova di permeazione, la media aritmetica della *Driving Force* alla *Sievert* valutata tra ingresso (è nota la composizione) ed uscita (la composizione di retentato si caratterizza per mezzo di analisi gas-cromatografiche o con bilanci di massa sul sistema) del modulo.

Riguardo al secondo punto, occorre notare che lo stage-cut della membrana, la frazione di portata di alimentazione recuperata nel permeato:

$$stage\ cut = \mathcal{G} = \frac{Q^{Permeate}}{Q^{Feed}} = 1 - \frac{Q^{Retentate}}{Q^{Feed}} \quad 2$$

è un valido parametro per valutare il grado di variazione della composizione di H₂ lungo l'asse della membrana; più alto è lo stage-cut maggiore e la variazione di composizione nella miscela e la caduta del profilo di pressione parziale dell'H₂ nella fase di *Feed/Retentate*.

Prima dell'inizio delle misure di permeazione, per ogni membrana testata, la tenuta pneumatica del modulo in cui è assemblata viene verificata a temperatura ambiente ed ad alla temperatura di esercizio, riempiendo il lato di *Feed/Retentate* con N₂ ad alta pressione (3 bar); l'assenza di perdite dal modulo verso l'esterno ovvero del lato di *Feed/Retentate* verso il lato permeato (attraverso la membrana o la saldatura tra supporto e membrana stessa) viene verificata per mezzo della conservazione della pressione di N₂ impostata.

Al fine di evitare l'enbrittlement della membrana, l'H₂ viene introdotto nel modulo a temperature superiori ai 300°C e shut-down e start-up vengono condotti in ambiente

inerte. Dopo il riscaldamento del forno (a 60°C all'ora) dalla temperatura ambiente a quella di esercizio e dopo ogni cambio di temperatura di esercizio, il comportamento ideale della membrana (assenza di altre specie, diverse dall'H₂, nella corrente di permeato) è stato verificato con l'impiego dell'analisi gas-cromatografica della corrente di bassa pressione dopo aver alimentato al modulo una miscela H₂:N₂=50:50.

Circa gli intervalli di condizioni operative generalmente impiegate (riepilogate in Tabella 15), occorre dire che:

- la **pressione** di *Feed/Retentate* oscilla tra i 2 ed i 10 bar nelle prove con H₂ puro e miscele con N₂ e CO₂, tra 2 e 6 bar nelle prove in miscela con CO (limite fissato dall'impianto di distribuzione di laboratorio per questo gas); in tutte le misure la pressione di permeato è di 1 bar;
- la **temperatura** varia da 300 a 450°C.
- sono state impiegate **portate** fino ad un massimo di 700 cm³(25°C,1 bar)/min, medio basse per prove con H₂ puro e medio alte per prove in miscela; i maggiori valori del secondo caso sono dovuti alla necessità di ridurre gli stage-cuts al fine di ridurre le cadute di profilo della pressione parziale dell'H₂ lungo il modulo.
- nelle prove in miscela, le **composizioni** impiegate dell'altre specie oltre all'H₂ sono 10% per le misure con N₂ e CO₂ e 5-80% nelle prove con CO (intervallo 0-30% con le membrane Johnson Matthey®, 0-80% con le membrane Goodfellow®).

Tabella 15 – Riepilogo condizioni operative.

<i>Variabile operativa</i>		<i>intervallo</i>	
pressioni, bar		Puro	miscele
		2-10	2-10 (2-6 con CO)
portate, cm ³ (25°C, 1bar)/min		Puro	miscele
		0-100	0-400
composizioni, %	secondo componente	Johnson Matthey®	Goodfellow®
	N ₂ , CO ₂	10%	NO PROVE

	CO	0-30%	0-80%
temperatura, °C		320-450	297-375

3.3. Risultati e discussione

In questa sezione si presentano e vengono discussi i risultati relativi alle misure sperimentali di permeazione ottenuti con i diversi campioni di membrana impiegati (ed elencati in Tabella 14).

Al fine di agevolare il commento e la discussione dei risultati stessi, questi vengono suddivisi in due parti diverse:

- misure con le membrane Johnson Matthey® (3 campioni diversi testati): sono state effettuate misure, a diversa temperatura nell'intervallo 320-450°C, con CO (in miscela con H₂) in composizione variabile nell'intervallo 0-30%, oltre a misure con N₂ e CO₂;
- misure con la membrana Goodfellow® (1 solo campione testato): sono state effettuate misure con CO in composizione variabile 0-80%, in un intervallo di temperatura 300-450°C.

3.3.1. Misure con le membrane Johnson Matthey®

Nella seguente tabella sono riportate le principali caratteristiche delle tre diverse membrane Pd/Ag della Johnson Matthey®:

Tabella 16 – Riepilogo delle principali caratteristiche delle membrane Johnson Matthey®

Ag wt, %	23	
OD, mm	1.6	
thickness, μm	60	
membrane area, cm ²	JM Sample 1, JM Sample 3	5.0
	JM Sample 2	4.2

Campione JM Sample 1

In Figura 21 sono riportati i flussi permeanti di H₂ attraverso la membrana JM Sample 1 in un diagramma di *Sievert*, per tre diverse temperature di esercizio (374, 397 e 430°C).

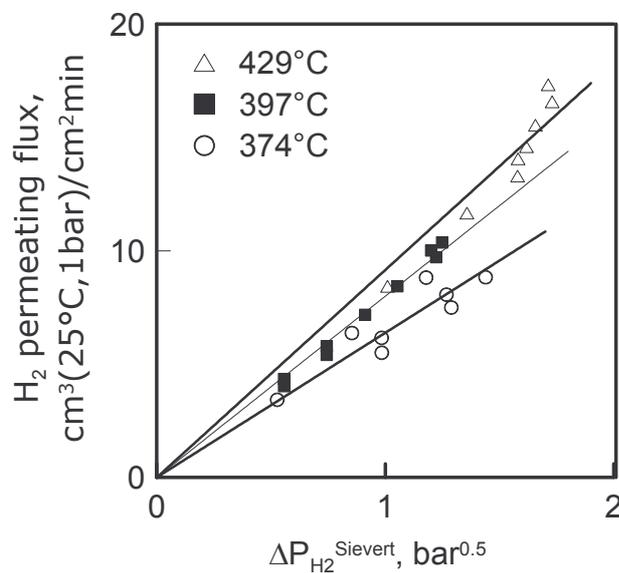
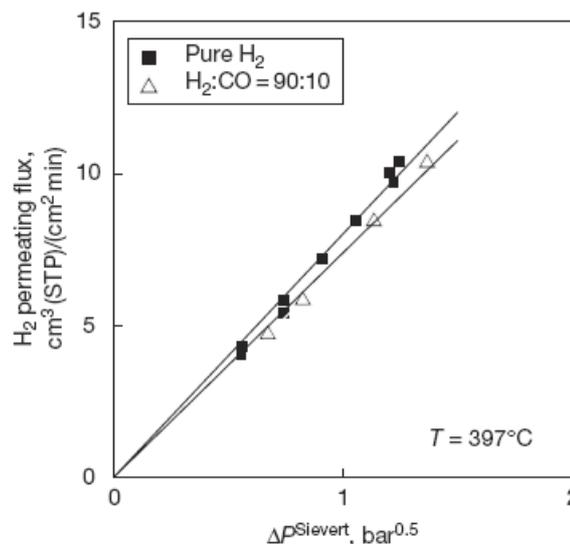


Figura 21 – Flusso permeante di H₂ attraverso la membrana JM Sample 1 nel caso di alimentazione pura in funzione della forza spingente alla *Sievert*, per tre diversi valori della temperatura di esercizio.

Per ogni temperatura i valori di flusso, sperimentalmente determinati, si dispongono con buon accordo lungo una retta passante per l'origine, la cui pendenza viene assunta come permeanza della membrana a quella temperatura (Eq. 16). L'aumento della temperatura produce a parità di forza spingente un incremento di flusso e, quindi, della permeanza, in accordo con la dipendenza crescente con la temperatura di questa.

In questo intervallo di condizioni operative e per questi spessori di membrana il flusso permeante è controllato dalla diffusione nel metallo. In queste condizioni il flusso permeante è ben descritto dalla legge di Sievert.

Dopo le prove con gas puro, sono state effettuate le misure con miscela H₂:CO. In Figura 22 sono riportati i flussi permeanti di H₂ in funzione della forza spingente alla *Sievert* per H₂ puro a 397°C (quadrati pieni, già riportati in Figura 21) e per una miscela H₂:CO=90:10 (triangoli vuoti), alla temperatura di 397°C³⁸. La pressione di esercizio è stata variata al fine di avere, per entrambe le serie di misure, una forza spingente variabile tra circa 0.5 e 1.5 bar^{0.5}. Anche i dati sperimentali di flusso permeante in presenza di CO nella corrente di alimentazione si allineano lungo una retta; tuttavia, è possibile vedere che la pendenza di questa seconda retta è inferiore a quella ottenuta interpolando i dati sperimentali relativi all'alimentazione pura. Cioè, la permeanza dell'H₂ in presenza di monossido di carbonio è inferiore a quella dell'H₂ puro, perché il CO inibisce la permeazione dell'H₂.



³⁸ F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, *H₂ for PEM-FC: effect of CO in the purification by means of Pd-based membranes*, Desalination 200 (2006) 239–241.

Figura 22 - Flusso permeante di H₂ attraverso la membrana JM Sample 1 in funzione della forza spingente alla Sievert per H₂ puro e per una miscela al 10% di CO³⁹ [38].

L'effetto di inibizione da CO sulla permeazione dell'H₂ è completamente reversibile. Infatti, il valore originario di permeanza (quello dell'H₂ puro) si ristabilisce in pochi minuti quando si sospende l'alimentazione del CO alla membrana.

Effettuando misure con miscele a diversa composizione di CO, è possibile vedere che all'aumentare della composizione di CO la pendenza della retta interpolante i dati sperimentali si riduce. In Figura 23 sono riportate tutte le misure effettuate a 397°C con miscele a diversa composizione nell'intervallo di CO 0-30% in funzione del $\Delta P_{H_2}^{Sievert}$: per tutte e quattro le serie di dati sperimentali si osserva un buon accordo con la legge di Sievert ($R^2 > 0.99$).

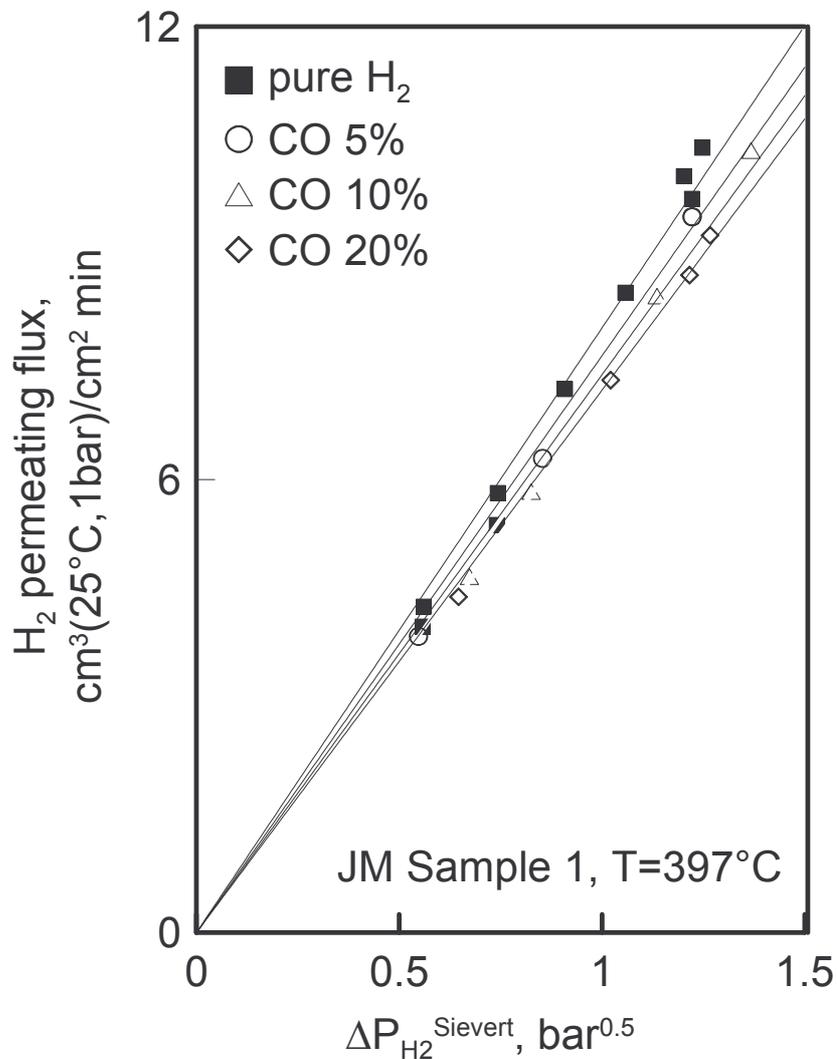


Figura 23 – Flusso permeante di H₂ attraverso la membrana JM Sample 1 in funzione della forza spingente alla Sievert per diversi valori di composizione di CO (da 0 a 30%).

³⁹ Reference Euromembrane 2006

In Figura 24 sono riportate le permeanza dell' H_2 per le diverse miscele, ricavate come pendenze delle rette interpolanti di **Figura 23**. In essa si osserva come la permeanza diminuisca all'aumentare della composizione di CO nell'alimentazione.

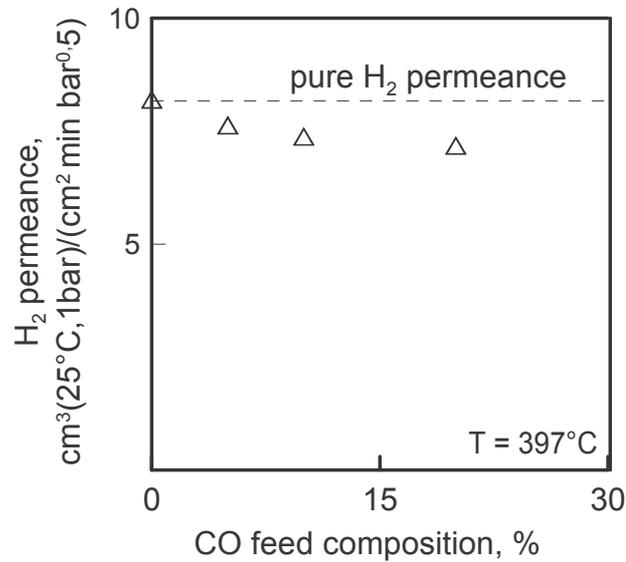


Figura 24 – Permeanza dell' H_2 attraverso la membrana JM Sample 1 in funzione del contenuto di CO nella miscela di alimentazione.

Al fine di mostrare che la progressiva riduzione di permeanza dell' H_2 non ha nulla a che vedere con la diluizione della miscela (già tenuta in conto nella valutazione della forza spingente, Eq. 17) dovuta alla presenza di quantità crescenti di CO, sono state effettuate misure in miscela con N_2 ; che, si è visto, si comporta come gas inerte.

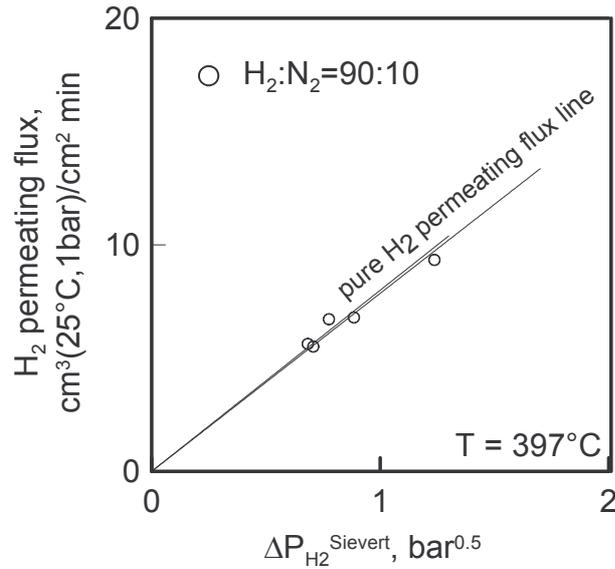


Figura 25 – Flusso permeante di H₂ attraverso la membrana JM Sample 1 per H₂ puro e per la miscela H₂:N₂=90:10 (pallini) in funzione della forza spingente alla Sievert.

In Figura 25 sono riportati i dati sperimentali di flusso permeante di H₂ attraverso la membrana *JM Sample 1* in funzione della forza spingente alla Sievert, per una temperatura di 397°C, quando al modulo a membrana è alimentata una miscela contenente il 10% di N₂. Nello stesso grafico è riportata la linea rappresentativa del flusso permeante di H₂ nel caso di alimentazione pura (ricavata dalla Figura 22). I dati sperimentali si allineano praticamente su questa retta. Questo significa che quando l'H₂ è diluito con N₂ non c'è riduzione di permeanza, ma solo riduzione della forza spingente ed in particolare della pressione parziale dell'H₂ nella fase *Feed/Retenate*.

Misure con CO₂ hanno mostrato anche per questa specie lo stesso tipo di comportamento dell'N₂.

Campione JM Sample 2

Per quanto riguarda le misure di permeazione eseguite sul secondo campione di membrane Johnson Matthey® (JM Sample 2), si è osservato una evoluzione dei valori di permeanza di H₂, promossa probabilmente dalle ripetute variazioni di temperatura a cui è stata sottoposta la membrana, che potrebbero aver prodotto un ri-arrangiamento della struttura cristallina della lega ed un miglioramento delle performance della membrana stessa. In Figura 26 sono riportati tutti i valori di permeanza dell'H₂ misurati, a tre diverse temperature, in un periodo di sperimentazione complessivo di circa 60

giorni. Dopo una prima fase in cui l'aumento della temperatura (da 374 a 397 e, quindi, 430°C) ha prodotto un aumento della permeanza, le successive riduzioni di temperatura non hanno presentato l'effetto opposto atteso (cioè, una riduzione della permeanza con la temperatura). Una volta impostata la temperatura al valore di partenza di 374°C, il valore di permeanza si è attestato a 14.7 cm³(25°C, 1 bar)/cm² min bar^{0.5} durante un periodo di sperimentazione di circa un mese (insieme di pallini cerchiati). Questo valore di permeanza è quasi doppio rispetto a quello misurato per il campione JM Sample 1.

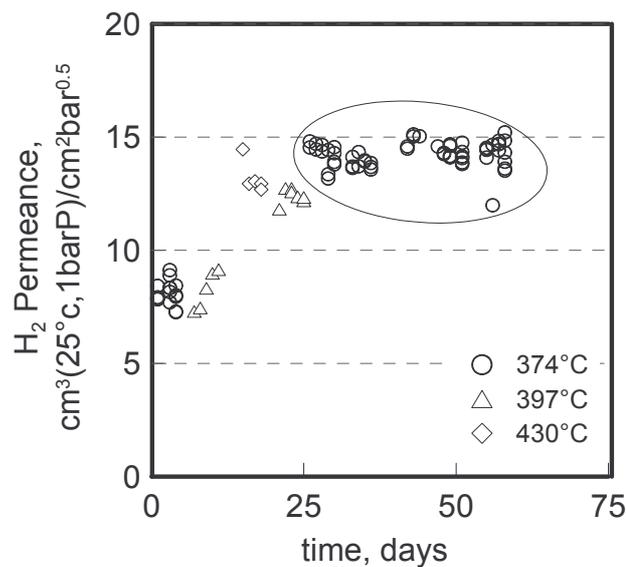


Figura 26 – Evoluzione della permeanza all'H₂ della membrana JM Sample 2 valutata per mezzo di misure di permeazione con H₂ puro.

In **Figura 27** sono riportati i flussi permeanti di H₂ relativi alla seconda ed ultima serie di misure a 374°C in funzione della forza spingente, al fine di mostrare come anch'essi ben si accordino alla legge di *Sievert*.

Inoltre, è importante notare che le diverse misure sono state ottenute in un ampio intervallo di pressione di esercizio: il punto sperimentale a più alta forza spingente e maggior flusso permeante è stato ottenuto per una pressione del lato *Feed/Retenate* di 10 bar (a cui corrisponde una forza spingente alla *Sievert* di 2.16 bar^{0.5} per $P^{Permeate}=1$ bar).

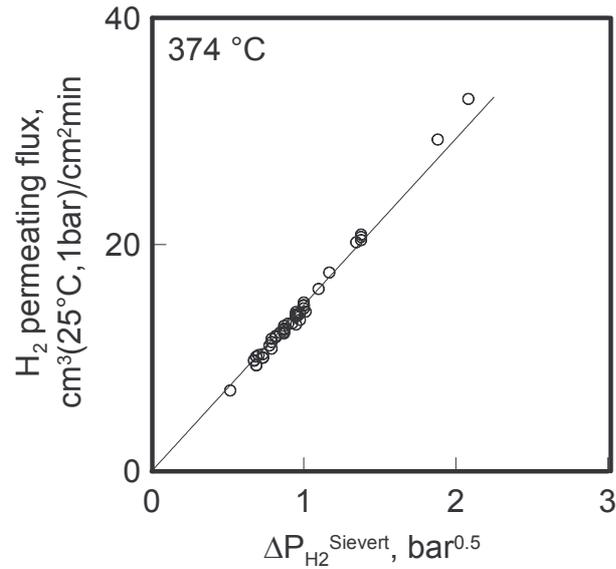


Figura 27– Flusso permeante di H₂ in funzione della forza spingente alla Sievert a 374°C.

Contemporaneamente alle misure di permeazione con gas puro, alla temperatura di 374°C, sono state effettuate una serie di misure con miscele H₂:CO a diversa composizione di CO nell'intervallo 0-30%.

Questo è un intervallo di interesse nelle applicazioni industriali di purificazione di correnti provenienti da steam reforming di gas naturale. Infatti, questo intervallo comprende tutte le possibili condizioni operative (dal punto di vista della composizione di CO) realizzabili nell'unità a membrana. Infatti, il 10-15% di CO contenuto nella corrente può diventare il 20-30% lungo l'asse del modulo a membrana per effetto della progressiva permeazione di tutto l'H₂, all'incirca il 50%, nella miscela di partenza.

La Figure 28 riporta il flusso permeante di H₂ attraverso la membrana *JM Sample 2* in un diagramma di *Sievert* nel caso di una miscela di alimentazione con tenore di monossido di carbonio del 10%. Nello stesso grafico è riportata la linea rappresentativa del flusso permeante di H₂ nel caso di alimentazione pura (e ricavata dalla **Figura 27**). Anche in questo caso i punti sperimentali relativi alla miscela con CO presentano una permeanza inferiore a quella massima (alimentazione pura). Nello specifico si osserva una riduzione nel valore della permeanza di circa il 10% passando da alimentazione pura a miscele col 10% di CO. Anche in questo caso “l'effetto di inibizione” è assolutamente reversibile e la permeanza riacquista il suo valore massimo di partenza dopo solo pochi minuti, una volta che viene ristabilita l'alimentazione di H₂ puro.

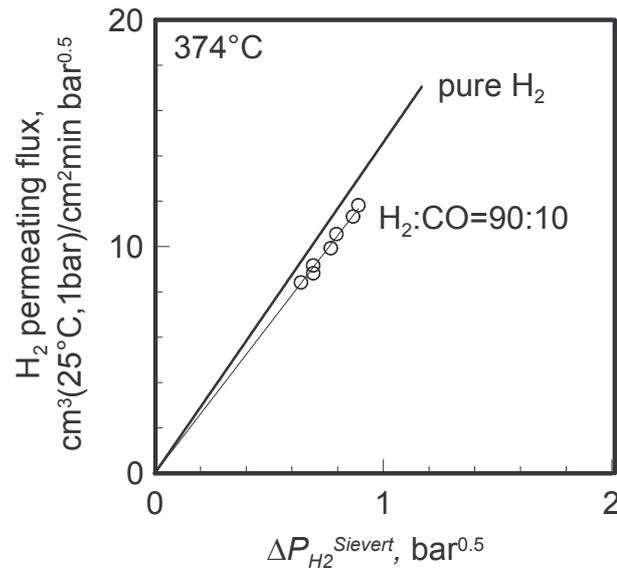


Figure 28 – Flusso permeante di H₂ in un diagramma di Sievert: confronto tra alimentazione pura e miscela H₂:CO=90:10, a 374°C.

Complessivamente, l'effetto di inibizione del CO sulla permeazione attraverso la membrana *JM Sample 1* è stato analizzato per miscele al 5, 10, 15, 20 e 30% di CO in H₂.

La **Figura 29** riporta i valori di permeanza determinati sperimentalmente e relativi a queste diverse serie di misura.

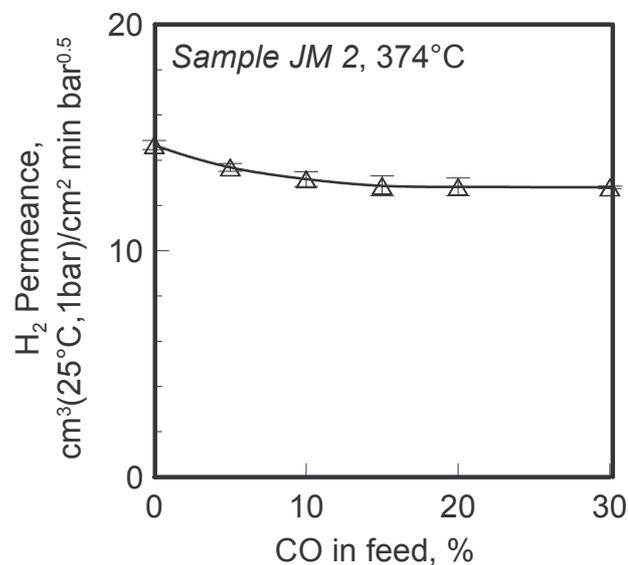


Figura 29 – Permeanza di H₂ in funzione del contenuto di CO nella corrente da purificare e per una temperatura di 374°.

A partire dal valore relativo all'alimentazione pura, aggiungendo piccole percentuali di CO nella corrente di Feed si osserva un significativo calo del valore della permeanza. Aumentando la composizione di CO si osserva che la permeanza, pur continuando a

diminuire, tende ad avvicinarsi ad un valore limite costante di $12.6 \text{ cm}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{cm}^2 \text{ min bar}^{0.5}$ corrispondente ad una riduzione di quasi il 13% rispetto al valore massimo di $14.7 \text{ cm}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{cm}^2 \text{ min bar}^{0.5}$. Per concentrazioni superiori al 15% (fino ad un massimo di 30%) di CO in H_2 non si osservano ulteriori sostanziali riduzioni della permeanza. I valori di riduzione alle diverse composizioni di CO sono stati calcolati per mezzo della relazione Eq. 18:

$$\text{permeance reduction} = 1 - \frac{H_2 \text{ permeance}|_{\text{mixture}}}{H_2 \text{ permeance}|_{\text{pure } H_2}} \quad \text{Eq. 18}$$

Campione JM Sample 3

Le misure di permeazione con il campione *JM Sample 3* sono state eseguite al fine di studiare l'influenza della temperatura sull'effetto di inibizione da CO. In particolare si sono studiate miscele al 10% di CO a sei diverse temperature nell'intervallo 319-450°C; i flussi permeanti ottenuti sono stati confrontati con i risultati misurati in presenza di alimentazione pura.

La Figura 30 riporta i flussi permeanti misurati con H₂ puro in funzione della forza spingente alla *Sievert*, per tre soltanto delle sei diverse temperature investigate (319, 374 e 450°C). I dati sperimentali delle tre serie si dispongono, con buon accordo, lungo tre distinte rette le cui pendenze, rappresentative delle permeanze, aumentano con la temperatura. In tutti e tre i casi il fattore di regressione (R²) dei dati sperimentali osservati è superiore allo 0.99.

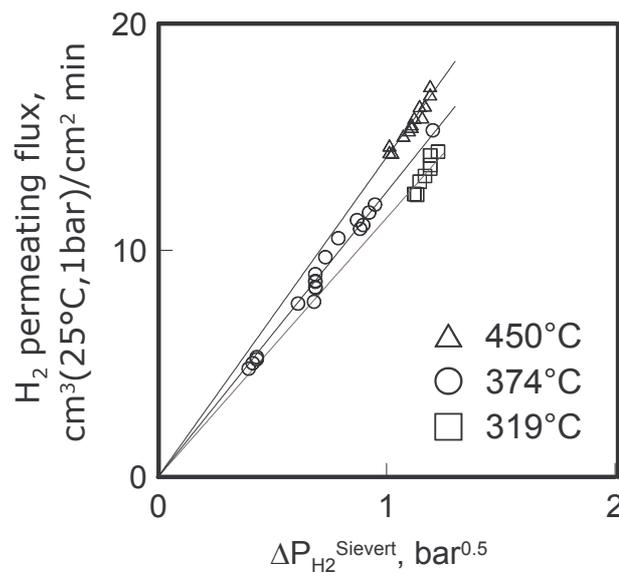


Figura 30 – Flusso permeante di H₂ in funzione della forza spingente alla *Sievert* per tre diverse temperature.

In Figura 31 i flussi permeanti misurati in presenza di miscele H₂:CO=90:10% sono confrontati ai flussi con H₂ puro (indicati con le rispettive rette interpolanti per le tre diverse temperature di Figura 30). Ancora una volta, i dati sperimentali si allineano lungo 3 linee rette e mostrano un buon accordo la legge di *Sievert*, la cui pendenza è, tuttavia, inferiore a quella misurata con alimentazione pura alla stessa temperatura, per via dell'effetto di inibizione del CO. All'aumentare della temperatura questa differenza, e quindi l'effetto di inibizione, diminuisce; cioè l'aumento della pendenza delle rette

rappresentative della miscela con la temperatura è maggiore dell'aumento della pendenza delle rette rappresentative dell'alimentazione pura. Riduzioni della permeanza di H₂ del 23, 7 e 3% sono state osservate a 319, 374 e 450°C. A tutte le temperature l'effetto di inibizione del CO è stato osservato essere reversibile.

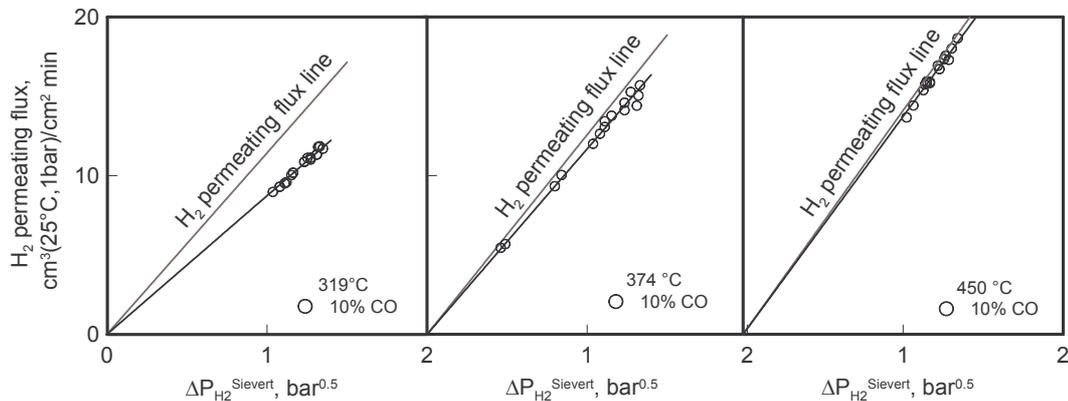


Figura 31 – Flusso permeante di H₂ in funzione della forza spingente alla Sievert: confronto tra H₂ puro e miscela H₂:CO (90:10%) a tre diverse temperature.

In Figura 32 è riportata la riduzione di permeanza di H₂, rispetto all'H₂ puro in funzione della temperatura, prodotta dalla presenza in alimentazione del 10% di CO.

La curva interpolante mostra una riduzione esponenziale dell'effetto di inibizione con la temperatura.

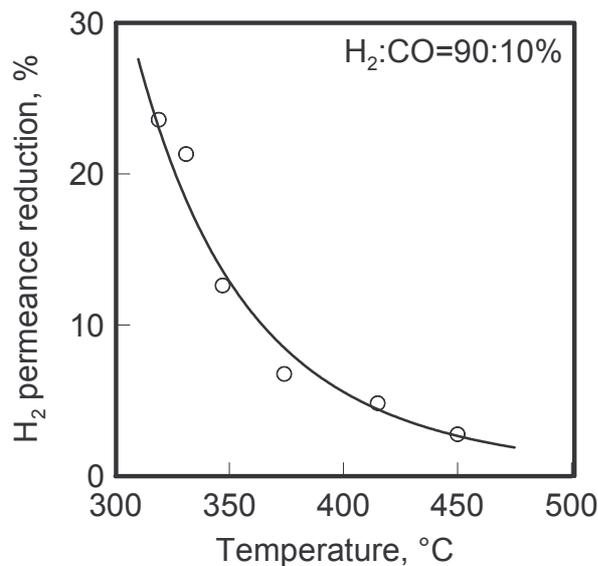


Figura 32- Riduzione di permeanza dell'H₂ osservata sulla membrana JM Sample 3 a diverse temperature per una miscela H₂-CO (90:10%).

In Tabella 17 sono riepilogate le permeanze di gas puro e miscela e la riduzione di permeanza (valutate per mezzo della Eq. 18) per tutte le temperature investigate.

Tabella 17 – Permeanza dell'H₂ e riduzione della permeance

Temperature, °C	permeance, cm ³ (25°C, 1 bar)/cm ² min bar ^{0.5}		permeance reduction, %
	pure H ₂	H ₂ -CO=90:10%	
319	11.41	8.72	23
331	11.64	9.16	21
347	11.49	10.04	12
374	12.56	11.71	7
415	13.03	12.41	5
450	14.11	13.71	3

Discussion

Campione JM Sample 1

Nella Figura 33 la permeanza della JM Sample 1 per le tre serie di misure sperimentali a diversa temperatura sono riportati nel diagramma di Arrhenius.

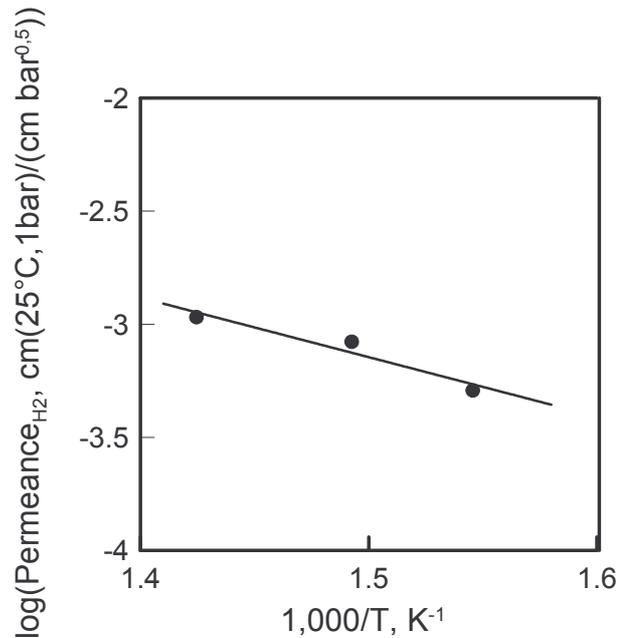


Figura 33 – Diagramma di Arrhenius dei valori di permeabilità della membrana JM Sample 1.

I parametri della retta interpolante consentono di valutare fattore di frequenza ed energia di attivazione per la permeanza della membrana *JM Sample 1*:

$$Permeance_{H_2} = 1,210 e^{\frac{3,098}{T}}, nmol/(m s Pa^{0,5}) \quad \text{Eq. 19}$$

I valori misurati sperimentalmente sono stati confrontati con valori di permeabilità reperiti nella letteratura e riferiti a membrane di Pd o sue leghe (diversi spessori, diversi intervalli di temperatura), per mezzo del diagramma di Figura 34. I dati relativi al campione *JM Sample 1* (pallini vuoti) mostrano un buon accordo con questi dati di letteratura.

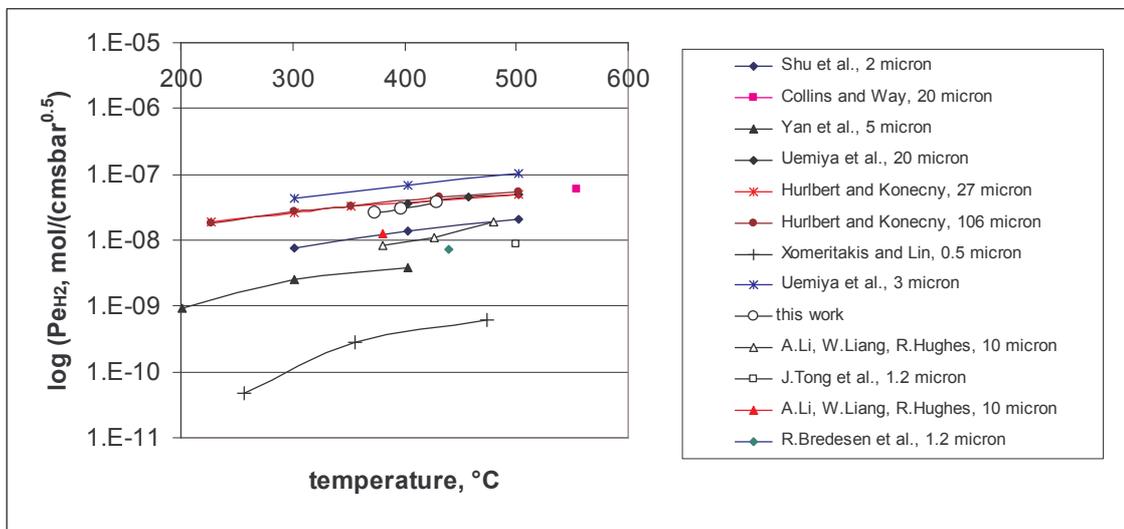


Figura 34 – Confronto dei valori di permeabilità misurati sperimentalmente sul campione *JM Sample 1* con valori riportati nella letteratura recente^{40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50}.

⁴⁰ A. Li, W. Liang, R. Hughes, *Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes*, J. Membr. Sci. 149 (1998) 259–268.

⁴¹ A. Li, W. Liang, R. Hughes, *The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane*, J. Membr. Sci. 165 (2000) 135–141.

⁴² J.P. Collins, J.D. Way, *Preparation and characterization of a composite palladium ceramic membrane*, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 3006.

⁴³ R.C. Hurlbert and J.O. Konecny, *Diffusion of hydrogen through palladium*, J. Chem. Phys. 34 (1961) 655.

⁴⁴ S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Thin palladium membrane formed in support pores by metallorganic chemical vapor deposition method and application to hydrogen separation*, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 616.

⁴⁵ S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Atsuda, E. Kikuchi, *Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube*, J. Membr. Sci. 56 (1991) 303.

⁴⁶ S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, E. Kikuchi, *Steam reforming of methane in a hydrogen-permeable membrane reactor*, Appl. Catal. 67 (1991) 223.

⁴⁷ G. Xomeritakis, Y.S. Lin, *Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition*, J. Membr. Sci. 120 (1996) 261.

⁴⁸ J.Shu, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, P. Ciavarella, A. Giroir-Fendler, J.A. Dalmon, *Gas permeation and isobutene dehydrogenation over very thin Pd/ceramic membranes*, Can. J. Chem. Eng. 75 (1997) 712.

Gli stessi dati sperimentali di permeabilità, rielaborati in forma di flusso permeante di H₂ nel caso di 1 e 0 bar rispettivamente per le pressioni di *Feed/Retentate* e *Permeate*, sono confrontati con le curve di modello ottenute, da Ward e Dao [37], per la permeazione dell'H₂ *diffusion controlled* attraverso membrane di Pd di diversi spessori. Il diagramma di *Arrhenius* di Figura 35 mostra, in questo caso che i dati sperimentalmente misurati di permeanza portano ad un flusso permeante inferiore a previsto dal modello..

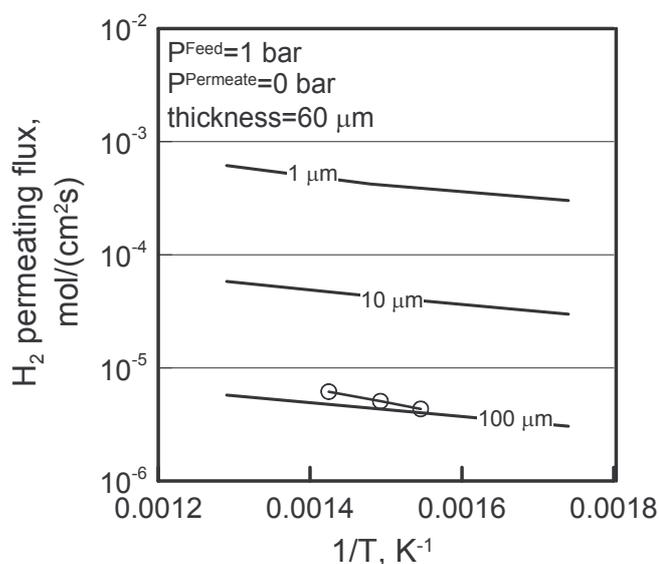


Figura 35 – Confronto dei valori di flusso permeante di H₂ attraverso la membrana JM Sample1 con i valori predetti da Ward e Dao [26].

Campione JM Sample 2

Presentando il metodo sperimentale impiegato nella misura delle portate (e composizioni) delle correnti in uscita dal modulo a membrana e nella valutazione di flusso permeanti e permeanze, si è detto che particolare attenzione deve essere messa nella valutazione della forza spingente; infatti, un incognito profilo di pressione parziale

⁴⁹ J. Tong et al., *A novel method for the preparation of thin dense Pd membrane on macroporous stainless steel tube filter*, J. Membr. Sci. 260 (2005) 10-18.

⁵⁰ R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, *High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture*. Chem. Eng. Proc. 43 (2004) 1129-1158.

di H_2 lungo il modulo si genera per effetto della progressiva permeazione dell' H_2 che provoca una variazione della composizione nella miscela.

Trascurare l'esistenza di questo profilo, impiegando una forza spingente alla permeazione dell' H_2 maggiore di quella realmente esistente (per esempio, quella che c'è all'ingresso del modulo), può portare a sottostimarne la permeanza; al contrario, la media aritmetica della forza spingente tra ingresso ed uscita al modulo consente di avere una migliore valutazione.

Comunque, al fine di ridurre al minimo ogni possibile fonte di incertezza nella interpretazione dei risultati, nelle prove di permeazione con miscele si è scelto di impiegare portate di alimentazione maggiori (generalmente doppie) che nelle prove con gas puro. Questo perché, così facendo, si abbassano i tempi di residenza delle miscele nel modulo a membrana e si riducono lo *stage-cut* della membrana stessa e la variazione di composizione della corrente lungo l'asse del modulo. Allo stesso tempo, così facendo, si riduce al minimo l'eventuale influenza della polarizzazione per concentrazione sulle performance della membrana.

È stato verificato che le portate impiegate producono una così lieve variazione della composizione nel modulo a membrana da poter assumere la forza spingente media uguale a quella in ingresso a meno di un piccolo errore (circa 1%).

In Figura 36 la variazione sperimentale della composizione di H_2 tra corrente di *Feed* e *Retentato* è riportata in funzione dello *stage-cut* della membrane per tre diversi miscele $H_2:CO$ (rispettivamente con tasso di CO del 10, 20 e 30%).

La variazione della composizione aumenta linearmente con lo *stage-cut* per tutte e tre miscele considerate (i valori sperimentalmente misurati si dispongono lungo tre rette distinte). A parità di *stage-cut*, maggiori variazioni sono ottenute per le miscele a composizione maggiore di CO (minore è il contenuto iniziale di H_2 nella miscela).

Il modo in cui le diverse prove sperimentali (a fissata % di CO) si distribuiscono lungo la retta è dettata dal fatto che alte pressioni e basse portate di alimentazione tendono a produrre maggiori *stage-cut* e maggiori variazioni di composizione.

Per la miscela $H_2:CO=70:30$ una variazione massima della composizione di poco superiore al 2% è stata registrata in corrispondenza del set di condizioni operative che ha fornito il massimo *stage-cut*; questo significa che nel peggiore dei casi un errore massimo di poco superiore all'1% si commette considerando la forza spingente iniziale

anziché la forza spingente media (per esempio nella valutazione della dipendenza della permeanza dalla composizione di CO).

In altre parole, con buona approssimazione, questo permeatore tubo-in-tubo con membrana Johnson Matthey® può essere considerato un sistema a parametri concentrati.

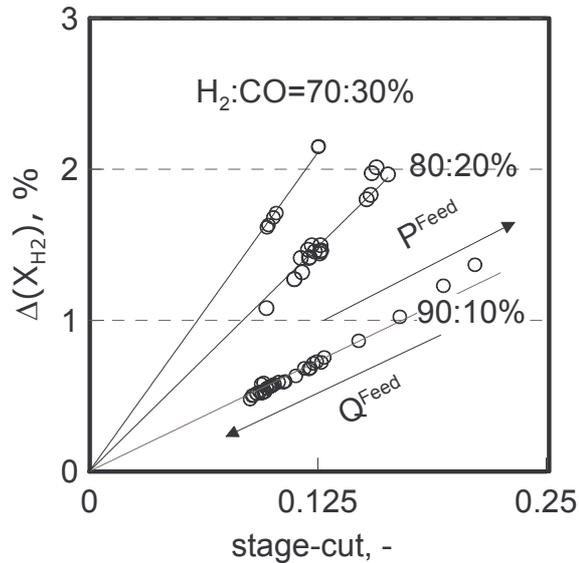


Figura 36 – Variazione della composizione di H₂ tra ingresso (*Feed*) ed uscita (*Retentate*) in funzione dello stage-cut della membrana JM Sample 2, per tre diverse serie di misure.

In Figura 37 è riportata la curva di riduzione di permeanza per la membrana JM Sample 1, ottenuta per mezzo della relazione Eq. 18 dai dati di Figura 29 (temperature di 397°C). Questa curva è simile alle isoterme di adsorbimento di Langmuir, che descrivono l'andamento del grado di ricoprimento superficiale in funzione della pressione parziale della specie adsorbita e che prevedono un limite di saturazione. La similitudine tra questi due tipi di curve fornisce una spiegazione per le modalità con cui si verifica l'effetto di inibizione da CO sulla permeazione dell'H₂ e delle sue dipendenze dalla composizione della miscela: l'adsorbimento del CO sulla superficie di membrana porta ad una riduzione della superficie disponibile all'adsorbimento dell'H₂, primo step del processo di permeazione. Inoltre, l'incremento di riduzione della permeanza (a fissati incrementi di composizione di CO) è maggiore a basse concentrazioni (piccoli gradi di ricoprimento superficiale) e si riduce progressivamente aumentando la presenza di CO (superficie di Pd/Ag pressoché tutta ricoperta).

Le alte temperature (prove sulla membrane JM Sample 3) che riducono l'effetto di inibizione e la completa reversibilità del fenomeno sono ulteriori argomenti che

concordano col modello di adsorbimento alla Langmuir per il CO come spiegazione dell'effetto di inibizione della permeazione.

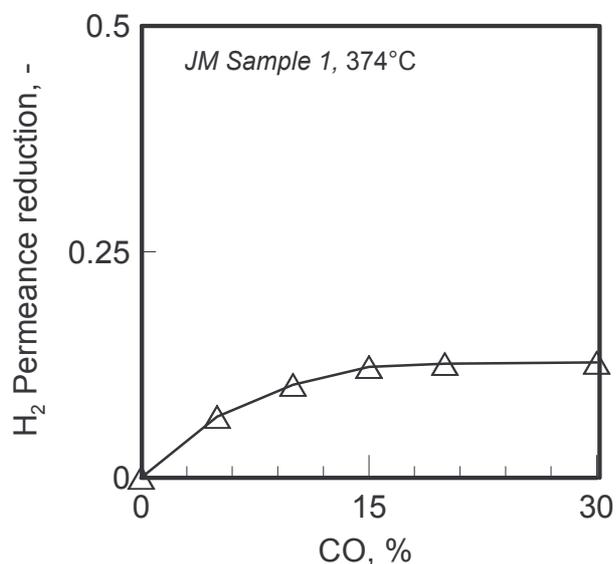


Figura 37 – Riduzione di permeanza per effetto dell'inibizione da CO a diverse composizioni (misure sperimentali).

Campione JM Sample 3

Passando al commento dei risultati ottenuti con la membrana JM Sample 3 le permeanze medie dell' H_2 puro per questa membrana a diversa temperature sono riportate nel diagramma di *Arrhenius* di Figura 38 (pallini vuoti). Una interpretazione geometrica della regressioni lineare di questi dati sperimentali consente (come già fatto per il campione 1) di valutare energia di attivazione (E) e fattore di frequenza della permeanza (π_0) (vedi Tabella 18).

Inoltre, un buon accordo è stato trovato dal confronto dei dati sperimentali con le curve di modello relative al flusso permeante attraverso membrana di Pd in diversi regimi di controllo della diffusione di Ward e Dao (Figura 39⁵¹).

⁵¹ G. Barbieri, F. Scura, A. Brunetti, Series "Membrane Science and Technology", Volume 13 "Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications"; Chapter 9 - *Mathematical modelling of Pd-alloy membrane reactors*, 2008 – Elsevier B.V., Edited by R. Mallada and M. Menendez (ISSN 0927-5193, DOI: 10.1016/S0927-5193(07)13009-6).

Sempre in Figura 38 è riportata la permeanza media, ridotta rispetto al caso di alimentazione pura, prodotta dal 10% di CO in H₂, ai diversi valori di temperatura di esercizio investigata (pallini pieni). Anche questi punti sperimentali sono ben raccordati da un regressione lineare, che però, rispetto alla retta relativa alle permeanze ottenute con H₂ puro presenta una pendenza maggiore (Tabella 18). La presenza dell'inibitore influenza, su tutto l'intervallo di condizioni operative di temperatura, la *rate determining step* del processo di permeazione dell'H₂, come riportato da Chabot *et al.* [18].

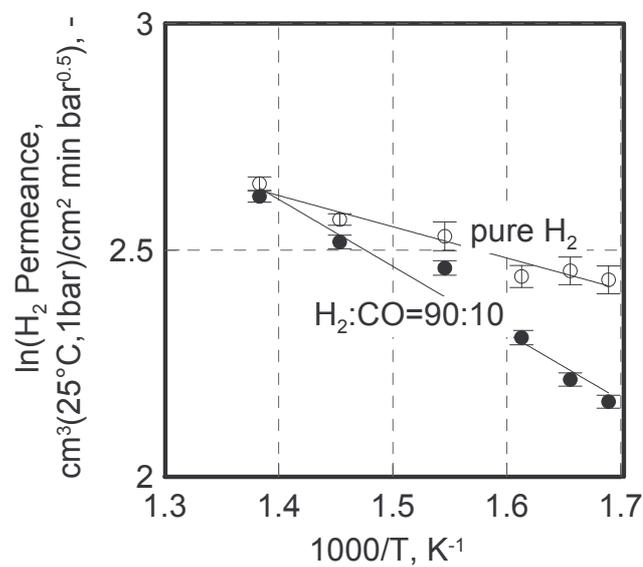


Figura 38- Diagramma di *Arrhenius* della permeanza di H₂ per correnti di alimentazione costituite da H₂ puro e miscele H₂:CO=90:10.

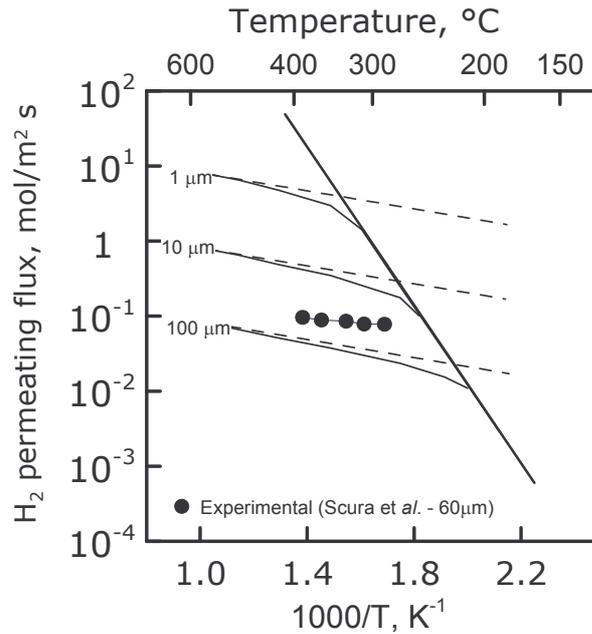


Figura 39– Diagramma di *Arrhenius* per il flusso permeante di H₂ attraverso una membrana di Pd nel caso di 100 e 0 kPa di pressione di alimentazione e retentato, in funzione della temperature nel caso di flusso valutato da Ward e Dao [37]: considerando le resistenze di tutti gli step in serie del processo di permeazione (linee continue); nel caso di permeazione diffusion-controlled (linee tratteggiate) e nel caso di permeazione *desorption limited* (linea continua ad alta energia di attivazione). Nella figura sono riportati anche i valori di flusso calcolati a partire dalla permeanza della membrana JM Sample 3.

Infatti, l’inibizione da monossido di carbonio avviene attraverso due meccanismi diversi: in principio le molecole di CO vengono adsorbite sulla superficie del metallo al pari di quelle dell’H₂, bloccando l’adsorbimento di ulteriori particelle di H₂; in seconda battuta, il CO adsorbito sulla superficie influenza l’energia di transizione di stato della dissociazione dell’H₂ e quindi l’intera sequenza di dissociazione dell’H₂⁵².

L’intersezione tra le due regressioni lineari, ad una temperature di poco superiore ai 450°C (1000/T=1.383 K⁻¹), consente di estrapolare il limite superiore per l’effetto di inibizione del 10% di CO sulla permeanza dell’H₂.

Tabella 18 – Parametri di *Arrhenius* nel caso di alimentazione pura e miscela H₂:CO=90:10 per la membrane JM Sample 3.

	$\pi_0, \text{cm}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{cm}^2 \text{ min}$ $\text{bar}^{0.5}$	E/R, K ⁻¹
Pure H ₂	36.2	690
H ₂ :CO=90:10%	107.7	1,460

⁵² G. Barbieri, F. Scura, F. Lentini, G. De Luca, E. Drioli, *A novel model equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd-Ag membranes*, Sep. Pur. Tech. (2007) accepted.

H₂ permeating flux path

In generale, impiegando le curve di permeanza dell'H₂ contro concentrazione di CO (come quelle riportate in Figura 24 e Figura 29 per le membrana *JM Sample 1* e *JM Sample 2* rispettivamente per le temperature di 397 e 374°C) ed i bilanci di massa per l'H₂, è possibile ottenere le effettive variazioni di flusso permeante (e permeanza) lungo l'asse del modulo a membrana.

Per esempio, per mezzo dei dati di permeanza misurati a 374°C sul campione *JM Sample 2* è stato possibile ricavare, in un diagramma di Sievert (Figura 40), le curve rappresentative del flusso permeante di H₂ in presenza di effetto di inibizione da CO (intervallo 0-30%), per le pressioni di esercizio di 3 e 4 bar. Nella figura è riportata anche la retta rappresentativa del flusso permeante di H₂ in assenza di specie inibitrici ovvero nel caso in cui non si considera l'effetto di inibizione da CO (questa seconda interpretazione del significato della *pure H₂ permeating flux line* è di ausilio alla esposizione dell'influenza che l'effetto di inibizione da CO ha sull'area di membrana di un permeatore, come si avrà modo di vedere oltre).

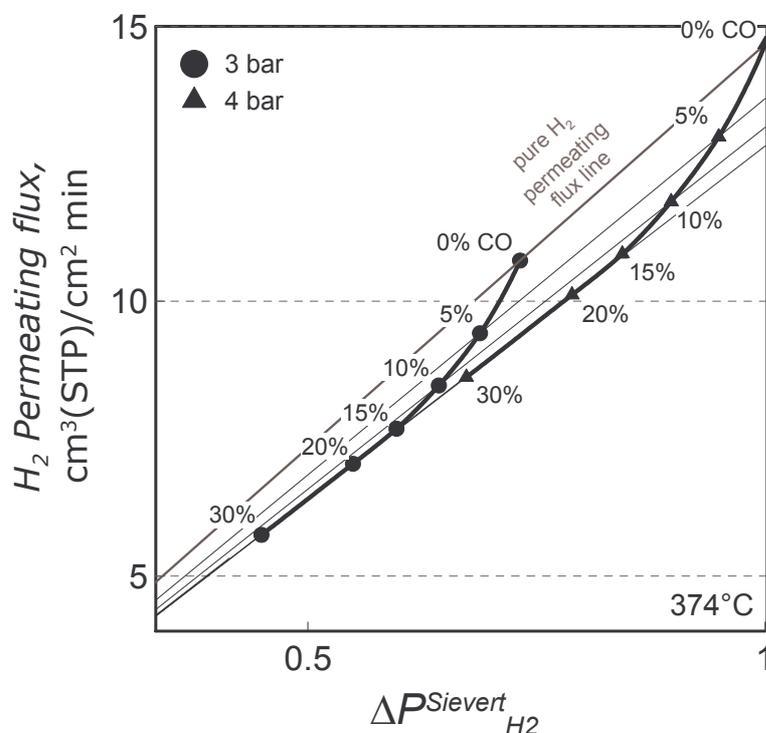


Figura 40 – Flusso permeante di H₂ in presenza di inibizione da CO (nell'intervallo 0-30% di CO) per due diverse pressioni di esercizio.

Praticamente, nelle unità di purificazione a membrane a base di Pd, man mano che ha luogo la permeazione lungo l'asse della membrana aumenta la composizione del monossido di carbonio e diminuiscono composizione di H_2 , permeanza e forza spingente (cioè, in generale, si riduce il flusso permeante di H_2). L'effettivo valore del flusso permeante si ottiene muovendosi lungo curve come quelle di Figura 40 (dall'alto verso il basso e da destra a sinistra); i punti di inizio e fine del *path* sono dipendenti, volta per volta, dalle composizioni di ingresso ed uscita dal modulo a membrana.

Conoscere l'effettivo *path* del flusso permeante di H_2 nel diagramma di Sievert è un importante strumento da un punto di vista pratico; infatti, considerando l'effetto di inibizione da CO, un più basso flusso permeante medio ed una più grande area di membrana devono essere considerati nel *design* dell'unità di purificazione a membrana rispetto al caso in cui questo effetto è trascurato od ignorato. La seguente Figure 41 consente di avere un riscontro grafico di questa immediata conseguenza dell'effetto di inibizione sul dimensionamento di permeatori a membrana di Pd.

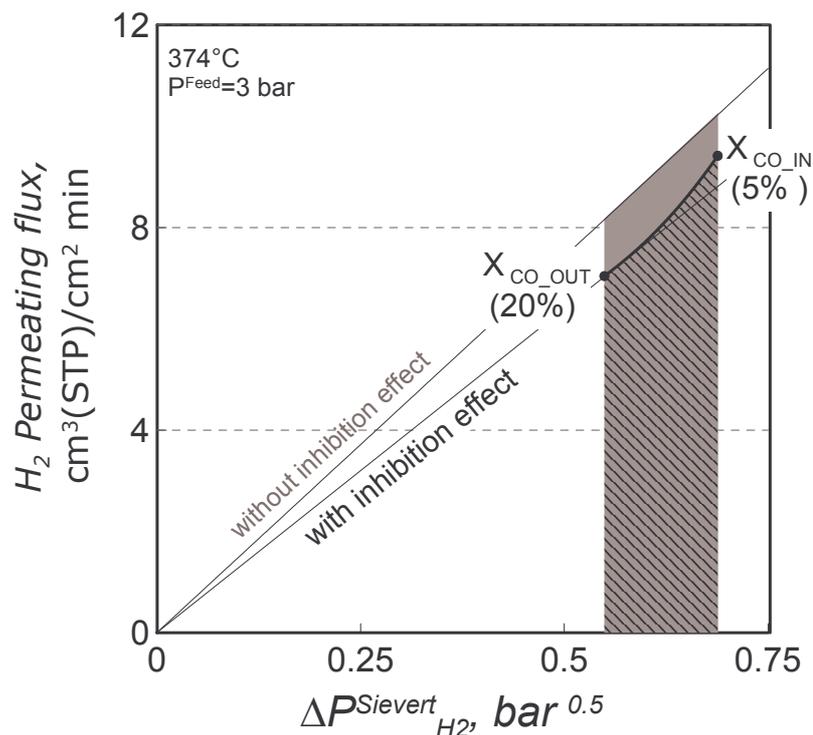


Figure 41 – Confronto grafico tra aree di membrana di Pd necessarie per passare dal 95 all'80% di H_2 in una corrente da purificare per mezzo di una membrana *JM Sample 2* a 374°C e con una pressione operativa di 3 bar..

Per esempio, nel caso di 3 bar di pressione di esercizio e 374°C , per una membrana *JM Sample 2*, si può facilmente dimostrare che l'area di membrana effettivamente

necessaria a compiere una certa operazione di separazione/purificazione corrisponde a quella necessaria a compiere la stessa operazione e valutata trascurando l'effetto di inibizione, moltiplicata per un fattore pari al rapporto tra l'area grigia e quella tratteggiata di **Figure 41**. Queste due aree sono rispettivamente quelle sottese dall'*H₂ permeating flux path* nel caso in cui si trascura o si considera l'effetto di inibizione in un permeatore che deve recuperare, nel caso specificato, H₂ (composizione finale di H₂ richiesta: 80%) da una corrente contenente inizialmente il 5% di CO. Il minor flusso permeante medio dovuto all'effetto di inibizione comporta una maggior area di membrana necessaria a compiere l'operazione ed infatti, anche graficamente, si osserva che il fattore moltiplicativo da considerare è maggiore di 1 (l'area grigia è maggiore di quella tratteggiata).

3.3.2. Effetto di CO ad alta concentrazione: misure con la membrana Goodfellow®

In questa sezione vengono presentati i risultati delle prove di permeazione effettuati sul campione *Gd Sample 1* di membrana Goodfellow® con H₂ puro e con correnti contenenti CO (0-80%) in un intervallo ampio di temperatura (297-375°C). Lo scopo di queste misure è stato quello di capire in che modo si espleta l'interazione tra il CO la superficie di membrana, anche ad alti valori della concentrazione di CO, e come questa influisca sulle performance della membrana stessa.

Nella seguente Tabella 19 sono riportate le principali caratteristiche di questo secondo tipo di membrane commerciali:

Tabella 19 – Caratteristiche principali della membrana *Gd Sample 1* (Goodfellow®).

Ag wt, %	23
OD, mm	1.0
thickness, μm	100
membrane area, cm ²	3.1

La Figura 42 riporta in un diagramma di *Sievert* i flussi permeanti attraverso la membrana misurati a 330°C, per diversi valori della composizione di monossido di carbonio nell'intervallo 0-80%. Per ogni miscela la pressione operativa di esercizio e la

portata di alimentazione sono state variate rispettivamente tra 2 e 6 bar (pressione di permeato 1 bar) e tra 200 e 700 $cm^3(25^\circ C, 1 bar)/min$.

Nonostante piccole variazioni di flusso registrate in seguito ad incremento del tasso di CO nella corrente da purificare (le rette interpolanti sono vicine tra loro), tutte le serie di misure mostrano un buon accordo con la legge di *Sievert* ed una permeanza decrescente all'aumentare del contenuto di CO nella corrente di alimentazione, tutti risultati attesi anche perché in linea con quanto osservato nelle membrane *Johnson Matthey*®.

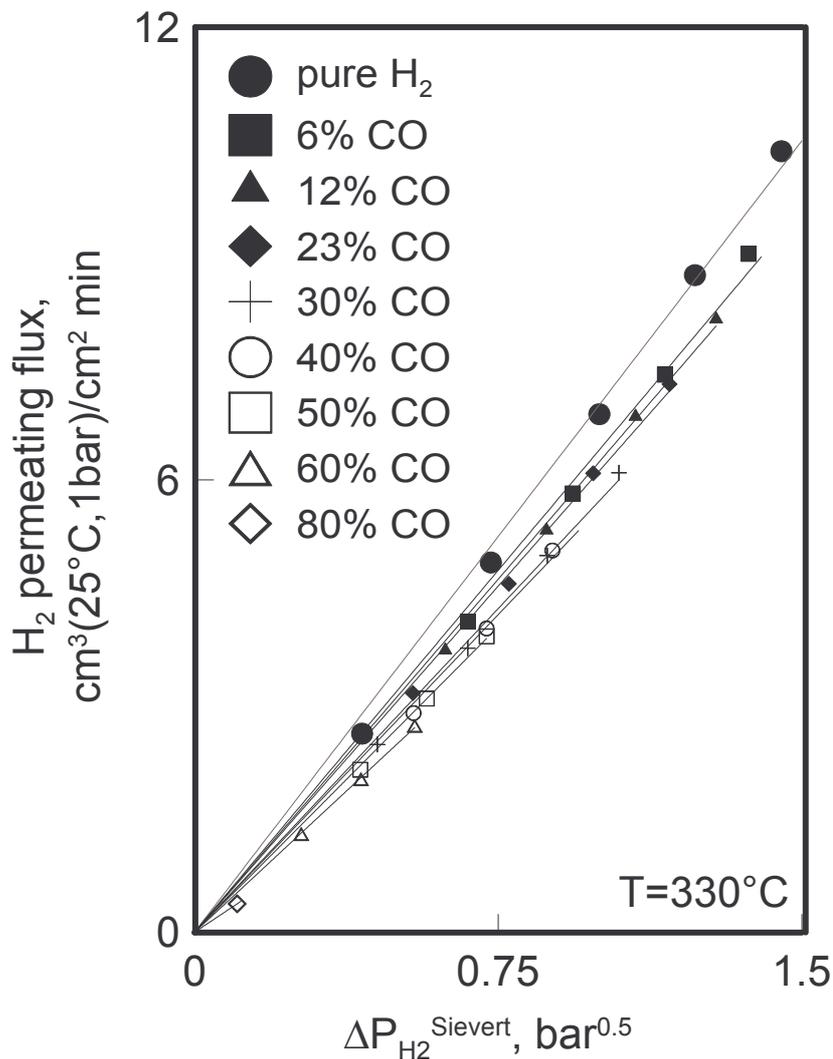


Figura 42 – Flusso permeante di H_2 in funzione della forza spingente alla Sievert per miscele $H_2:CO$ a diverso contenuto di monossido di carbonio (0-80%).

Al fine di avere una migliore visione della qualità delle misure riportate in Figura 42 (ottenute anche grazie all'impiego di un nuovo B.P.C. migliore e più preciso), quelle relative alla pressione totale di esercizio di 5 bar in sono state estratte e riportate in

Figura 43. La serie di simboli mostra come cambia il flusso permeante all'aumentare della composizione di CO nella miscela da purificare, quando è fissata la pressione del sistema: esso diminuisce perché diminuisce la pressione parziale di H₂ (i diversi simboli sono caratterizzati da composizione di CO crescente e la pressione totale è costante).

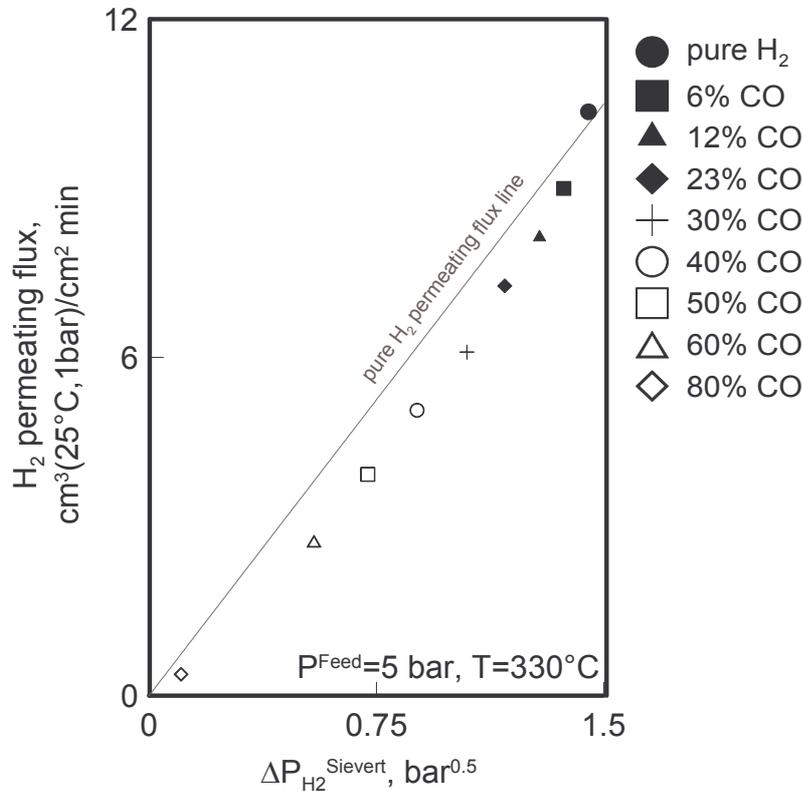


Figura 43 – Andamento del flusso permeante di H₂ in funzione della forza spingente alla Sievert nel caso di sistema a pressione totale costante ($P^{Feed}=5$ bar).

In Figura 44 è riportato il valore della permeanza misurata sulla membrana *Gd Sample 1* come pendenza della retta interpolante dei dati di Figura 42, in funzione del contenuto di CO della miscela. La permeanza dell'H₂ decresce lungo tutto l'intervallo di valori di composizione investigati, anche se nella parte centrale del campo di indagine di composizione di CO è possibile notare una zona (valori cerchiati) caratterizzata da una piccola variazione della permeanza su di un intervallo abbastanza esteso di composizione di CO ($\Delta X_{CO}=10-15\%$) e che ricorda la saturazione osservata per le membrane *JM Sample 1* e *2*. Tuttavia, per valori di composizione di CO maggiori di questo intervallo la permeanza riprendere a decrescere ed in maniera più che lineare con la composizione di CO.

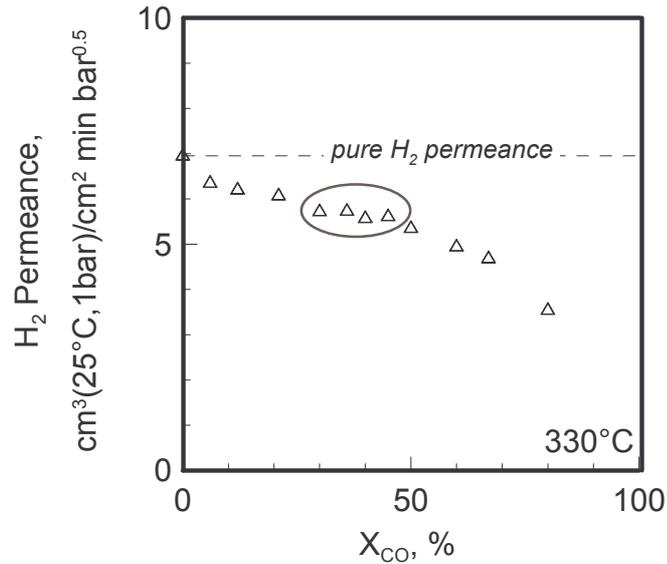


Figura 44 – Permeanza di H_2 per la membrane Gd Sample 1 in funzione della composizione di CO nella miscela di alimentazione.

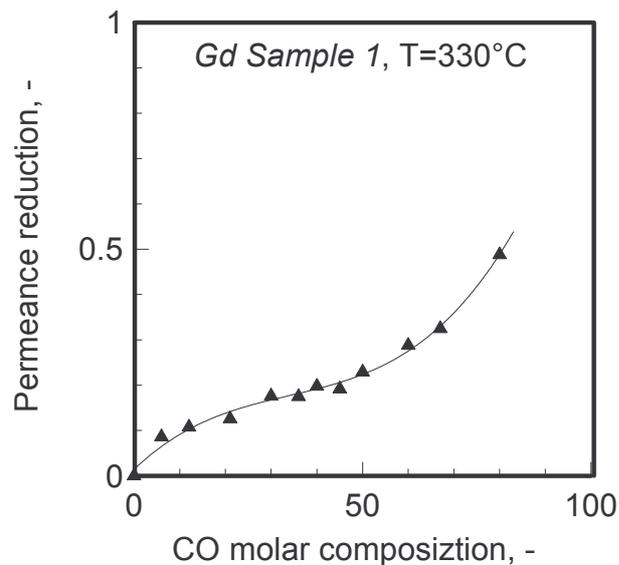


Figura 45 – Riduzione di permeanza in funzione della composizione di CO, misurata sulla membrana Gd Sample 1 a 330°C

La Figura 45 mostra la riduzione di permeanza provocata sulla membrana *Gd Sample 1* dall'effetto di inibizione di diverse miscele contenenti CO a 330°C. I valori riportati, calcolati per mezzo dei dati di Figura 44 e della relazione Eq. 18, sono stati interpolati da una curva che presenta un flesso all'incirca a metà dell'intervallo operativo delle composizioni. La presenza di questo flesso potrebbe essere indice dell'insorgere, a partire da certi valori di composizione di CO, di qualche nuovo fenomeno che comporta un più forte effetto di inibizione ed una più grande riduzione della permeanza.

Al pari della curva di Figura 37 che ha suggerito, per la membrana *JM Sample 2* nel l'intervallo 0-30% di CO, il modello di assorbimento alla *Langmuir* per spiegare le modalità di riduzione della permeanza in funzione della composizione in monossido di carbonio della miscela, osservando la Figura 45 è possibile notare la similitudine tra la curva interpolante i punti sperimentali di riduzione della permeanza e le isoterme di adsorbimento di BET (Figura 46).

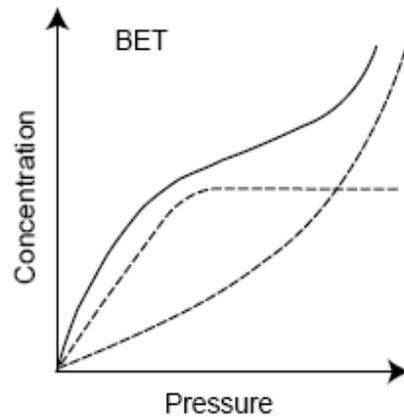


Figura 46 – Grafico qualitativo delle isoterme di adsorbimento di *Langmuir* e BET.⁵³

Anche l'isoterma di *Brunauer, Emmett e Teller*, (BET), sviluppata nel 1938, è utilizzata per descrivere l'adsorbimento su superfici solide da fase vapore. Ma, in tale modello è contemplato l'adsorbimento multistrato e si distinguono due possibili interazioni fondamentali: adsorbato-superficie e adsorbato-adsorbato "verticale" (interazione attrattiva). L'interazione adsorbato-adsorbato verticale è indipendente dallo strato considerato, mentre l'interazione adsorbato-adsorbato nello stesso monostrato (orizzontale) è considerata trascurabile rispetto all'interazione adsorbato-superficie. Il sistema è composto quindi da infiniti monostrati che seguono il modello di *Langmuir*.

Quello che, probabilmente, avviene con la membrana *Gd Sample 1* in presenza di alte concentrazioni di CO è che dopo l'adsorbimento del primo monostrato di monossido di carbonio sulla superficie della membrana di Pd/Ag, l'ulteriore aggiunta di questo nella miscela di alimentazione comporta l'adsorbimento di ulteriori strati sul primo monostrato adsorbito. L'accesso dell'H₂ ai siti di dissociazione sulla superficie della membrana e in queste condizioni è sempre più inibito, come dimostra inequivocabilmente la curva di riduzione della permeanza.

Da un punto di vista matematico la curva di riduzione della permeanza può essere intesa come l'effetto complessivo di due fenomeni distinti: uno prodotto dall'adsorbimento del primo monostrato di monossido di carbonio sulla superficie della membrana di Pd/Ag ben descritto dalla curva y_1 di Figura 47 (una isoterma di *Langmuir*) e l'altro prodotto dalla formazione di ulteriori strati di monossido di carbonio adsorbiti uno sull'altro, curva y_2 (con una funzionalità

⁵³ M.H. Klopffer, b. Flaconnèche, *Transport Properties of Gases in Polymers : Bibliographic review*, Oil & Gas Science and Technology, 56 (2001) 223-244.

esponenziale). La somma della y_1 e della y_2 descrive bene l'andamento dei punti sperimentali di riduzione della permeanza per la membrana *Gd Sample 1*.

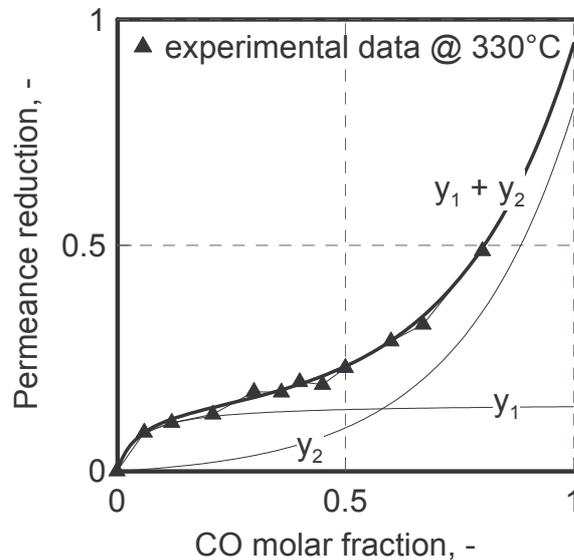


Figura 47 – Modelling della riduzione di permeanza in membrana di Pd/Ag in presenza di alte concentrazioni di CO; confronto con i dati sperimentali ottenuti a 330°C con la membrana *Gd Sample 1*.

Globalmente, il comportamento delle membrane è stato analizzato a 5 diverse temperature (297, 316, 330, 350 e 375°C). Per tutte le temperature i flussi permeanti misurati alle diverse composizioni di CO hanno mostrato buon accordo con la legge di *Sievert*. In Figura 48 sono riportate, per tutte e cinque le temperature investigate, le permeanze di H_2 corrispondenti a tutte le serie di misure a diversa composizione di CO. La permeanza decresce all'aumentare della composizione e questa diminuzione si riduce all'aumentare della temperatura. Inoltre, l'effetto della temperatura è maggiore alle alte piuttosto che alle basse composizioni di CO (piccole variazioni della permeanza dell' H_2 puro con la temperatura). Per temperature inferiori ai 330°C l'intervallo di composizioni di CO in cui si verificano piccole variazioni di permeanza sembra spostarsi a più alti valori di concentrazione, mentre per temperature superiori a 330°C questo intervallo si riduce e la permeanza sembra calare monotonicamente.

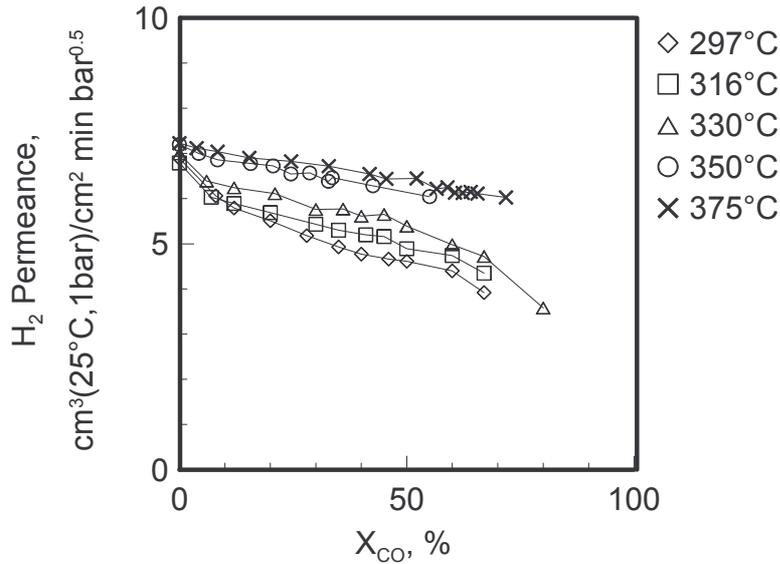


Figura 48 – Permeanza di H₂ in funzione della composizione di CO nella miscela di alimentazione, per diverse temperature di esercizio.

Alfine di escludere l'influenza della polarizzazione per concentrazione sul comportamento della membrana *Gd Sample 1* nella parte destra del grafico (dipendenza più che lineare tra permeanza di H₂ e composizione di CO per miscela ad alto contenuto di monossido di carbonio) occorre fare alcune considerazioni.

1. Da una analisi sul valore degli *stage-cut* della membrana per le prove eseguite a 330°C, 6 bar di pressione di esercizio lato *Feed* (la più alta pressione operativa impiegata, promuovendo maggiormente la permeazione è quella più critica per i fenomeni di polarizzazione) e diversa composizione di CO, emerge che questo è sempre inferiore al 5%, varia linearmente con la composizione e tende ad annullarsi per una composizione di CO dell'80% (la portata di H₂ nella corrente di alimentazione varia tra 120 e 470 cm³(25°C, 1bar)/min, Figura 49).

Le corrispondenti variazioni di composizione di H₂ nella corrente di retentato (Figura 50) sono praticamente prossime all'1% in buona parte dell'intervallo di composizioni e tendono ad annullarsi per alti e bassi valori di CO nella miscela (alta portata di H₂ alimentata al modulo a membrana e bassi *stage-cut*, rispettivamente).

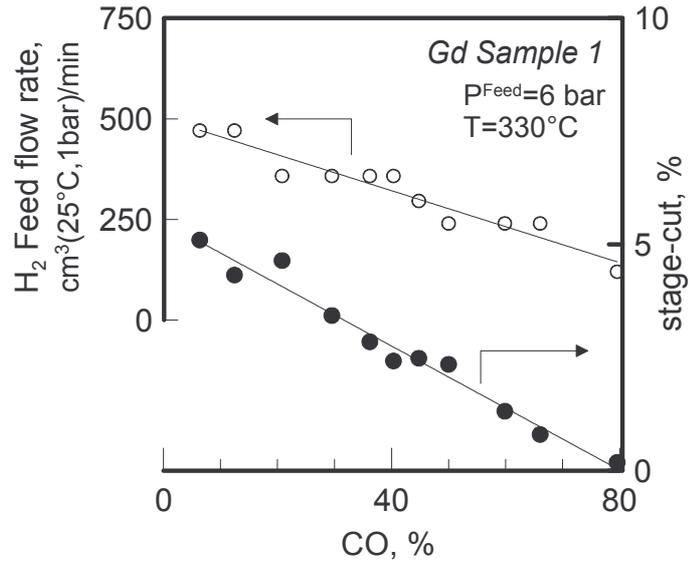


Figura 49 – Portata di H_2 alimentata e *stage-cut* della membrana in funzione della composizione di monossido di carbonio nella miscela.

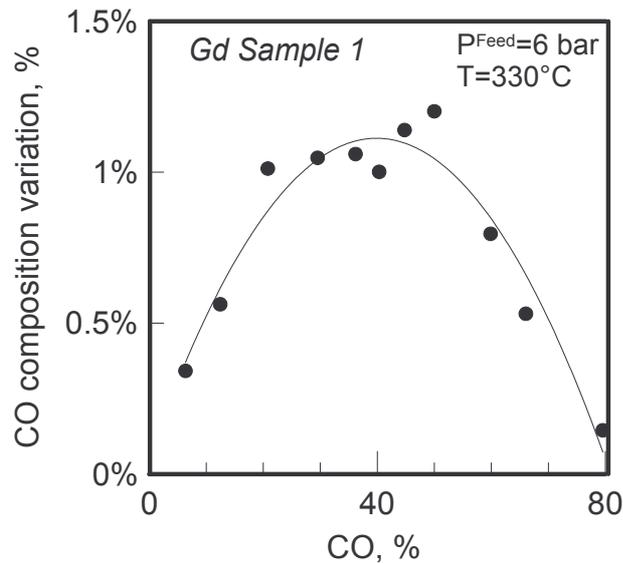


Figura 50 – Variazione di composizione di H_2 nella corrente di alta pressione per effetto della permeazione selettiva dell' H_2 attraverso la membrana *Gd Sample 1*.

I valori di questi parametri consentono di assumere anche il modulo con membrana Goodfellow® *Gd Sample 1* come un sistema a parametri concentrati, nelle condizioni operative impiegate. Per questo, si tende ad escludere che la polarizzazione per concentrazione possa dare un contributo significativo al comportamento permeativi della membrana.

2. Inoltre, la permeanza osservata decresce al diminuire della temperatura in misura molto maggiore di quanto diminuisca la diffusività del sistema H₂:CO; ad esempio, passando da 375 a 297°C la variazione di permeanza rispetto all'H₂ puro per miscele al 65% di CO raddoppia, mentre la diffusività, $D_{H_2/CO}$ si riduce solo di circa il 20% (da 4.14E-5 a 3.30E-5 m²/s passando da 375 a 297°C). Senza contare che la permeanza dell'H₂ puro, se pur di poco aumenta con la temperatura. Quindi, se la causa della forte riduzione di permeanza osservata ad alta composizione di CO fosse la polarizzazione per concentrazione, questo effetto dovrebbe essere favorito alle alte temperature, ma così non è.

3. In ultimo, estraendo ad esempio dalla Figura 42, alcuni dati relativi alle misure di permeazione a 330°C ed alle pressioni di *Feed* di 3, 4 e 5 bar è possibile vedere il perfetto accordo di questi con la legge di *Sievert*. Cioè, a tutte e tre le pressioni la membrana ha esattamente la stessa permeanza (che coincide con la pendenza della retta interpolante), cosa che non potrebbe accadere se ci fosse un alto grado di polarizzazione per concentrazione tale da giustificare la sensibile riduzione di permeanza alle alte concentrazioni di CO nella miscela di purificazione. Infatti, poiché la polarizzazione aumenta con la pressione, il punto più critico, cioè quello relativo a $P^{Feed}=6$ bar in cui si realizzano le condizioni di maggior resistenza al trasporto per l'H₂ (la permeanza è una misura globale delle resistenze al trasporto tra le fasi di *Feed/Retentate* e *Permeate*), dovrebbe divergere dalla retta interpolante e trovarsi al di sotto di essa.

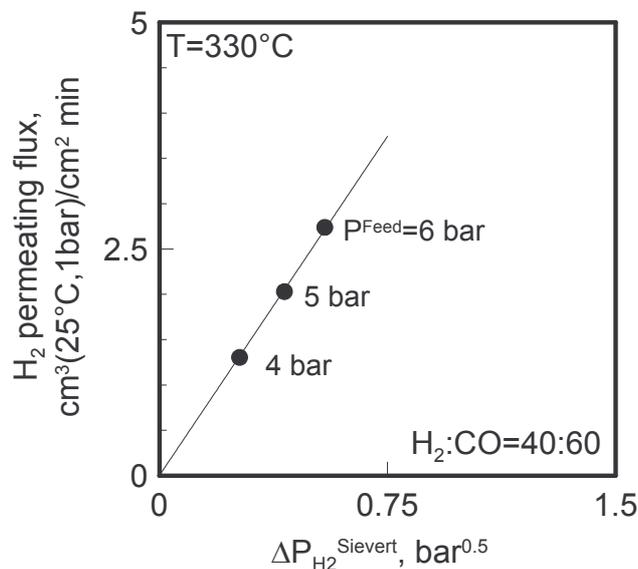


Figura 51 – Flusso permeante di H_2 nella membrana *Gd Sample 1* a 330°C in funzione della forza spingente alla Sievert per una miscela H_2 :CO al 40% di H_2 .

Impiegando i dati riportati in Figura 48 è possibile ottenere le curve di Figura 52 che riportano la riduzione di permeanza in funzione della temperatura di esercizio per alcuni dei diversi valori delle composizioni di CO considerate. Tutte le curve decrescono in maniera quasi lineare all'aumentare della temperatura. A fissata temperatura, l'aumento della composizione di CO comporta aumento della riduzione di permeanza. Nell'intervallo di temperatura investigato il valore riduzione di permeanza osservato si riduce all'incirca di 3-4 volte (per le miscele al 21 ed al 35% la riduzione della permeanza passa rispettivamente dal 20% a 5% e da 28% a 8% passando da 297 a 375°C).

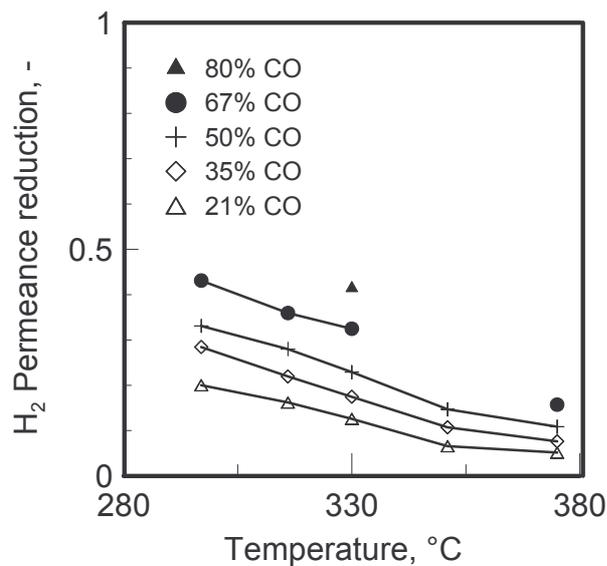


Figura 52 – Riduzione di permeanza nella membrana *Gd Sample 1* in funzione della temperatura di esercizio per diverse miscele H_2 :CO.

Nella diagramma di *Arrhenius* riportato in Figura 53 è riportata la permeanza dell' H_2 per l'alimentazione pura e per alcune delle miscele H_2 :CO testate in funzione della temperatura di esercizio. La tendenza di tutte le curve è quella di un aumento della permeanza con la temperatura, mentre la pendenza di queste curve, minima per l'alimentazione pura, aumenta progressivamente con l'aggiunta di quantità crescenti di CO. Questo fatto è indice del fatto che a bassa temperatura la permeanza dell' H_2 risente dell'aggiunta di piccole quantità di CO e che questo riesce ad ostacolare maggiormente

che alle alte temperature la dissociazione delle molecole di H₂ (maggiore valore del potenziale di transizione di stato).

In Figura 54 l'energia di attivazione della permeanza dell'H₂ per la membrana *Gd Sample 1* (ottenuta come pendenza delle rette *iso-composizione* della Figura 53) è riportata in funzione della frazione molare di CO nella corrente di alimentazione. L'energia di attivazione aumenta monotonicamente con la composizione di CO e presenta anch'essa un flesso. Nella prima parte della curva, basse composizioni, l'incremento della curva si riduce, come se l'energia di attivazione tendesse ad un valore limite; nella seconda parte dell'intervallo invece, l'energia di attivazione aumenta in maniera più che lineare con la composizione di CO.

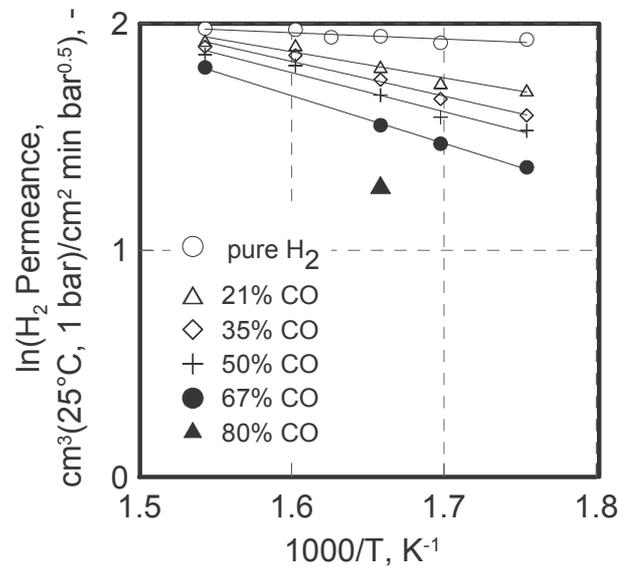


Figura 53 – Permeanza di H₂ in un diagramma di *Arrhenius* per H₂ puro e miscele H₂:CO a diversa composizione.

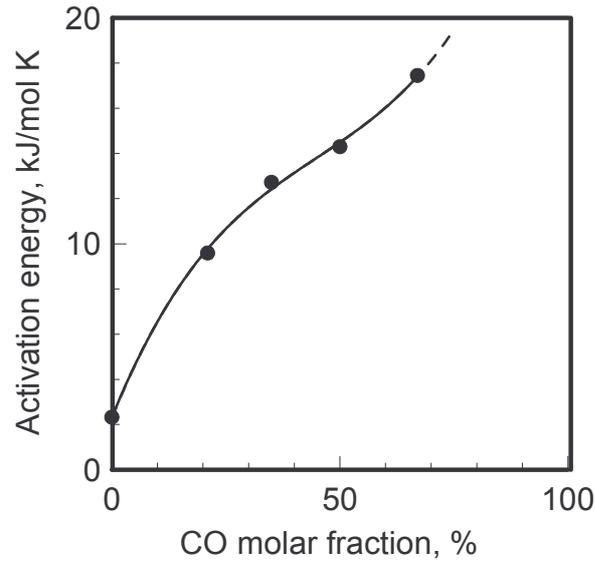


Figura 54– Energia di attivazione della permeazione dell' H_2 attraverso la membrana *Gd Sample 1* in funzione della composizione di CO.

In Figura 55 la curva di riduzione della permeanza in funzione della composizione di CO, osservata a 375°C per la membrana *Gd Sample 1*, è confrontata con la curva di riduzione della permeanza osservata a 374°C sulla membrana *JM Sample 2*. In generale, si può dire che, a parità di composizione, è maggiore l'effetto di inibizione per la membrana *JM Sample 2*. Questo risultato non sorprende più di tanto. Infatti, il più alto spessore della membrana *Gd Sample 1* (100 contro 60 μm) suggerisce che, probabilmente, l'insorgere di fenomeni superficiali dovuti all'adsorbimento di CO influisce meno sulla velocità globale del processo di permeazione, nel caso di membrana più spesse che offrono una maggiore resistenza nello step di diffusione nel bulk metallico.

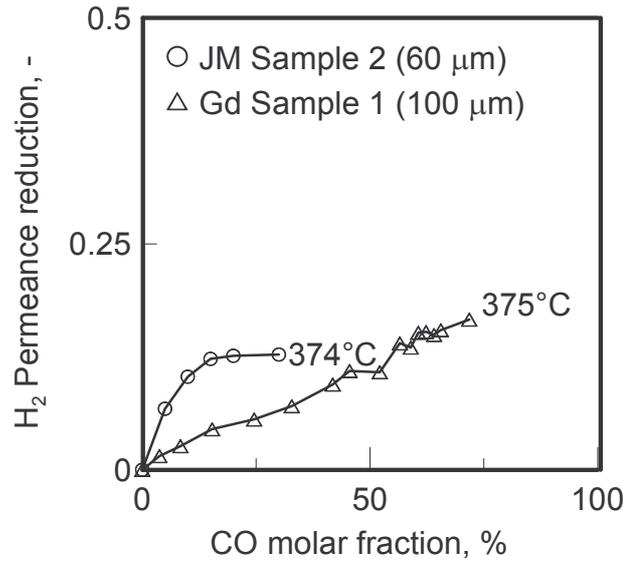


Figura 55 – Confronto tra riduzione di permeanza in funzione della composizione di CO per due diverse membrane commerciali alla stessa temperatura di esercizio.

Infine in Figura 56 è riportato in un diagramma di Sievert il *path* del flusso permeante di H₂ attraverso la membrana *Gd Sample 1* a 350°C e per una pressione di *Feed* di 4 bar. La variazione del flusso permeante è provocata per mezzo dell'aggiunta in quantità crescenti di CO ad una portata di H₂ di 237 cm³(25°C, 1 bar)/min.

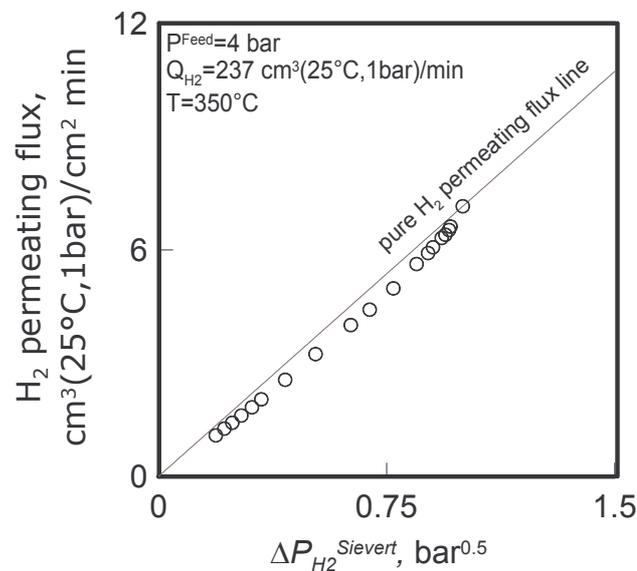


Figura 56 – H₂ permeating flux *path*: confronto tra flusso permeante attraverso la membrana *Gd Sample 1* dell'H₂ puro (retta) e miscele a diversa composizione di CO, in funzione della forza spingente alla *Sievert*, per una temperatura di 350°C.

3.4. Conclusioni

In questo capitolo sono stati presentati i risultati di misure sperimentali di permeazione effettuate su diverse membrane commerciali di Pd/Ag. Oggetto di queste analisi è stato lo studio dell'influenza di alcune delle altre specie presenti nelle correnti di reforming sulla permeazione dell' H_2 attraverso le membrane a base di Pd.

Oltre alle misure di permeazione effettuate con H_2 puro le membrane sono state caratterizzate in presenza di specie inerti, come l' N_2 e la CO_2 , e specie inibitorie, come il CO. Le prime producono solo una diluizione dell' H_2 in fase *Feed/Retenate* e quindi una riduzione della sua forza spingente. Le seconde, oltre alla diluizione producono, anche una riduzione della permeanza per effetto dell'interazione che il monossido di carbonio ha con il Pd: adsorbimento sulla superficie della membrana con conseguente limitazione dei siti accessibili ed influenza sul meccanismo di transizione di stato per la dissociazione dell' H_2 .

L'influenza di composizione e temperatura sull'effetto di inibizione da CO sul comportamento permeativo delle membrane di Pd/Ag è stato lo scopo principale dell'attività sperimentale di laboratorio, riportata in questo capitolo. In particolare sono stati testati 2 diversi tipi di membrane commerciali Pd/Ag (77/23% wt) (3 campioni della *Johnson Matthey*® ed 1 campione della *Goodfellow*®, dello spessore, rispettivamente, di 60 e 100 μm).

Il primo tipo di membrana (*Johnson Matthey*®), testato nell'*intervallo* di temperatura 320-450°C ed in un intervallo di composizione compreso tra 0 e 30% di CO, ha evidenziato un effetto di inibizione crescente con la composizione di CO e limitato superiormente con la tendenza tipica dei fenomeni che vanno a saturazione. A 374°C e composizioni di CO superiori al 15% di CO si è registrata una riduzione della permeanza del 13%. L'influenza della temperatura è stata investigata con miscele al 10% di CO ed ha evidenziato una scomparsa dell'effetto di inibizione per temperature superiori a circa 450°C. Una forte influenza sulla *rate determining step* per il processo globale di permeazione è stata anche osservata per effetto di crescenti composizioni di CO. A tutte le temperature l'effetto di inibizione è assolutamente reversibile.

Il secondo tipo di membrana (*Goodfellow*®) è stato caratterizzato su di un più ampio intervallo di composizione di CO (0-80%) tra 297 e 375°C. Anche in questo caso si è osservato un effetto di inibizione crescente con la composizione di CO nella miscela di

alimentazione ed inversamente proporzionale alla temperatura. Tuttavia, dopo una prima fase in cui l'effetto di inibizione e la riduzione della permeanza sembrano esaurirsi (tendenza alla saturazione), le alte concentrazioni di CO hanno evidenziato l'insorgere ed il prevalere di un secondo meccanismo caratterizzato da un andamento esponenziale dell'effetto di inibizione, dovuto probabilmente ad interazioni adsorbato-adsorbato tra le molecole di monossido di carbonio.

**Cap. 4. *MODELLING DELLA PURIFICAZIONE DI H₂ IN
MODULI A MEMBRANA A BASE DI PALLADIO***

4.1. Introduzione

In questo capitolo si presenta il lavoro di *modelling* e simulazione della permeazione dell'H₂ in membrane a base di Pd ed alla purificazione di correnti di *reforming* contenenti monossido di carbonio.

In particolare, utilizzando i dati relativi alle misure di permeazione di miscele H₂-CO ottenute con la membrana Johnson Matthey a 374°C, si è ottenuta una relazione empirica che esprime la dipendenza della permeanza dell'H₂ in funzione della composizione di CO nella miscela da purificare. Il modello matematico adottato è stato suggerito dalla forma della curva di riduzione di permeanza, che ricorda le isoterme di adsorbimento alla *Langmuir*.

Utilizzando questa relazione empirica per il fenomeno di inibizione da CO, per mezzo di un modello 1-D è stata simulata la purificazione di una corrente di *reforming* ed è stata valutata l'influenza della presenza di CO sulle prestazioni del permeatore.

Inoltre, per verificare la validità delle assunzioni fatte nella caratterizzazione sperimentale della membrana, in particolare l'assenza di polarizzazione per concentrazione, si è sviluppato un modello 2D per studiare i profili radiali di composizione nella miscela e l'effetto, su questi, delle principali variabili operative.

4.2. Modello empirico per l'effetto di inibizione del CO

4.2.1. Dominio di validità del modello

Analizzando i risultati sperimentali presentati nel capitolo precedente ed, in particolare, l'effetto di inibizione prodotto da composizioni crescenti di CO sulla permeazione di H₂ attraverso la membrana JM Sample 2 (60 µm di spessore, a 374°C), è possibile osservare che: per composizioni comprese nell'intervallo 0-30% la riduzione di permeanza misurata aumenta all'aumentare del tenore di CO nella miscela di alimentazione e tende ad un valore limite che ricorda una "saturazione" alla *Langmuir* (Figura 57).

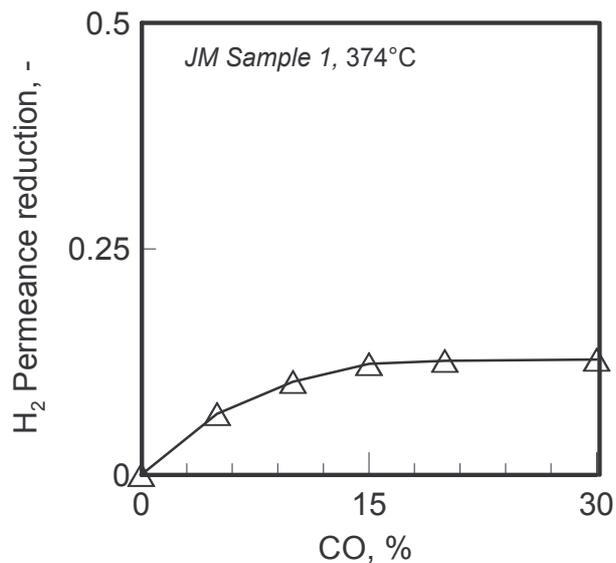


Figura 57 – Riduzione di permeanza per effetto dell'inibizione da CO a diverse composizioni (misure sperimentali).

In questa sezione si svilupperà un modello per rappresentare l'effetto di inibizione del CO sulla permeazione dell'H₂ attraverso membrane di Pd-Ag, limitato all'intervallo 0-30% di composizione di CO⁵⁴.

La causa dell'effetto di inibizione è l'adsorbimento del monossido di carbonio sulla superficie della membrana di Pd che ostacola quello dell'H₂. Poiché la forma della curva della riduzione di permeanza in funzione della composizione di CO è simile alle isoterme di adsorbimento alla *Langmuir* e, nell'intervallo considerato, prevede un limite di saturazione, la relazione matematica (Equazione 1) che descrive il fenomeno di inibizione da CO può essere semplicemente mutuato dalla equazione che esprime il grado di ricoprimento superficiale nell'adsorbimento alla *Langmuir*.

Il motivo per cui si è scelto di limitare la modellazione del fenomeno di inibizione all'intervallo 0-30% e che nelle applicazioni di interesse industriale per la purificazione di H₂, le composizioni di monossido di carbonio tipiche sono generalmente contenute in questo intervallo.

A titolo di esempio, le correnti di *reforming* di gas naturale, oltre a circa il 35-45% di H₂, possono contenere il 10-15% di CO (quando anziché operare l'*up-grading* del CO a 200-250°C si optasse per la purificazione diretta con membrane di Pd). Supponendo di riuscire a recuperare tutto l'H₂, nelle sezioni finali del purificatore si otterrebbe una composizione di CO quasi doppia rispetto a quella in ingresso (proprio il 30%).

⁵⁴ G. Barbieri, F. Scura, F. Lentini, G. De Luca, E. Drioli, *A novel model equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd-Ag membranes*, Sep. Pur. Tech., 2007, accepted.

4.2.2. Similitudine con le isoterme di adsorbimento alla Langmuir

Nella sezione precedente si è già detto che la curva di riduzione della permeanza in funzione della composizione di CO ricorda le isoterme di adsorbimento di *Langmuir* (queste ultime riportano la frazione di superficie ricopribile in funzione della pressione parziale della specie ricoprente). A bassi valori della pressione parziale della specie adsorbita la velocità di adsorbimento (variazione del grado di ricoprimento corrispondente ad un fissato incremento di pressione parziale) è più alta che agli alti valori, dove si raggiunge il valore limite corrispondente alla saturazione.

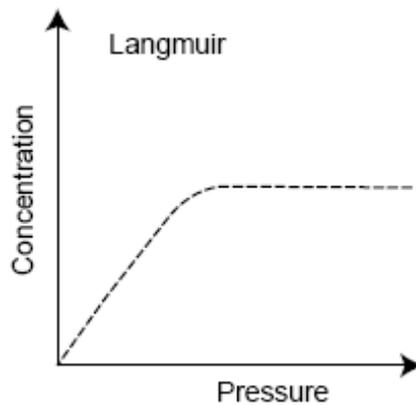


Figura 58 – Figura qualitativa di isoterma adsorbimelo di *Langmuir*⁵⁵

Allo stesso modo, la riduzione di permeanza osservata sulla membrana Johnson Matthey® a 374°C cresce con la composizione di CO per poi tendere ad un valore limite che si raggiunge quando il 15% o più di monossido di carbonio è presente nella miscela da purificare.

Assumendo che in presenza di miscele l'adsorbimento selettivo di una specie sia controllato dalla sua frazione molare e non già dalla pressione parziale (vedi Figura 60), il modello che viene proposto per descrivere l'effetto di inibizione del CO sulla permeazione dell'H₂, la *Permeance reduction*, prevede una proporzionalità diretta tra il ricoprimento superficiale (alla *Langmuir*) e la riduzione di permeanza (f , Equazione 1):

$$\text{permeance reduction} = f(X_{CO}) = \left(A \frac{k_{CO} X^{Feed}_{CO}}{1 + k_{CO} X^{Feed}_{CO}} \right) \quad \text{Equazione 1}$$

⁵⁵ M.H. Klopffer, b. Flaconnèche, *Transport Properties of Gases in Polymers : Bibliograohic review*, Oil & Gas Science and Technology, 56 (2001) 223-244.

Quando la miscela da purificare è costituita da H_2 puro ($X_{CO}=0$) la riduzione di permeanza è nulla; per valori alti (opposto estremo del dominio di validità) il grado ricoprimento rispetto al suo valore massimo ammissibile è unitario (la superficie non è ulteriormente ricopribile) e la riduzione di permeanza, A , è la massima possibile.

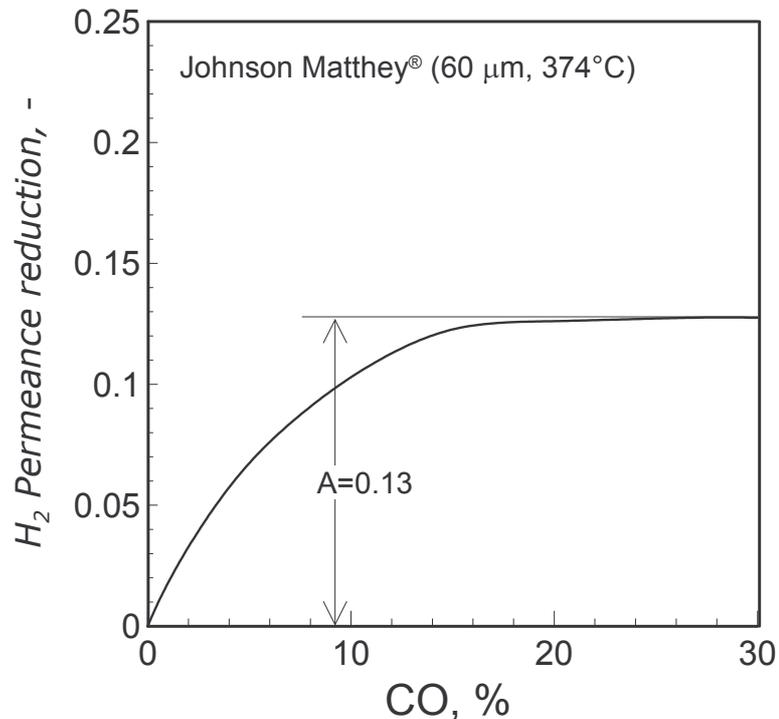


Figura 59 – Valutazione geometrica del parametro A , massima riduzione di permeanza dell' H_2 per la membrana Johnson Matthey® a $374^\circ C$.

Questo parametro, in virtù delle assunzioni che sono state fatte, è proprio la frazione di superficie di membrana ricoperta dal monossido di carbonio a saturazione; esso può essere valutato geometricamente per mezzo del valore di plateau della curva di *Permeance reduction* (Figura 59). Per la membrana Johnson Matthey® *JM Sample 2*, a $374^\circ C$, il parametro A è stato stimato valere circa 0.13.

4.2.3. Alcuni commenti

Dall'analisi dei dati sperimentali sulle misure di permeazione di idrogeno in presenza di miscele di $H_2:CO$ a diversa composizione, si è osservato che, indipendentemente dal valore della pressione di esercizio, la riduzione di permeanza rispetto all'alimentazione pura dipende soltanto dalla composizione della miscela (e non, evidentemente, dalla pressione parziale del CO , che cambia cambiando la pressione operativa del sistema).

Riportando il flusso permeante (misurato con la membrana *JM Sample 2* a 374°C) in un diagramma di *Sievert* per H₂ puro ed una miscela al 10% di CO si può osservare (**Figura 60**) come i punti relativi alle due diverse serie di prove si allineino su due diverse pendenze che sono proprio le permeanze corrispondenti ai diversi valori di CO nell'alimentazione (0 o 10%). Muovendosi lungo la retta relativa alla miscela, la permeanza (e la sua riduzione rispetto al valore massimo) è costante, anche se la pressione parziale di CO cambia (perché sta cambiando la pressione parziale di H₂, mentre la composizione della miscela nella fase di *Feed/Retentate* è costante). Per questo motivo, anziché la pressione parziale della specie adsorbente, nel modello compare la sua frazione molare, X_{CO}.

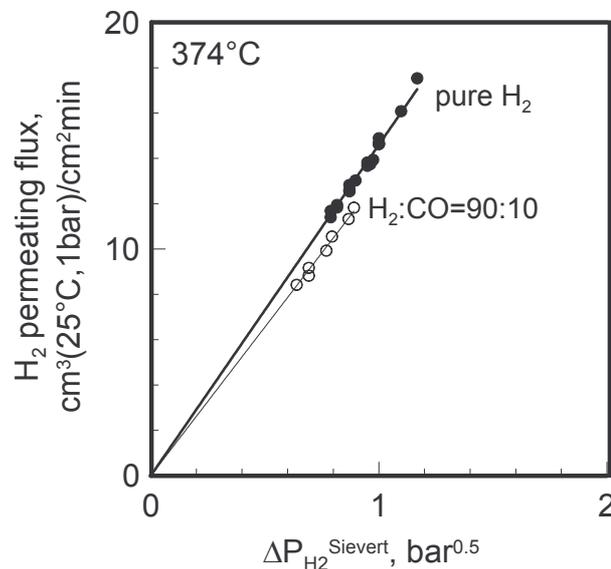


Figura 60– Flusso permeante di H₂ in funzione della forza spingente alla Sievert per H₂ puro e miscele al 10% di CO.

Definita in questo modo, la riduzione di permeanza dipende solo dalla frazione molare del CO e non dalla pressione (totale o della specie adsorbita). Il modello prevede una riduzione di permeanza (che abbiamo detto corrispondere ad un fissato grado di ricoprimento superficiale) anche per un sistema a pressione totale nulla per il quale, per definizione, non c'è adsorbimento. In realtà, in queste condizioni oltre alla pressione parziale del CO che tende a zero, anche la differenza di pressione parziale dell'H₂ (tra i due lati della membrana) tende a zero e, di conseguenza, la sua forza spingente si annulla e non si verifica permeazione di H₂. Poiché in queste condizioni non c'è flusso,

ed essendo la misura sperimentale della permeanza ottenuta indirettamente dalla misura diretta di un flusso e dalla corrispondente forza spingente, non è possibile confrontare l'effetto prodotto dall' H_2 puro e dalle miscele contenenti CO a pressione totale nulla. Del resto le informazioni ottenute derivano dall'osservazione delle misure effettuate ad alta pressione, per i quali sicuramente c'è adsorbimento e per i quali le osservazioni sperimentali validano la scelta del modello.

4.2.4. Stima dei parametri

Il modello introdotto contiene due parametri: la riduzione di permeanza a saturazione, A , e l'affinità alla "Langmuir", k_{CO} .

Del primo, che tiene conto della differenza di permeanza tra l'idrogeno puro e le miscele a saturazione (maggiore è il ricoprimento della superficie, maggiore è la riduzione della permeanza perché è ridotto il numero di siti della superficie della membrana disponibili all'adsorbimento dell' H_2 , primo step della permeazione attraverso il Pd) si è già parlato.

Il secondo, che è poi il vero parametro che tiene conto dell'adsorbimento alla "Langmuir", riferisce di come la curva è "distribuita" lungo l'ascissa (X_{CO}): per esempio, alti valori di k_{CO} indicano che basse percentuali di CO portano alla saturazione (in questo caso valore unitario della frazione $coverage/coverage_{MAX}$).

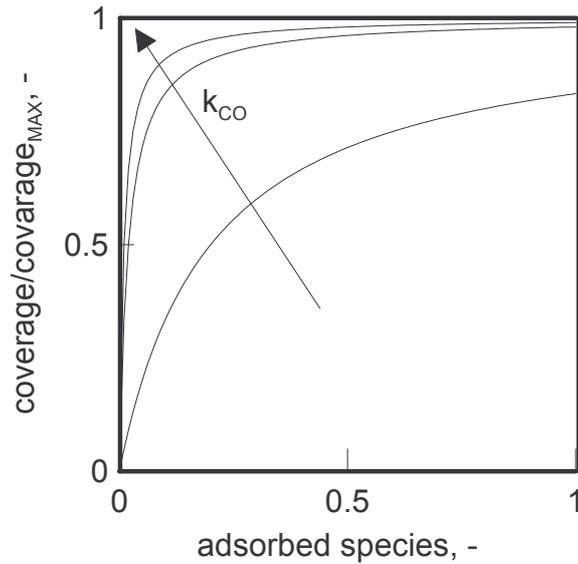


Figura 61 – Grado di ricoprimento superficiale (rispetto alla frazione massima prevista) in funzione della frazione molare della specie adsorbente, per diversi valori dell'affinità alla *Langmuir*, k_{CO} .

Per la determinazione statistica di questi parametri sono state impiegate due diverse regressioni dei dati sperimentali di permeanza ottenuti impiegando la membrana *JM Sample 2* a 374°C (ad 1, per determinare k_{CO} quando A è valutato geometricamente, o 2 parametri).

Tabella 20 – Parametri del modello di riduzione della permeanza e statistiche della regressione.

Tipo di regressione	1 parametro	2 parametri
A , -	0.1275 (valutato geometricamente)	0.161
k_{CO} , -	39.8	16.8
Residual sum of squares	1.6E-01	1.47E-04
Coefficient of determination, R-squared	0.947	0.988

Volendo impiegare per esempio il coefficiente di regressione come indice di affidabilità, allora la regressione a due parametri fornisce una stima migliore.

La riduzione di permeanza calcolata per mezzo del modello utilizzando i parametri ottenuti con entrambe le regressioni è riportata nella figura seguente:

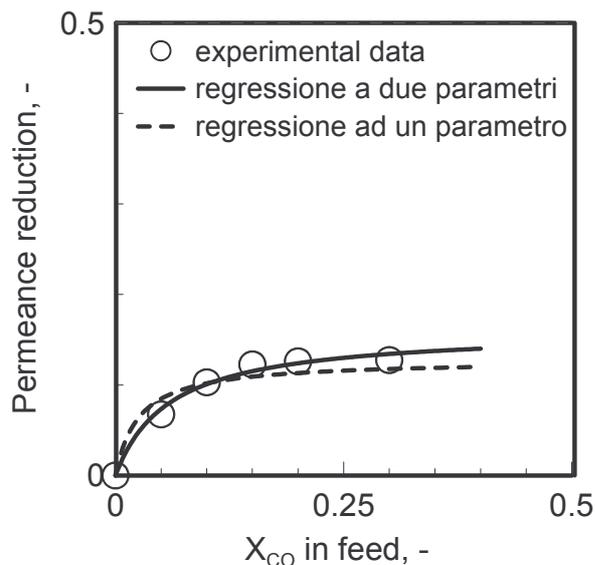


Figura 62 – Riduzione di permeanza ottenuta col modello di inibizione da CO impiegando due diverse coppie di parametri ottenuti dalla regressione dei dati sperimentali (simboli).

4.2.5. Dipendenza dalla temperatura

I parametri del modello di riduzione della permeanza in membrane di Pd dipendono, ovviamente, dalla temperatura. Nel capitolo relativo alle misure sperimentali si è osservato che all'aumentare della temperatura diminuisce l'effetto di inibizione, per scomparire del tutto a circa 450°C ; pertanto, il parametro A tende ad annullarsi a questa temperatura. Per quanto riguarda k_{CO} , poiché le basse temperature favoriscono l'adsorbimento ed alti valori di questo parametro indicano che un alto grado di ricoprimento si è ottenuto, si può dire che anche l'affinità alla Langmuir diminuisce con la temperatura.

Tuttavia, lo studio dell'effetto della temperatura sulla riduzione della permeanza è stato fatto per la membrana *JM Sample 2* ad una sola composizione di CO (10%) e non è, pertanto, possibile fare una stima dei parametri a temperature diversa da 374°C .

4.2.6. Abbinamento della legge di Sievert col modello alla "Langmuir".

A questo punto si dispone di un modello che, per la temperatura di 374°C , permette di valutare di quanto si riduca la permeanza dell' H_2 attraverso una membrana di Pd-Ag in presenza di monossido di carbonio. Poiché, inoltre, si è osservato che anche in presenza di un robusto effetto di inibizione (a saturazione) il flusso permeante di H_2 è descritto bene dalla legge di Sievert, il passo successivo da fare è quello di unire questa al

modello alla *Langmuir*, per ottenere una relazione che esprima il flusso di H₂ in presenza dell'effetto di inibizione:

$$J_{H_2}^{Permeating} = \left[Permeance|_{Pure} \left(1 - A \frac{k_{CO} X^{Feed}_{CO}}{1 + k_{CO} X^{Feed}_{CO}} \right) \right] \left(P^{Feed} X_{H_2}^{Feed} - P^{Permeate} X_{H_2}^{Permeate} \right)$$

Equazione 2

Il termine in parentesi quadre al secondo membro dell'Equazione 2 rappresenta la “permeanza ridotta”, funzione della composizione di CO.

Questa relazione consente di valutare il flusso permeante in funzione della forza spingente alla permeazione (dipendenza dalla frazione molare dell'H₂) ed in funzione dell'effetto di inibizione (dipendenza dalla frazione molare di CO). La dipendenza dalla temperatura è legata alla permeanza e, per quanto si è detto nella sezione precedente, indirettamente anche ai parametri k_{CO} ed A.

Quando non è presente CO, ma un altro gas non inibitorio nella miscela da purificare, la “permeazione ridotta” coincide con la permeanza dell'H₂ puro, e non c'è effetto di inibizione alla permeazione, ma solo diluizione. Infatti, osservando la **Figura 63**, aggiungendo un gas inerte ad una corrente di H₂ puro (punto A sulla retta *Sievert H₂ permeance*), il flusso permeante di H₂ si riduce perché è minore la sua forza spingente, ma il punto caratteristico della miscela rimane sulla stessa retta, perché non c'è riduzione della permeanza (punto B). Se all'H₂ si aggiunge una specie inibitoria della permeazione, come il CO, il flusso permeante si riduce invece in misura maggiore perché oltre alla forza spingente si riduce anche la permeanza dell'H₂ ed il punto caratteristico della miscela con inibitore si sposta su di una retta con minor pendenza (punto C).

Per alti valori della composizione di CO (quando la frazione $\frac{k_{CO} X^{Feed}_{CO}}{1 + k_{CO} X^{Feed}_{CO}}$ tende a 1),

la permeanza è minima (ed è massimo l'effetto di inibizione).

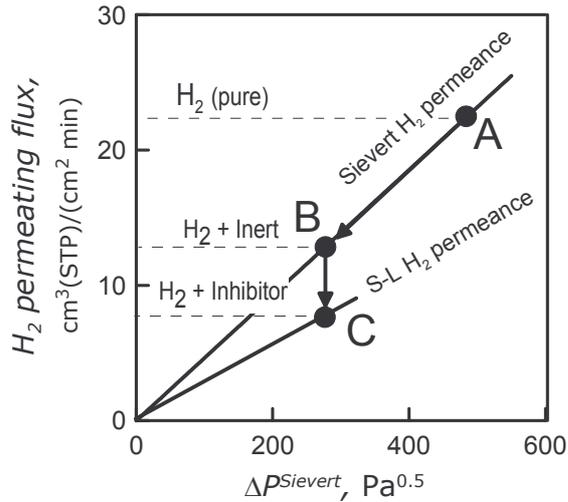


Figura 63 – Grafico qualitativo sugli effetti provocati da specie inerti (diluenti come l' N_2) o attive (diluenti ed inibitrici, come il CO sul flusso permeante di H_2 [54, G. Barbieri *et al.*].

Impiegando l'espressione contenuta nelle parentesi quadre al secondo membro della Equazione 2, in cui sono sostituiti i valori della permeanza per l' H_2 puro misurata a $374^\circ C$ con la membrana *JM Sample 2* ($14.7 \text{ cm}^3(25^\circ C, 1 \text{ bar})/\text{cm}^2 \text{ min bar}^{0.5}$), e i valori stimati con la regressione a due parametri per A (0.161) e k_{CO} (16.8), è stato possibile calcolare la permeanza dell' H_2 in funzione della pressione parziale di CO a due diversi valori fissati della pressione parziale di H_2 (2 e 4 bar).

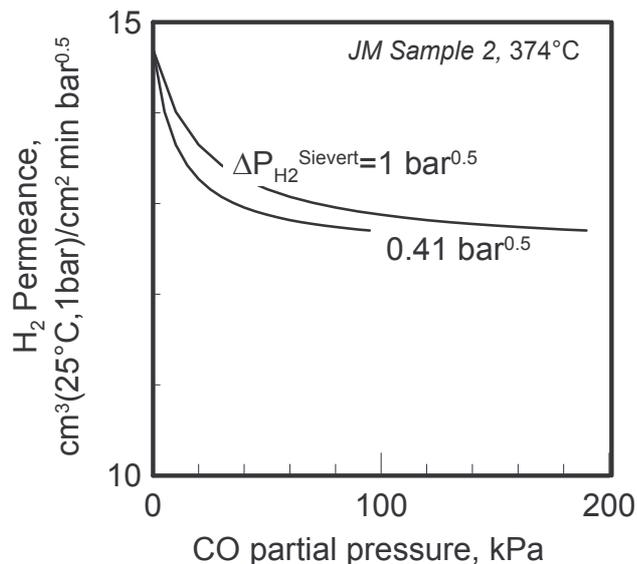


Figura 64 – Permeanza di H_2 per la membrana *JM Sample 2* in funzione della pressione parziale del monossido di carbonio per due diversi valori della pressione parziale di H_2 .

Dalla **Figura 64** è possibile osservare come, per entrambe le curve, la permeanza diminuisca all'aumentare della pressione parziale di CO e tenda progressivamente ad un valore inferiore limite (legato alla saturazione della superficie ad opera del CO adsorbito). Per una pressione parziale di CO nulla anche l'adsorbimento del CO sulla superficie della membrana è nullo e la permeanza è massima. Tuttavia, è importante notare come a parità di pressione parziale di CO il valore di permeanza è minore (ovvero la riduzione di permeanza è maggiore) per la curva relativa ad una più bassa pressione parziale di H₂, perché maggiore è la frazione molare di CO; questo risultato è in linea con quanto osservato sperimentalmente.

4.3. Modelli matematici per permeatore a tubo-e-mantello (tubo-in-tubo)

4.3.1. Modello 1-D

Lo scopo ultimo della modellizzazione dell'effetto di inibizione da CO è quello di avere uno strumento per la simulazione del processo di permeazione dell'H₂ in presenza di CO e per la valutazione di quanto questa incida sulle prestazioni del permeatore a membrana. Infatti, l'effetto di inibizione da CO, producendo un "profilo" di permeanza all'interno delle unità di separazione, porta ad un decadimento delle prestazioni della membrana.

In letteratura non sono molti gli esempi proposti di modelli dell'effetto di inibizione prodotto dal CO sulla permeazione dell'H₂ attraverso membrana a base di Pd. Tra questi, Hara *et al.*⁵⁶ hanno sviluppato un semplice modello empirico per tener conto dell'inibizione da CO nella simulazione di reattori a membrana per la decomposizione del metanolo. Questo modello, che prevede inibizione per temperature inferiori ai 280°C, è caratterizzato da una riduzione lineare della permeanza in funzione della pressione parziale di CO nella miscela reagente.

Wang *et al.*⁵⁷, studiando l'effetto della temperatura di ossidazione nella preparazione delle membrane sulla resistenza all'avvelenamento da CO, hanno proposto un modello teorico che correla la riduzione di permeanza al grado di ricoprimento della superficie di membrana per mezzo di una isoterma di Langmuir; tuttavia questo modello non prevede un valore massimo di riduzione di permeanza (per grado di ricoprimento unitario, sembrerebbe che la permeanza sia nulla), ma soprattutto non è chiaro il legame tra grado di ricoprimento e quantità di CO nella miscela da purificare.

Una cosa simile è stata proposta da Harold *et al.*³ che hanno accoppiato un modello teorico, non suffragato da osservazioni sperimentali, di l'adsorbimento alla Langmuir del CO sulla superficie di Pd in un reattore a membrana per lo steam reforming del metanolo.

⁵⁶ S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, *Decline in hydrogen permeation due to concentration polarization and CO hindrance in a palladium membrane reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 4913-4918

⁵⁷ D. Wang, T.B. Flanagan, K.L. Shanahan, *Permeation of hydrogen through pre-oxidized Pd membranes in the presence and absence of CO*, Journal of Alloys and Compounds, 372 (2004), 158-164.

Una corretta progettazione di apparecchiature di purificazione a membrana di Pd è possibile, tenendo in conto della “ridotta permeanza” dell’H₂ che ha come immediata conseguenza un aumento dell’ area di membrana necessaria a realizzare la separazione (recupero) richiesta.

La progettazione di una unità di purificazione a tubi-e-mantello, operante in assenza di *sweep gas* è, per i casi più semplici, un bilancio di materia per l’H₂ all’interno di una membrana tubolare (la geometria più consigliata per apparecchiature che devono raggiungere alte superfici di scambio in volumi di impianto contenuti) o nello shell quando la miscela è alimentata dall’esterno ed il permeato è raccolto all’interno dei tubi. Infatti, se si trascura il contributo dei profili di velocità della miscela di alimentazione all’interno della membrana tubolare, dell’effetto di polarizzazione per concentrazione a ridosso della membrana (CPC, si veda appresso), del contributo della dispersione assiale e della diffusione in genere, si può ritenere la concentrazione di H₂ costante lungo la sezione generica e dipendente solo dalla posizione assiale.

Data una geometria, spessore, diametro e lunghezza della membrana tubolare e fissate le condizioni operative (temperatura e pressioni di feed e permeato, composizione della miscela da purificare), la portata da inviare in un singolo tubo si ottiene, con la procedura *trial and error* descritta nel capitolo 2.

Nei casi in cui si volesse operare con l’ausilio di uno *sweep gas* (generalmente un gas inerte, N₂), in equi o contro-corrente, al bilancio di materia per la fase *feed*, occorre abbinare un bilancio per la fase *permeato*, perché cambia continuamente la sua composizione per effetto della progressiva permeazione di H₂ ed occorre tenerne conto nella valutazione della forza spingente. Per la procedura di risoluzione, in caso di flusso in contro-corrente, occorre usare un metodo di *shooting*.

Nella equazioni seguenti il parametro *a* rappresenta l’area specifica di membrana per unità di lunghezza del modulo [m²/m];

bilancio di materia per la fase feed (forma differenziale)

$$\frac{dQ_{H_2}^{Feed}}{dz} = -a \cdot \left[Permeance \Big|_{Pure} \left(1 - A \frac{k_{CO} X^{Feed}_{CO}}{1 + k_{CO} X^{Feed}_{CO}} \right) \right] \cdot \Delta P_{H_2}^{Sievert} \quad \text{Equazione 3}$$

bilancio di materia per la fase permeato (forma integrale)

$$Q_{H_2}^{Permeate}(z) = a \cdot Permeance \Big|_{Pure} \cdot \int_0^z \left(1 - A \frac{k_{CO} X^{Feed}_{CO}}{1 + k_{CO} X^{Feed}_{CO}} \right) \Delta P_{H_2}^{Sievert}(z) \cdot dz \quad \text{Equazione 4}$$

4.3.2. *Effetto di inibizione da CO nella purificazione di correnti di reforming: qualche risultato*

A questo punto, disponendo dello strumento matematico, è possibile fare delle simulazioni della purificazione di una corrente di reforming con membrane a base di Pd. Considerando la miscela con la composizione di cui alla seguente Tabella 21 ed una membrana tubolare con la stessa geometria della membrana Johnson Matthey® impiegata nelle prove sperimentali (OD^{Membrane}=1.6 mm, thickness=60 µm), operando con le condizioni operative riassunte nella Tabella 22 ed usando, per il modello di inibizione da CO, sia le stime della regressione a due parametri (A=0.161, k_{CO} =16.8) che quelli della regressione per il solo parametro k_{CO} (A=0.1275, stimato geometricamente, e k_{CO} =39.8), si sono comparati i risultati della simulazione col caso in cui non si considera l'effetto del monossido di carbonio (A=0).

Tabella 21 – Composizione della corrente di *reforming* da purificare.

<i>Species</i>	%
H ₂	50
N ₂	40
CO	10

Tabella 22 – Condizioni operative

Temperature, °C	374
P ^{Feed} , bar	5; 7.5; 10
P ^{Permeate} , bar	1
Q ^{Feed} , cm ³ (25°C, 1 bar)/cm ² min	101.9
Permeance _{Pure} , cm ³ (25°C, 1 bar)/cm ² min bar ^{0.5}	14.67

La figura seguente riporta i profili di frazione molare di H₂ che si realizzano in una membrana tubolare di lunghezza 82 mm (in pratica, la membrana Johnson Matthey® utilizzata nelle prove sperimentali) per 10 bar di pressione di alimentazione. I due

diversi set di parametri (regressione ad 1 o 2 parametri) non producono differenze apprezzabili tra di loro (le linee tratteggiate a queste condizioni operative sono praticamente coincidenti); mentre è evidente lo scarto di queste rispetto al profilo di idrogeno che si realizza in assenza di effetto di inibizione: la più alta permeanza comporta, in questo secondo caso, un più alto flusso permeante medio ed una maggiore caduta del profilo di H_2 .

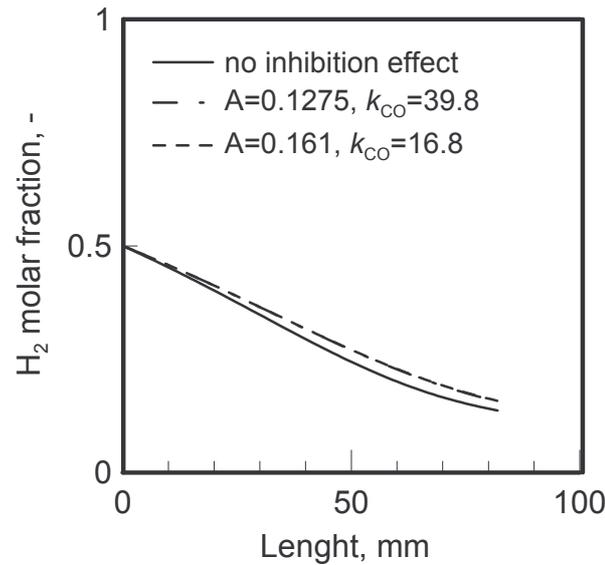


Figura 65 – Frazione molare dell' H_2 nella fase di Feed- Retentate in funzione della posizione assiale nella membrana assiale, quando si considera (linee tratteggiate) o si trascura (linea continua) l'effetto del CO.

Lo stesso trend della **Figura 65** si osserva per i profili di forza spingente (**Figura 66**); è interessante notare che all'uscita della membrana tubolare ($z=82$ mm) esiste ancora una discreta *driving force* (circa il 20% ed il 13% di quella in ingresso rispettivamente considerando o trascurando l'effetto del CO).

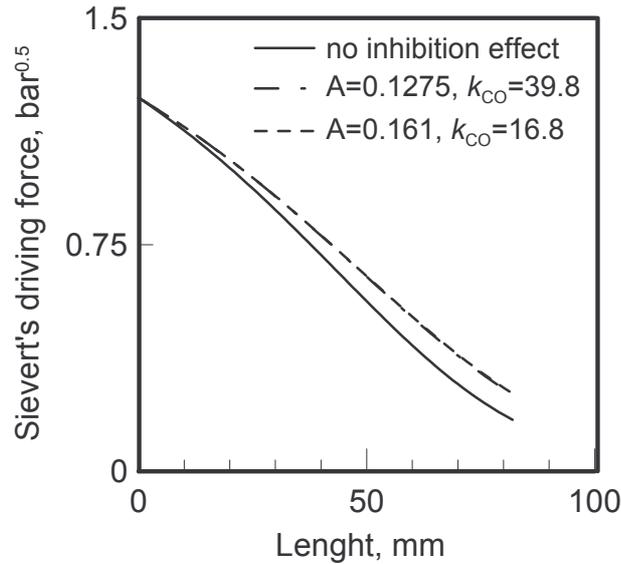


Figura 66 – Driving force alla Sievert lungo l’asse della membrana, quando si trascura (linea continua) o si considera (linee tratteggiate) l’effetto di inibizione.

Per mezzo della simulazione è possibile anche ricavare i profili della permeanza dell’ H_2 che si realizzano lungo l’asse della membrana. Nella **Figura 67** sono riportate le permeanze (normalizzate rispetto al valore della permeanza in presenza di H_2 puro) che si realizzano lungo la membrana. Poiché la presenza di CO nella miscela da purificare produce un effetto immediato (la riduzione di permeanza, dipendente dalla composizione di CO, si verifica già all’imbocco della membrana), le linee tratteggiate partono con un gap di circa il 10% rispetto al caso in cui si trascura l’inibizione, per poi ridursi progressivamente lungo l’asse della membrana. C’è da osservare che la riduzione prodotta usando i valori della regressione a due parametri è lievemente maggiore all’altra.

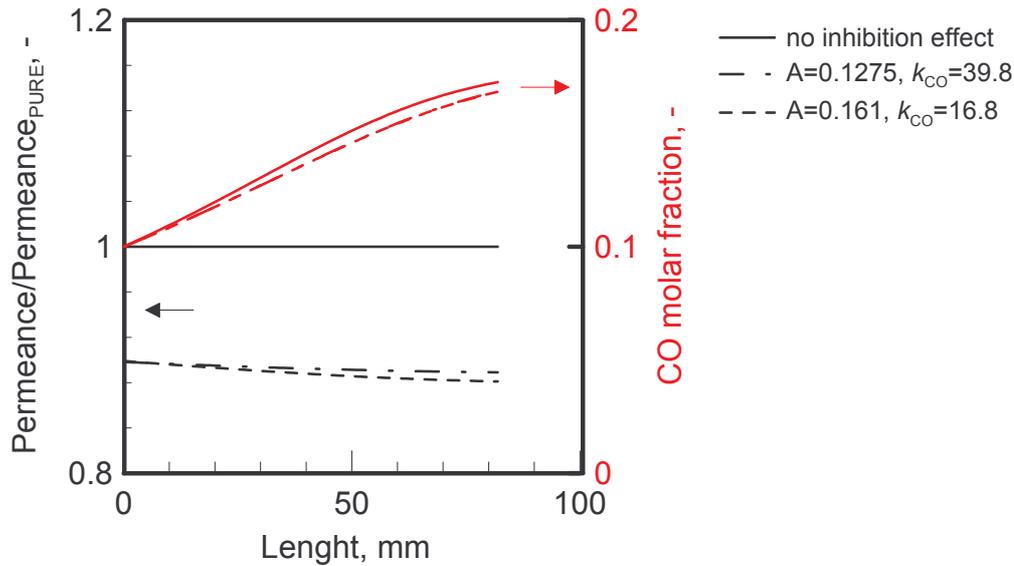


Figura 67 – Andamento delle permeanza di H₂ in funzione della lunghezza della membrana, nel caso in cui si considera (linee tratteggiate) o si trascura (linea continua) l’effetto di inibizione.

Dalle due figure precedenti si può trarre la conclusione che la presenza dell’effetto di inibizione porti, generalmente, ad una minore permeazione ed ad una minore caduta del profilo dell’H₂ e ciò comporta che la forza spingente si mantenga mediamente più alta (**Figura 66**). L’aumento della concentrazione di CO lungo l’asse della membrana porta ad una diminuzione della permeanza (**Figura 67**). Combinando le due cose è possibile (a seconda del set di condizioni operative scelte) ottenere situazioni come quelle mostrate in **Figura 68**, che riporta una intersezione tra i profili di flusso permeante nella membrana: quando la simulazione tiene conto dell’effetto di inibizione il flusso è minore all’imbocco (dove prevale la più bassa permeanza) e maggiore all’uscita (dove prevale la più alta forza spingente).

Comunque, globalmente, l’effetto del CO comporta un peggioramento delle prestazioni della membrana, come è possibile vedere dalla **Figura 69** che riporta i profili di recupero di H₂ per i due casi. Nel caso specifico, il non considerare l’effetto di inibizione comporta un sovrastima del recupero ottenibile di circa il 5%.

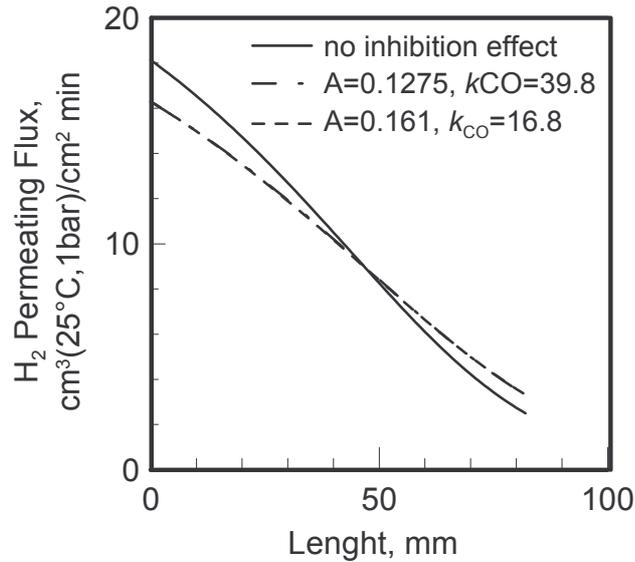


Figura 68 – Confronto del flusso permeante di H_2 in funzione della lunghezza della membrana tubolare, per diversi valori del parametro A (riduzione di permeanza a saturazione da CO).

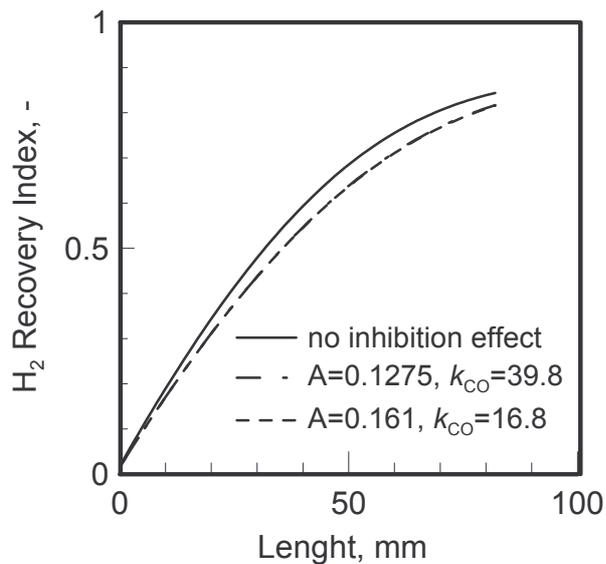


Figura 69 – Indice di recupero dell' H_2 quando si trascura (linea continua) o si considera (linee tratteggiate) l'effetto di inibizione.

Nella **Figura 70** sono riportate le lunghezze di membrana necessaria in funzione degli indici di recupero da realizzare, per diverse pressioni operative del lato di alimentazione, al solito nel caso in cui si consideri o si trascuri l'effetto di inibizione. La lunghezza della membrana tubolare aumenta in modo più che lineare con l'indice di recupero richiesto per tutte le pressioni di esercizio e per entrambe le curve (queste curve hanno ognuna un asintoto verticale in corrispondenza dell'indice di recupero teorico massimo

si veda il capitolo 5); ovviamente, a parità di H₂ recuperato, il non considerare l'effetto di inibizione porta a sottodimensionare l'area di membrana necessaria al recupero di H₂. In particolare per 10 bar di pressione di alimentazione e 52 mm di lunghezza il non considerare la riduzione di permeanza nelle equazioni di progetto porta ad un errore del 5% nella valutazione dell'indice di recupero (65 anziché 70%, frecce di **Figura 70**). La diminuzione della pressione del lato di alimentazione comporta uno spostamento verso l'alto (diminuisce la forza spingente media) per entrambe le curve.

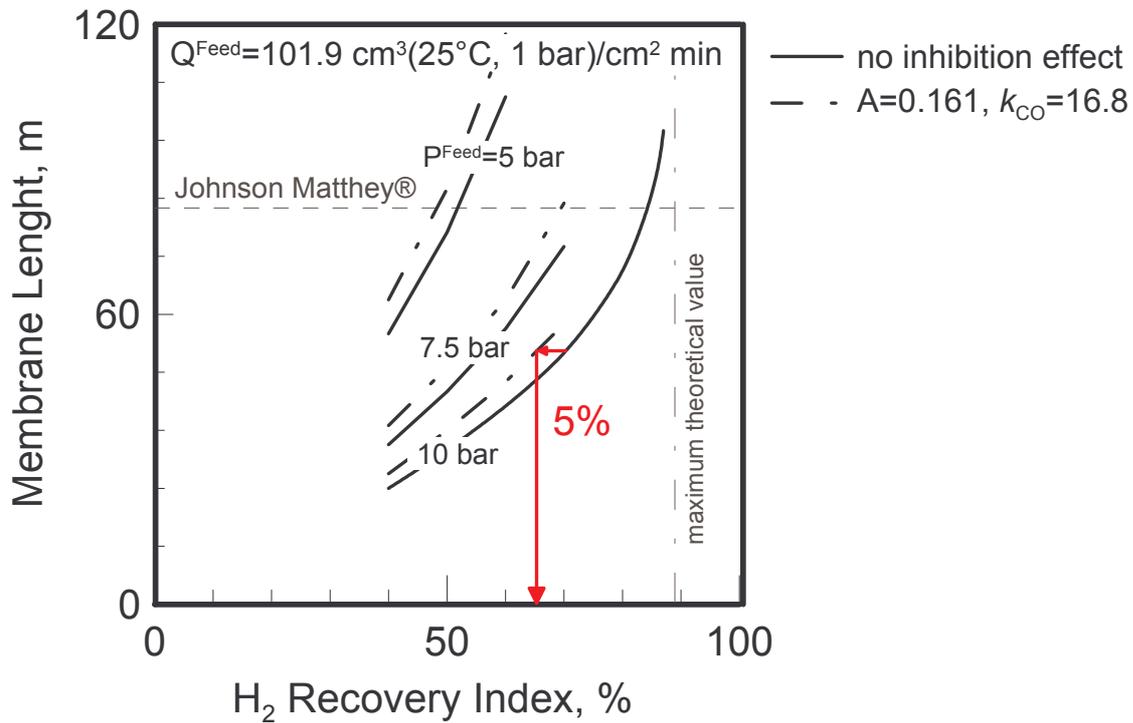


Figura 70 – Effetto di inibizione del CO sull'area di membrana necessaria in funzione del recupero di H₂ desiderato.

4.3.3. Il Fenomeno della polarizzazione per concentrazione

Nella sezione precedente si è visto come l'uso del modello per l'inibizione da CO (Equazione 1) nelle equazioni di progetto di un permeatore a tubo e mantello consenta di tener in conto macroscopicamente di un fenomeno che avviene a livello di superficie di membrana e coinvolge la composizione locale della miscela da purificare.

Un altro fenomeno che inficia le prestazioni della membrana e che occorrerebbe tenere in debito conto nella fase di progettazione del permeatore è la polarizzazione per concentrazione.

Con essa si intenda l'effetto negativo prodotto sulla forza spingente (e quindi sulla permeazione) dall'accumulo delle specie non permeanti in prossimità della superficie di membrana. Questo fenomeno, comune a tutti i processi a membrana e particolarmente presente nel trattamento di acque o liquidi in genere, si manifesta in minor misura anche nelle separazioni gassose.

Infatti, una permeazione molto veloce (alte forze spingenti e permeanze, alti stage-cut) può essere, a volte, poco compensata dalla miscelazione radiale della fase gassosa.

In generale, oltre a temperatura e pressioni (variabili da cui più fortemente dipende la permeazione dell'H₂) anche il campo di moto influenza la polarizzazione per concentrazione.

4.3.4. Modello 2-D

Per poter valutare la polarizzazione per concentrazione occorre rimuovere l'ipotesi di assenza di profili radiali per le variabili di stato nella sezione del permeatore a tubo-e-mantello. Infatti, sviluppando il modello 1D per descrivere la permeazione dell'H₂ in membrane tubolari si è assunto moto turbolento e flusso a pistone all'interno di queste. In realtà, il regime di moto che si realizza nelle condizioni operative investigate (che sono quelle utilizzate nelle applicazioni sperimentali) è ampiamente laminare ed il profilo di velocità nella sezione è ben lungi dall'essere costante.

Considerando la membrana Jonhson Matthey® alla temperatura di 374°C e 5.5 bar, usando 100 cm³(25°C, 1 bar)/min di una miscela con la composizione di **Tabella 21**, il numero di *Reynolds* del sistema è circa 4!

Per tutto quanto detto, rimuovendo l'ipotesi di flusso a pistone, per simulare la purificazione isoterma di correnti di *reforming* in membrane di Pd, oltre ai bilanci di materia bisogna risolvere anche il bilancio di quantità di moto per il sistema considerato; queste equazioni devono essere risolte contemporaneamente (equazioni concatenate).

Sviluppando un modello bidimensionale per il permeatore a tubo-e-mantello è stato possibile valutare l'effetto del profilo di velocità sulle prestazioni della membrana nonché la presenza della polarizzazione per concentrazione nell'intervallo di condizioni operative investigate dall'indagine sperimentale.

Le principali ipotesi/condizioni di lavoro in cui viene sviluppato il modello 2D sono:

- Sistema in stato stazionario
- Permeazione dell' H_2 regolata dalle legge di *Sievert*
- Assenza di *sweep gas* e pressione del permeato pari ad 1 bar.
- Inibizione da CO tenuta in conto da modello empirico alla *Langmuir*
- Sistema isoterma

Assegnate le condizioni operative (temperatura e pressione di alimentazione, composizione della corrente da trattare) e le caratteristiche della membrana tubolare (lunghezza, diametro, spessore) lo stato del sistema è univocamente determinato quando si conosce il valore delle seguenti variabili:

1. velocità della miscela, \mathbf{v} (è un vettore)
2. pressione, P
3. composizione, X_i con $i=1, \dots, N^{Species}$

Le $N^{Species}+2$ equazioni che costituiscono il modello sono:

1. bilancio di quantità di moto in un sistema a densità variabile (è una equazione vettoriale)
2. equazione di continuità
3. $N^{Species}$ bilanci di materia (diffusione alla Maxwell-Stefan e convezione)

4.3.4.1. Uso di COMSOL® per risolvere le equazioni del modello

La simulazione della permeazione dell'H₂ in un sistema in cui non si trascurano i fenomeni radiali è stata ottenuta per mezzo del software COMSOL® *Multiphysics* 3.2 che impiega un metodo agli elementi finiti per risolvere il sistema di equazioni concatenate che costituiscono il modello.

Utilizzando i moduli predefiniti per lo studio del moto in sistemi a densità variabile (*non isothermal flow*) e la diffusione multi-componente (*Maxwell-Stefan diffusion and convection*) è stato possibile ottenere il valore delle variabili di stato in ogni punto del sistema.

Poiché le equazioni di bilancio di quantità di moto e materia e l'equazione di continuità sono già implementate nel software non vengono qui riportate.

La procedura completa di risoluzione delle equazioni del modello si può riassumere nelle seguenti operazioni:

1. selezione dei moduli (dichiarazione delle variabili) e della geometria;
2. settaggi per sottodomini e contorni (dichiarazioni dei parametri fisici delle specie coinvolte, di costanti e relazioni di funzionalità tra le variabili del sistema; scelta delle condizioni al contorno per le diverse equazioni);
3. scelta dei parametri di risoluzione (griglia di risoluzione, metodo di risoluzione, parametri di tolleranza, etc.);
4. risoluzione e *postprocessing* dei risultati (visualizzazione dei risultati).

Per avere un riscontro immediato dell'entità della polarizzazione per concentrazione nel modulo impiegato nel *testing* della membrana Johnson Matthey® si è scelto di simulare la permeazione della miscela di **Tabella 21** alimentata dal lato mantello del permeatore (stessa configurazione adottata nell'impianto sperimentale). Sfruttando la simmetria cilindrica del modulo a membrana la geometria studiata si riduce alla sezione ottenuta dall'intersezione tra *Annulus* (lo spazio tra mantello e tubo) ed un piano passante per l'asse del sistema stesso (a simmetria cilindrica, vedi **Figura 71**).

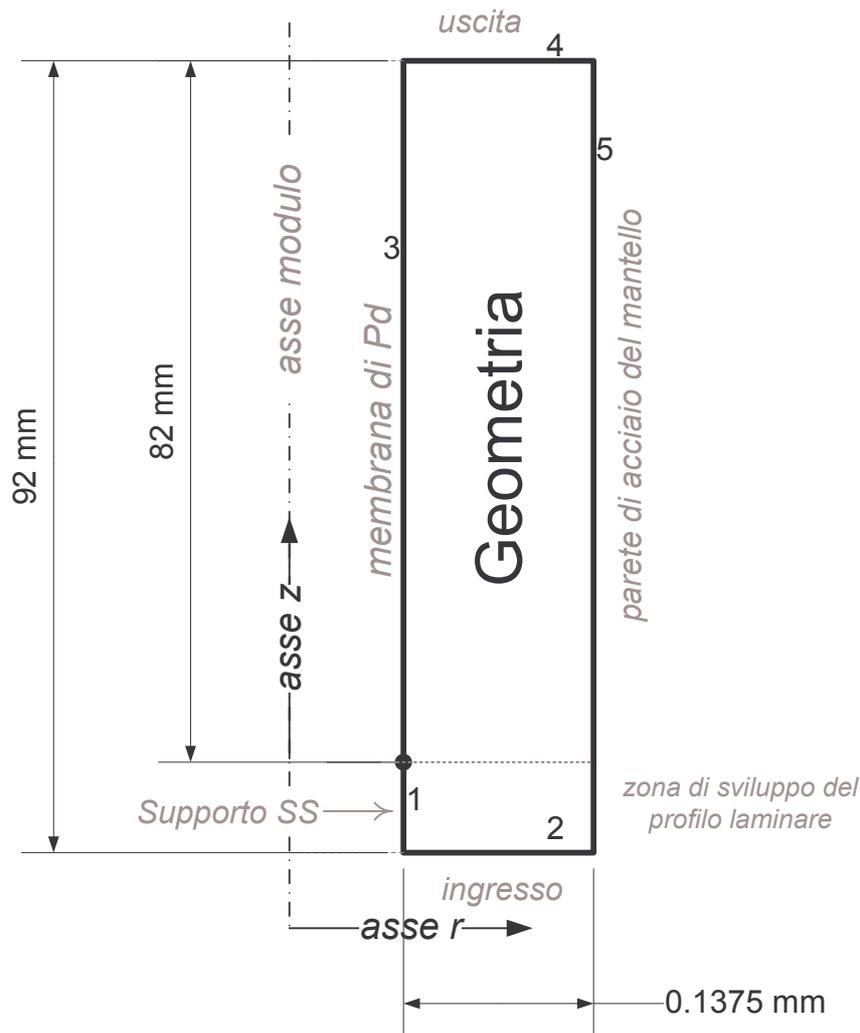


Figura 71 – Geometria impiegata per la simulazione con COMSOL® della permeazione in moduli a membrana di Pd (per facilitarne la visualizzazione, nella figura non sono rispettate le proporzioni tra le parti).

Sono state impiegate relazioni di letteratura⁵⁸ per esprimere la diffusività del componente i-esimo in miscela, la diffusività binaria, D_{AB} , e la viscosità in miscela.

Nel bilancio di quantità di moto e di massa, si sono assunte le seguenti condizioni al contorno:

Tabella 23 – Condizioni al contorno per i bilanci di quantità di moto e materia.

contorno	Bilancio di quantità di moto	Bilancio di massa	
		H ₂	N ₂
1	No slip	Insulation/symmetry	Insulation/symmetry
2	Inflow/velocity ($v=Q^{Feed}/S^{Cross}$, $u=0$)	Mass fraction	Mass fraction

⁵⁸ 18.4-25 pag. 585, 16.3-1 pag. 514, 1.4-19 ed 1.4-20 pag. 2 R.B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot, *Fenomeni di Trasporto*, Casa Editrice Ambrosiana 1979 – Milano.

3	Outflow/velocity ($v=0$; $u=radial\ convective\ flux/density$)	Flux (<i>PermeatingFlux</i>)	Insulation symmetry
4	Normal flow/pressure ($P=P_0$)	Convective flux	Convective flux
5	No slip	Insulation/symmetry	Insulation/symmetry

Per la risoluzione delle equazioni, il dominio è stato discretizzato in 793 elementi (*Mesh*).

4.3.4.2. Problemi nella risoluzione del bilancio di quantità di moto 2-D

Purtroppo, la risoluzione dell'equazione bidimensionale di bilancio di quantità di moto (concatenata al bilancio di massa) ha presentato problemi di convergenza e di stabilità.

Occorre qui dire che, anche se l'oggetto della simulazione è la permeazione in stazionario, per questioni di praticità si è adottata una soluzione *Time-dependent* delle equazioni del sistema. Tuttavia, si tratta di un transitorio esclusivamente "numerico" che non ha nessun riscontro con la dinamica effettiva di questi sistemi perché ottenuto assumendo istantaneo l'effetto di inibizione e non considerando le equazioni di diffusione degli atomi di idrogeno nel bulk metallico.

In particolare, i problemi di convergenza si manifestano per la componente radiale della velocità (u) che, tra l'altro, essendo almeno tre ordini di grandezza inferiore alla sua componente assiale (v)⁵⁹, diventa comparabile al rumore (disturbo) della soluzione generale (che dipende dal ridotto numero di *mesh* del dominio).

Questi problemi sono stati superati assumendo una ipotesi esemplificativa: l'assenza di componente radiale della velocità per il sistema ($u=0$), suggerita proprio dalla differenza, in termini di ordini di grandezza delle variabili, con l'altra componente⁶⁰.

Per una portata di 100 cm³(25°C, 1 bar)/min della miscela di cui in **Tabella 21** ed una pressione di alimentazione di 7 bar, impiegando nel modello di inibizione i risultati della regressione a 2 parametri, si sono ottenuti per la componente assiale della velocità v i seguenti profili radiale e assiale:

⁵⁹ T.P. Tiemersma, C.S. Patil, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, *Modelling of packed bed membrane reactors for autothermal production of ultrapure hydrogen*, Chemical Engineering Science 61 (2006) 1602 – 1616

⁶⁰ N. Itoh, W.C. Xu, K. Haraya, *Radial mixing of Hydrogen in a Packed-Bed type of Palladium Membrane Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 197-202

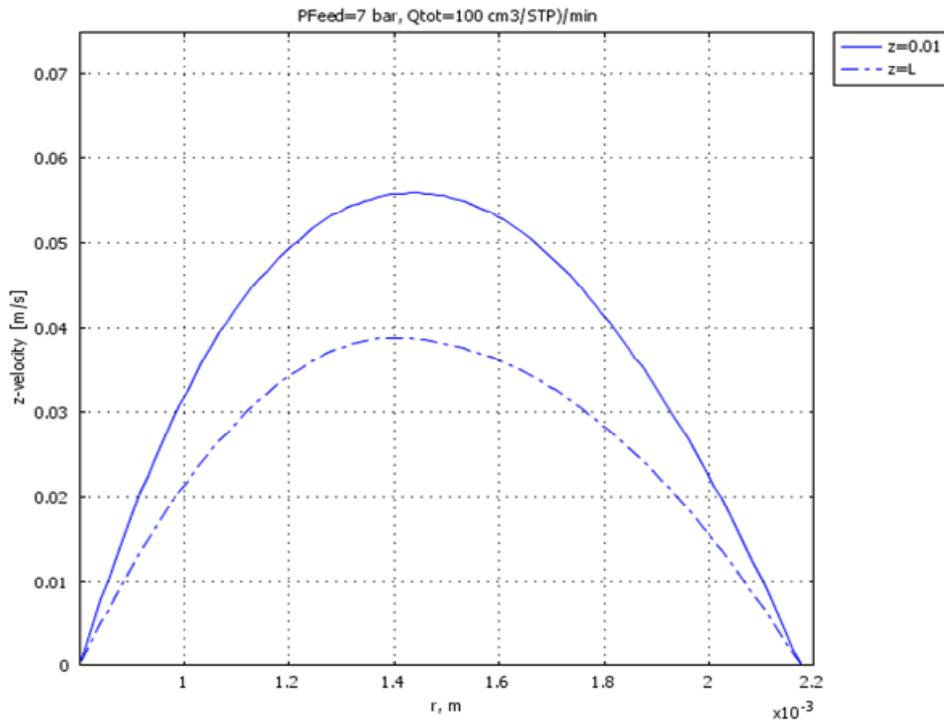


Figura 72 – Profili radiale della velocità assiale nell'*Anulus* del permeatore a tubo-e-mantello per due diverse sezioni (imbocco e sbocco della membrana).

Poiché si tratta di moto in una sezione anulare, il profilo parabolico è asimmetrico, tendendo verso l'asse di simmetria⁶¹, mentre il valore del massimo diminuisce, passando da $z=0.01$ m a $z=L$, per effetto della permeazione selettiva dell' H_2 .

⁶¹ 2.4-5 pag. 48 - R.B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot, *Fenomeni di Trasporto*, Casa Editrice Ambrosiana 1979 – Milano.

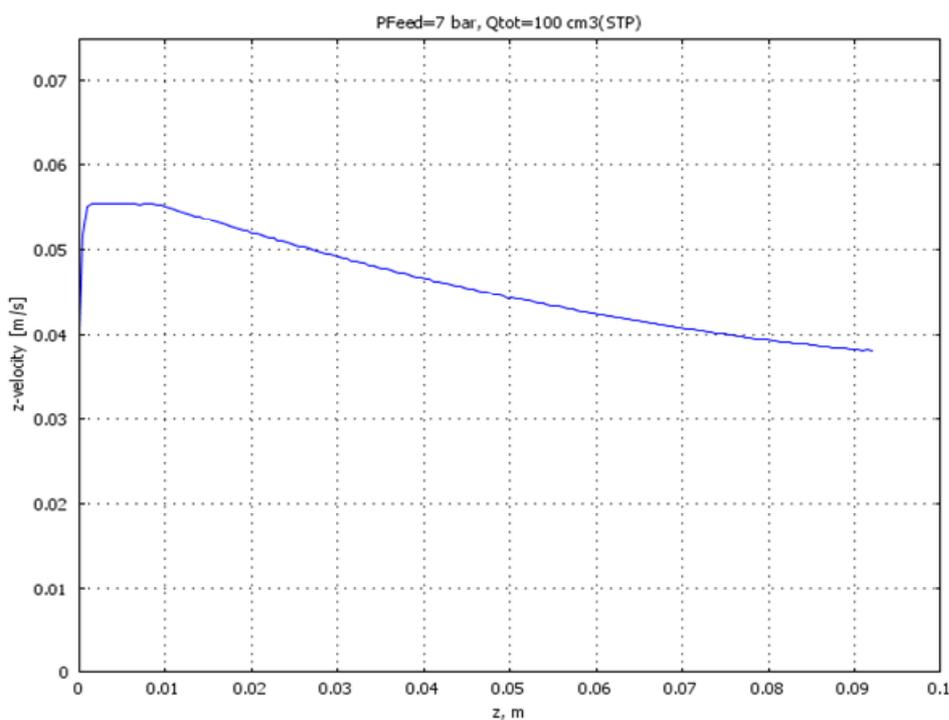


Figura 73 – Profilo della velocità assiale in corrispondenza della coordinata di massimo

L'aumento della velocità assiale nella primissima parte del modulo è dovuta allo sviluppo del profilo laminare, mentre a $z=0.01$ (che impropriamente definiamo imbocco membrana), la velocità inizia a diminuire per effetto della permeazione di H_2 . In questa zona la curva ha una concavità rivolta verso l'alto perché la forza spingente alla permeazione si riduce progressivamente e si riduce quindi anche il gradiente di velocità. Tuttavia, se si utilizzasse questo modello per simulare, ad esempio, la permeazione alimentando una corrente di H_2 puro ci si accorgerebbe che il profilo di **Figura 73** non è corretto. Infatti, in **Figura 74**, che riporta il profilo di quantità di moto abbinato alla **Figura 73**, si vede che la riduzione della velocità è completamente compensato dall'aumento della densità della miscela; cioè, la variazione di velocità osservata è dovuta solo alla variazione della densità (aumenta il peso molecolare medio della miscela per effetto della permeazione selettiva dell' H_2) e non alla diminuzione della portata totale dovuta alla permeazione (la quantità di moto rimane costante, **Figura 74**, perché si è scelto di trascurare la componente radiale del vettore velocità).

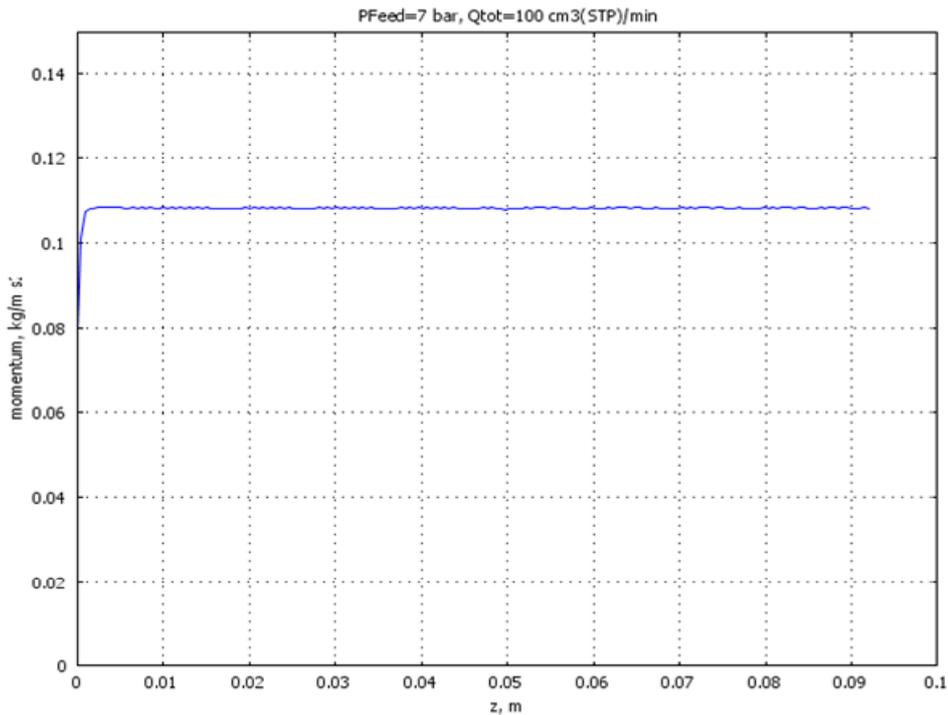


Figura 74 – Profilo della quantità di moto in corrispondenza della coordinata di massimo

Per ovviare a questo inconveniente, occorre far in modo che il profilo di velocità prodotto dalla simulazione venga corretto in misura da tener conto della quantità di idrogeno effettivamente permeato attraverso la membrana. Per far questo, nella sezione dedicata all'impostazione delle variabili (*setting*) dei sottodomini, all'espressione della densità da usare per il calcolo della velocità si aggiunge un fattore di correzione (Equazione 5) che tiene conto della variazione di portata totale per mezzo della dipendenza dalla composizione puntuale della miscela (X_{H_2}).

$$\text{fattore di correzione} = \frac{Q_{Tot}^{Feed}}{Q_{Tot}^{Feed} - Q_{H_2}^{Feed}} (1 - X_{H_2}) \quad \text{Equazione 5}$$

Nel caso di simulazione di permeazione con correnti pure di H₂, il fattore di correzione deve essere calcolato valutando, sezione per sezione, lo stage-cut della membrana fino a quel punto.

La figura che segue riporta i profili di velocità assiale prima e dopo l'aggiunta del fattore di correzione alla espressione della velocità, nel caso in cui la pressione di alimentazione è 5 bar (tutti gli altri parametri invariati rispetto alla simulazione

precedente). Trascurare l'errore dovuto all'errata soluzione del bilancio di quantità di moto comporterebbe un errore di circa il 50% sulla riduzione relativa della velocità.

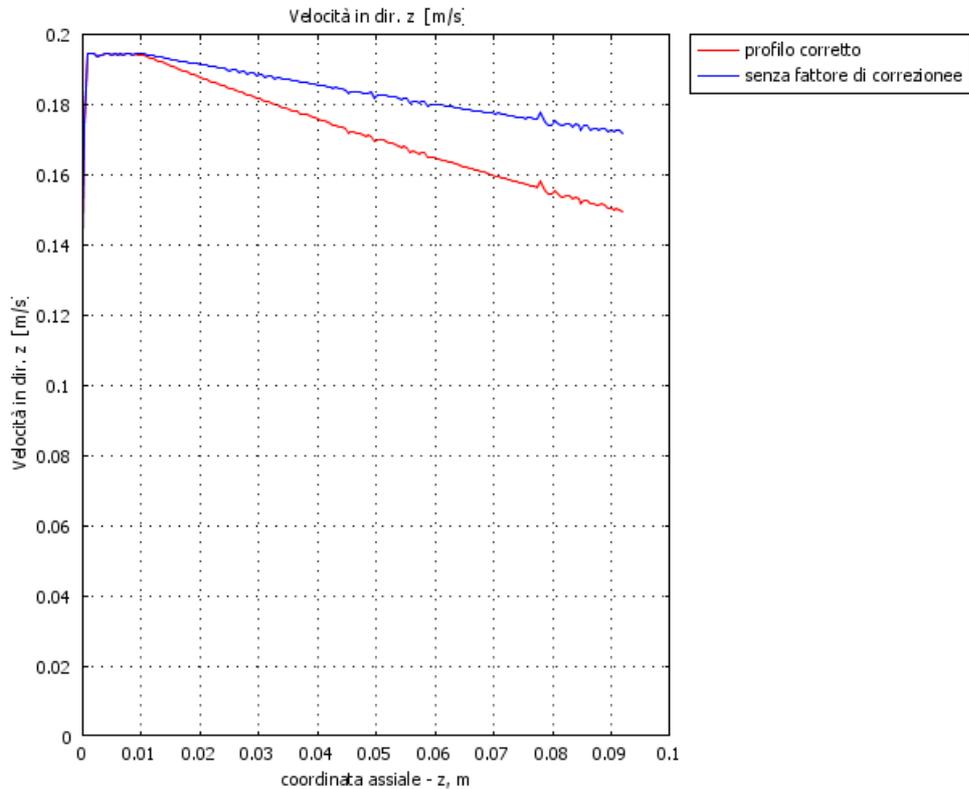


Figura 75 – Confronto tra i profili di velocità assiale lungo l'asse del modulo a membrana con e senza il fattore di correzione del bilancio di quantità di moto.

In **Figura 76** sono riportati i profili normalizzati di quantità di moto e densità lungo l'asse z. La normalizzazione è stata effettuata rispetto ai valori delle variabili in corrispondenza dell'imbocco della membrana.

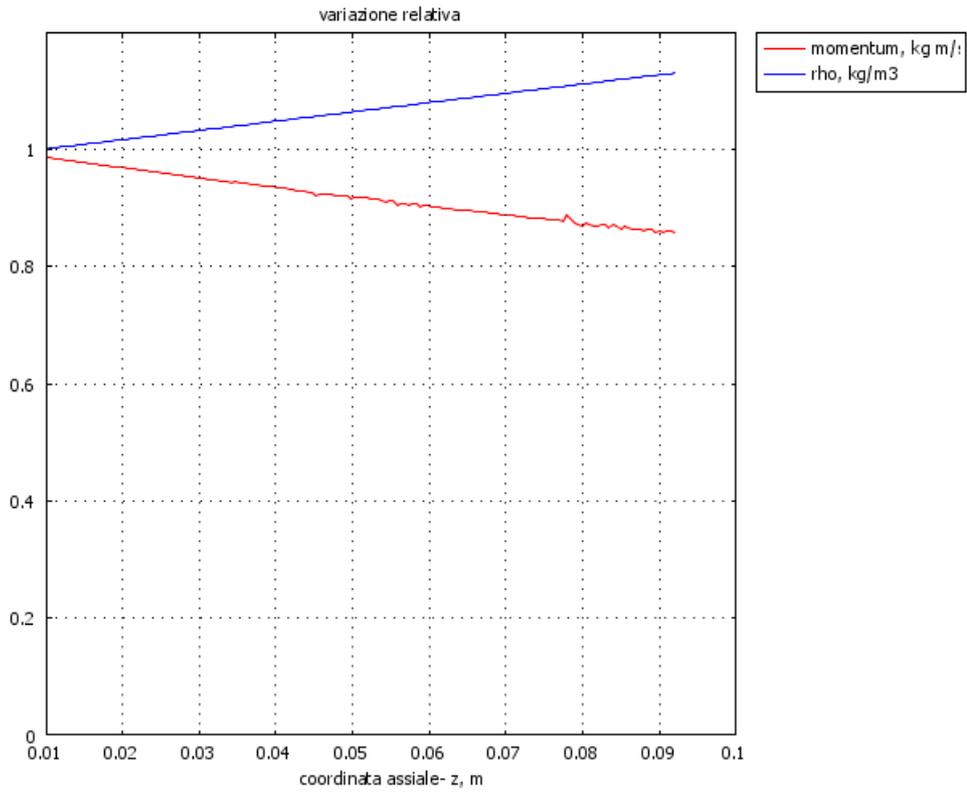


Figura 76 – Variazioni relative lungo l’asse del modulo a membrana per quantità di moto (linea rossa) e densità della miscela (linea blu).

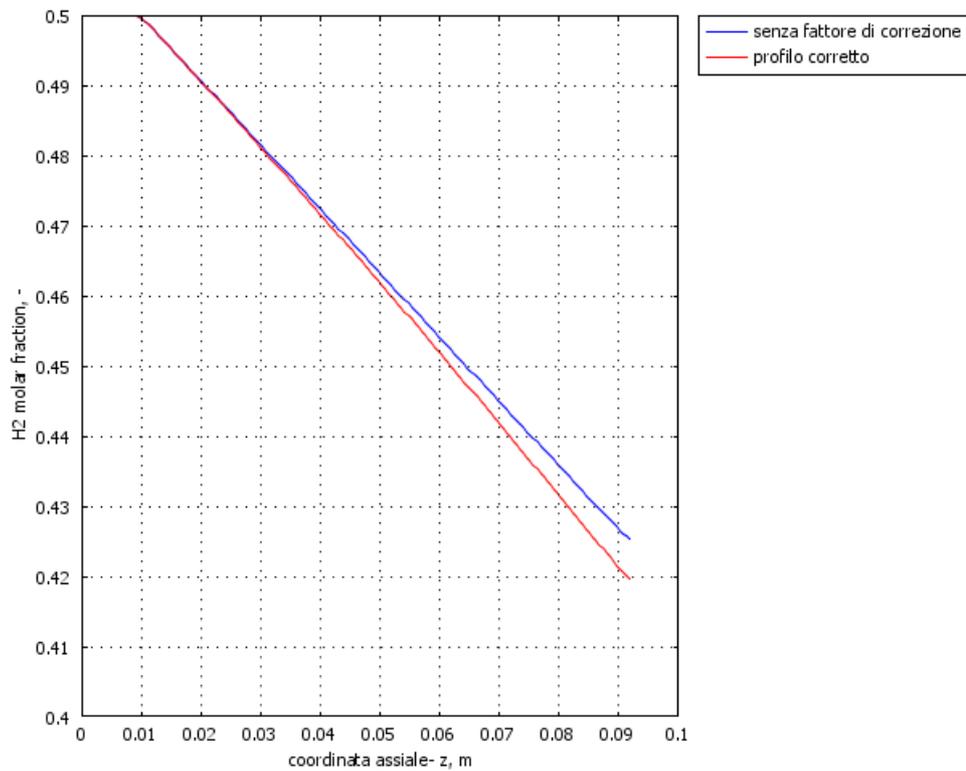


Figura 77 – Profilo di frazione molare di H₂ lungo l'asse del modulo a membrana nel caso di 5.5 bar di pressione di alimentazione e 100 cm³(25°C, 1 bar)/min di portata al 50% di H₂.

L'effetto prodotto dal fattore di correzione sul bilancio di quantità di moto si ripercuote anche sul bilancio di materia. Infatti, poiché si riduce la velocità della corrente, cioè aumenta il suo tempo di permanenza a contatto con la superficie di membrana, aumenta lo stage-cut della membrana e si riduce la composizione di H₂ nella fase feed rispetto al caso precedente. In **Figura 77** sono riportati i profili di frazione molare di H₂ relativo alle simulazioni ottenute con (linea rossa) e senza (linea blu) il fattore di correzione (Equazione 5).

4.3.4.3. Simulazione di purificazione di correnti di reforming col modello 2-D

A questo punto si dispone di uno strumento efficiente (il modello matematico sviluppato in COMSOL®) che consente di simulare la purificazione di correnti di *reforming* in moduli a membrana a base di Pd, valutando anche il contributo delle resistenze al trasporto diffusivo dell'H₂ (polarizzazione per concentrazione), oltre all'effetto di inibizione di CO.

La tabella seguente riassume le condizioni operative di pressione e portata impiegate nelle simulazioni; il grassetto indica i valori relativi alla simulazione di “riferimento”, quella cioè rispetto alla quale si analizzerà l'effetto della variazione, uno per volta, dei parametri principali.

Tabella 24 - Riepilogo condizioni operative impiegate nella simulazione.

P ^{feed} , bar	5, 7 e 9
Q ^{feed} , cm ³ (25°C, 1 bar)/min	80; 100 ; 200; 300; 400
Parametri modello inibizione	1. No effetto di inibizione 2. A=0.1275, k _{CO} =39.6 3. A=0.161; k_{CO}=16.8
Temperatura ⁶² , °C	374
Composizione	vedi Tabella 21

In **Figura 78** è riportato il valore della velocità della miscela all'interno del modulo a membrana calcolato sulla geometria di **Figura 71**. La velocità è massima nella zona centrale ed è nulla a contatto con i bordi di membrana (a sinistra) e mantello (a destra); inoltre, diminuisce muovendo verso il bordo superiore del dominio (uscita del modulo), per effetto della permeazione dell'H₂.

⁶² Per quanto riguarda la temperatura, si ribadisce il fatto che, disponendo per la membrana *Johnson Matthey*® solo della curva *Permeance* vs *X_{CO}* a 374°C, si effettua la simulazione a questa temperatura; che, comunque, è abbastanza rappresentativa del campo di operatività delle membrane commerciali di Pd per la purificazione di correnti di *reforming*.

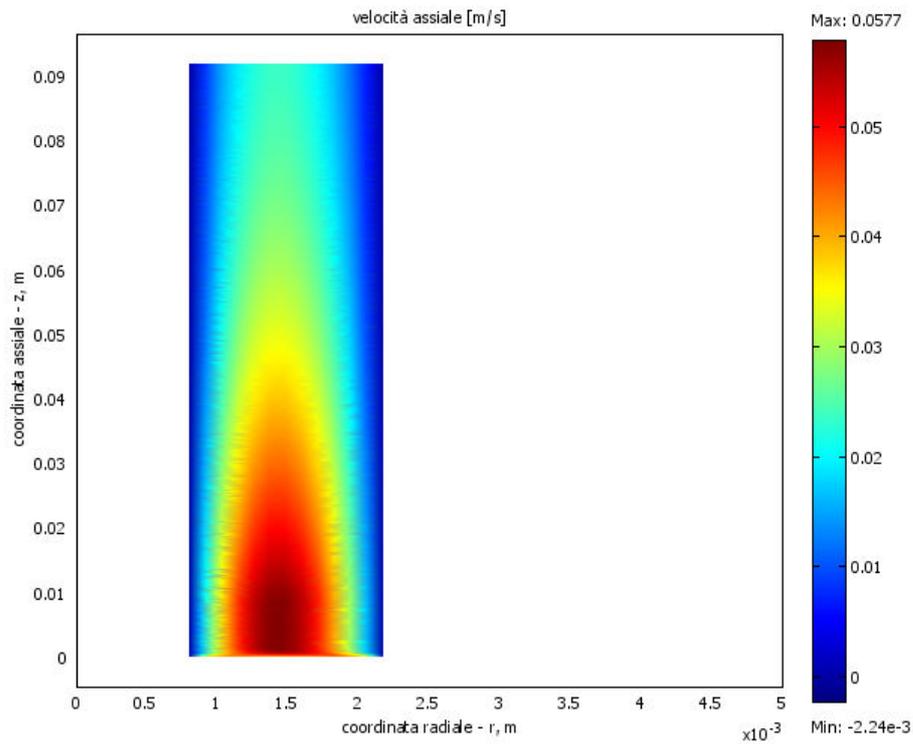


Figura 78 – Grafico della velocità assiale della miscela nel piano studiato.

Questo è evidenziato meglio per mezzo delle figure seguenti, ottenute estraendo dalla precedente i profili radiale e assiale della componente v del vettore velocità. In particolare i profili radiali (**Figura 79**) sono quelli relativi alle sezioni di imbocco membrana ($z=0.01$ m) ed uscita del modulo ($z=0.092$ m). Le due curve hanno, ovviamente, la stessa forma (l'eccentricità dipende solo dal rapporto dei raggi di membrana e mantello), ma “ampiezza” diversa. Come testimonia la **Figura 80**, che ne riporta il profilo assiale in corrispondenza della coordinata di massimo, la velocità assiale in uscita è più che dimezzata rispetto a quella all'imbocco della membrana. La diminuzione è dovuta alla progressiva riduzione di portata causata permeazione dell' H_2 .

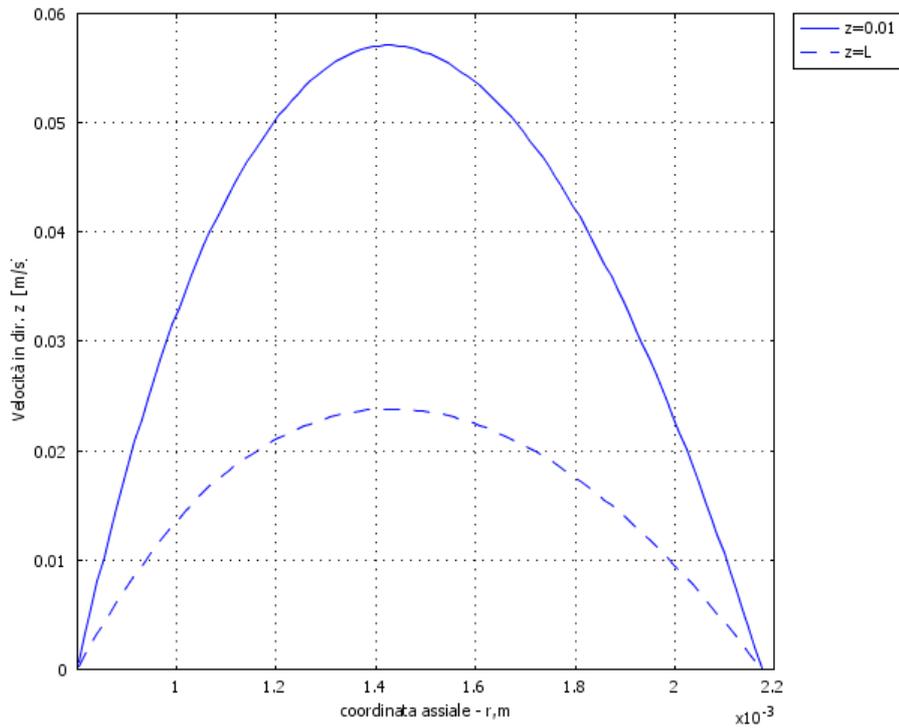


Figura 79 – Profilo radiale della velocità assiale valutato in due posizioni diverse (imbocco e sbocco della membrana).

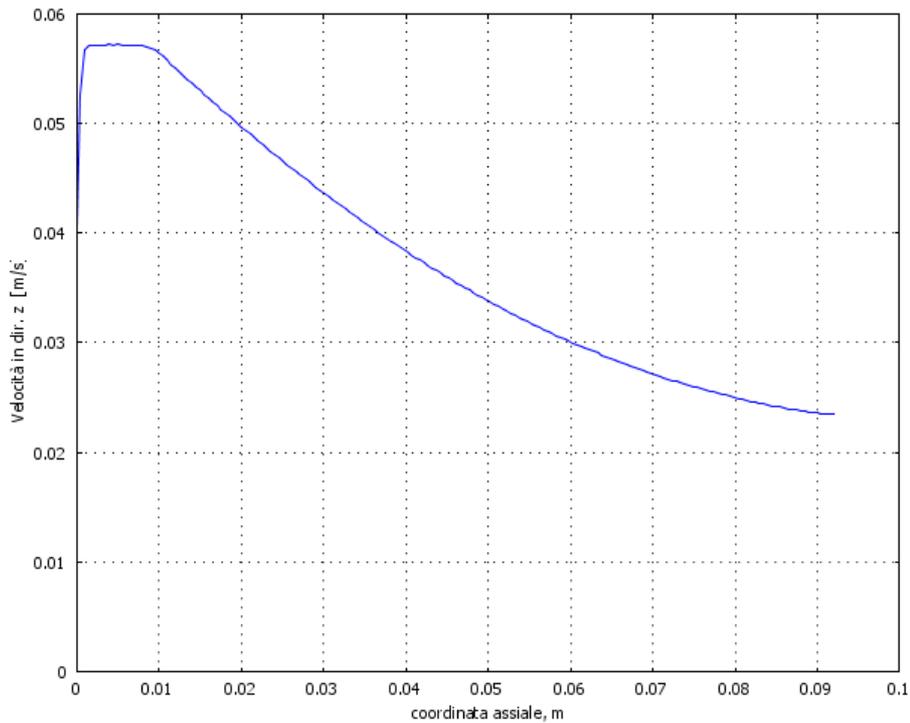


Figura 80 – Profilo dei valori massimi della velocità assiale in funzione della lunghezza del modulo a

membrana.

La densità della corrente aumenta con la permeazione; infatti la miscela diventa progressivamente più ricca di componenti pesanti (N_2 e CO), come mostra l'aumento di peso molecolare medio all'uscita del modulo (**Figura 81**).

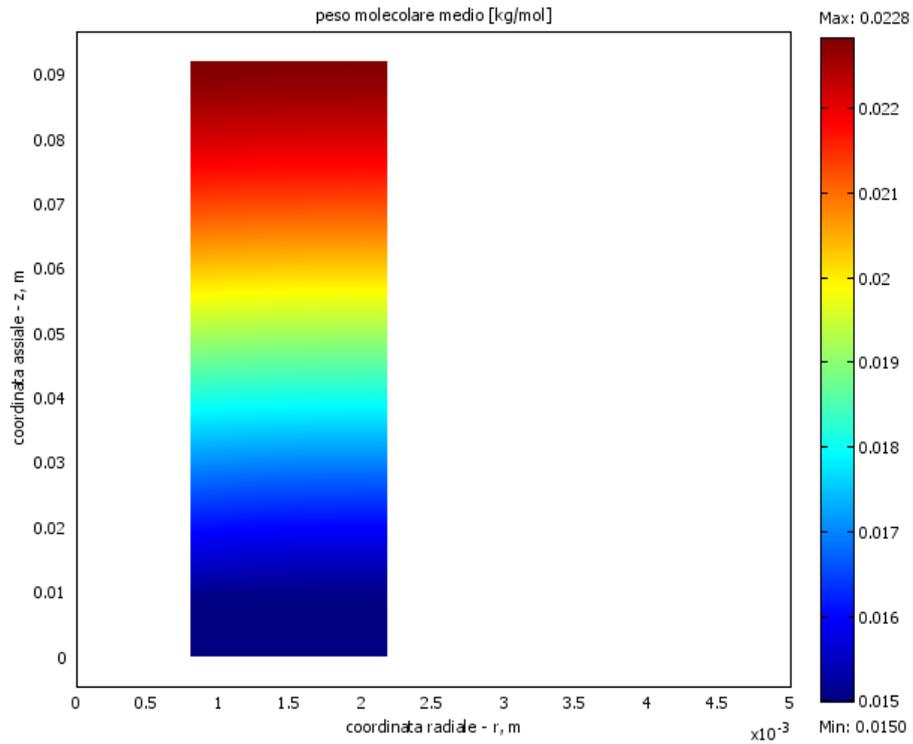


Figura 81 – Mappa del peso molecolare medio nel dominio studiato.

Passando al bilancio di massa, la figura successiva riporta la mappa della frazione molare di H_2 all'interno del modulo a membrana; da questa figura si vede come la frazione molare diminuisca lungo la direzione assiale, mentre non vi sono variazioni sostanziali della frazione molare di H_2 in direzione radiale e pertanto non vi è, praticamente, polarizzazione per concentrazione.

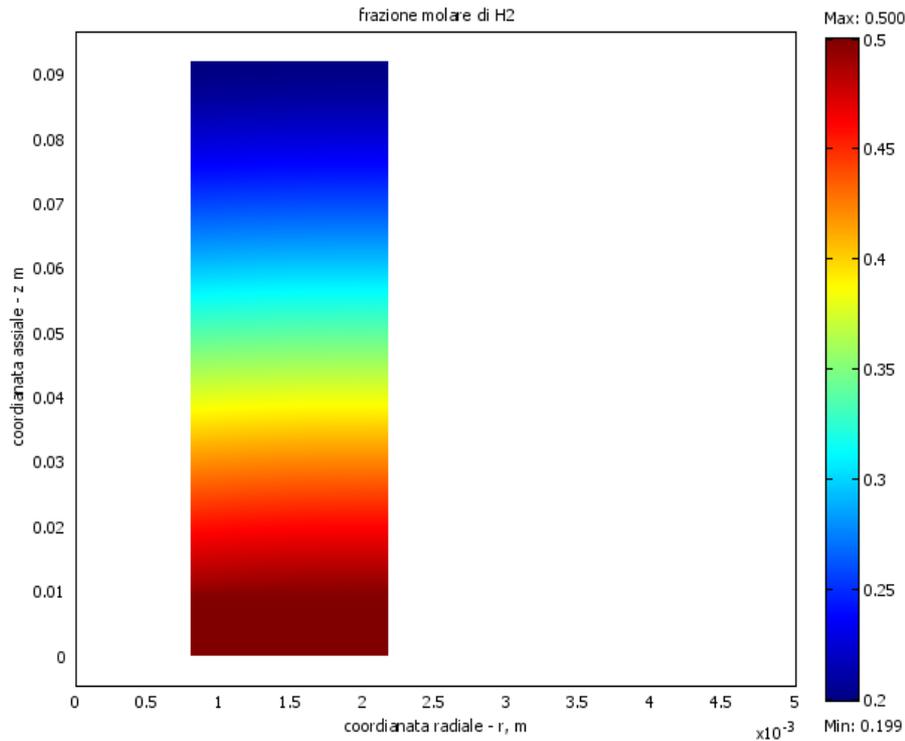


Figura 82 – Frazione molare dell' H_2 nel modulo a membrana.

La **Figura 83** riporta il profilo della frazione molare di H_2 lungo la superficie della membrana. Esso diminuisce in maniera quasi lineare tra le sezioni di inizio e fine membrana. Tuttavia, ingrandendo il dettaglio (cerchiato) relativo alla sezione di passaggio da supporto a membrana, si vede che la caduta del profilo, anche se in modo blando, inizia prima di questa sezione (**Figura 84**). Ciò è dovuto al trasporto diffusivo che in queste condizioni operative, anche se trascurabile ai fini pratici, non è completamente assente.

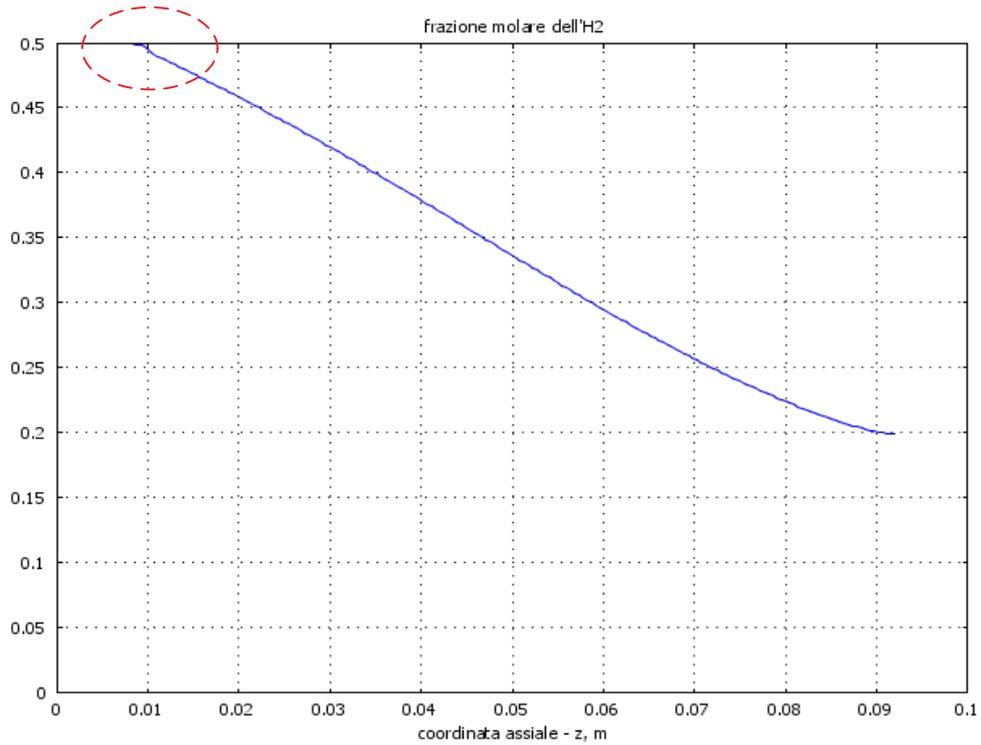


Figura 83 – Profilo assiale della frazione molare di H_2 in corrispondenza della membrana di Pd.

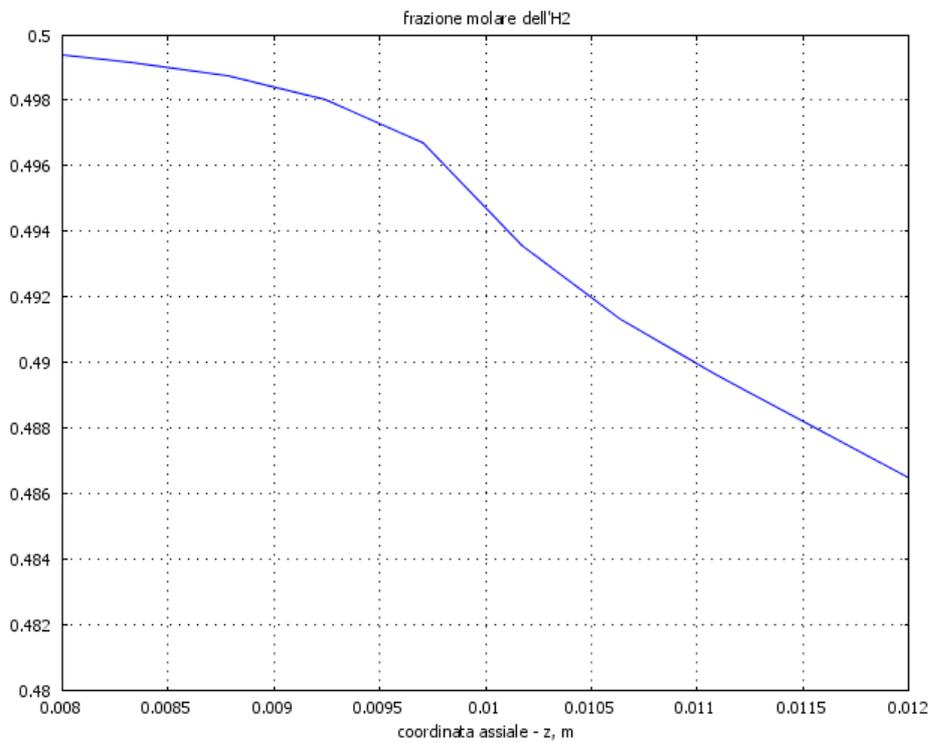


Figura 84 - Dettaglio del profilo di frazione molare di H_2 relativo alla sezione di passaggio tra supporto e

membrana.

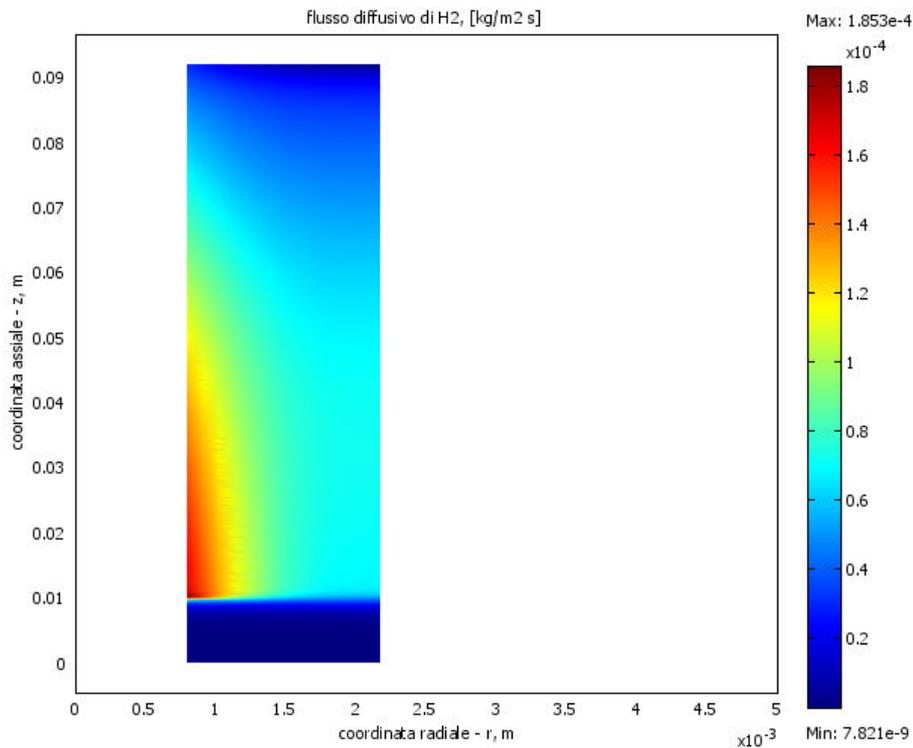


Figura 85 – Mappa del flusso diffusivo di H₂ nel modulo a membrana.

In figura 28 è riportata la mappa del flusso diffusivo di H₂; la zona prossima all'imbocco della membrana è caratterizzata dai più alti valori di questa variabile perché lì è massima la forza spingente ed è massimo il flusso permeante di H₂.

Nella figura seguente sono riportati i profili radiali di X_{H₂} per le sezioni z=0.01 m e z=L (=0.092 m). In tutte e due le sezioni il profilo di H₂ è praticamente piatto, mentre la composizione di H₂ media nella miscela si riduce di circa il 60%.

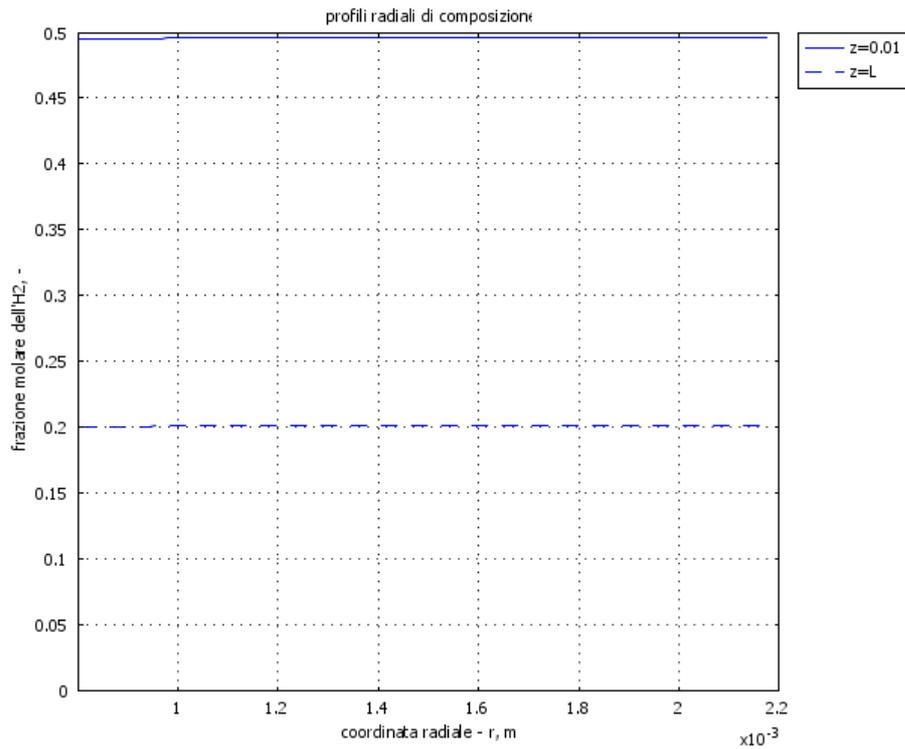


Figura 86 – Profili radiali di frazione molare di H_2 in corrispondenza dell’imbocco di membrana ($z=0.01$ m, linea continua) ed della fine della membrana ($z=L$, linea tratteggiata).

Nella **Figura 87** si riporta il valore della permeanza dell’ H_2 nel modulo a membrana calcolato per mezzo della relazione che ne esprime la riduzione in funzione della composizione di CO. In realtà, nella zona adibita allo sviluppo dei profili laminari nella corrente (tra le sezioni $z=0$ e $z=0.01$ m) non esiste di fatto una permeazione. Tuttavia, la permeanza è intesa dal software come una proprietà del fluido (la temperatura è fissata e la composizione varia man mano che ha luogo la permeazione) e pertanto essa è costante fino a quando non inizia la permeazione dell’ H_2

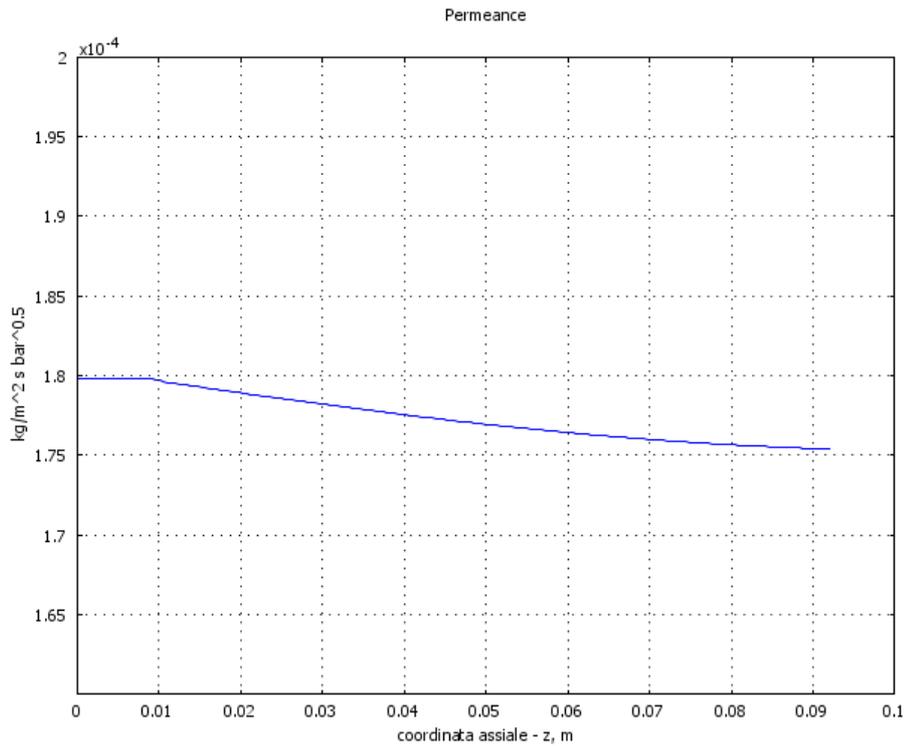


Figura 87 – Profilo della permeanza di H₂ valutato lungo la membrana impiegando il modello empirico

Anche il modello 2D può essere impiegato per verificare l'effetto di inibizione da CO sulle prestazioni del modulo a membrana. In **Figura 88** si vede come, trascurando l'effetto di inibizione, si commette un errore di circa relativo il 10% nella valutazione della composizione di H₂ all'uscita del modulo. Allo stesso modo in **Figura 89** si riporta il profilo radiale della frazione molare di H₂ in corrispondenza della sezione di uscita. Per tutte e tre le curve, il profilo della frazione molare è praticamente costante (le variazioni sono inferiori all'1%).

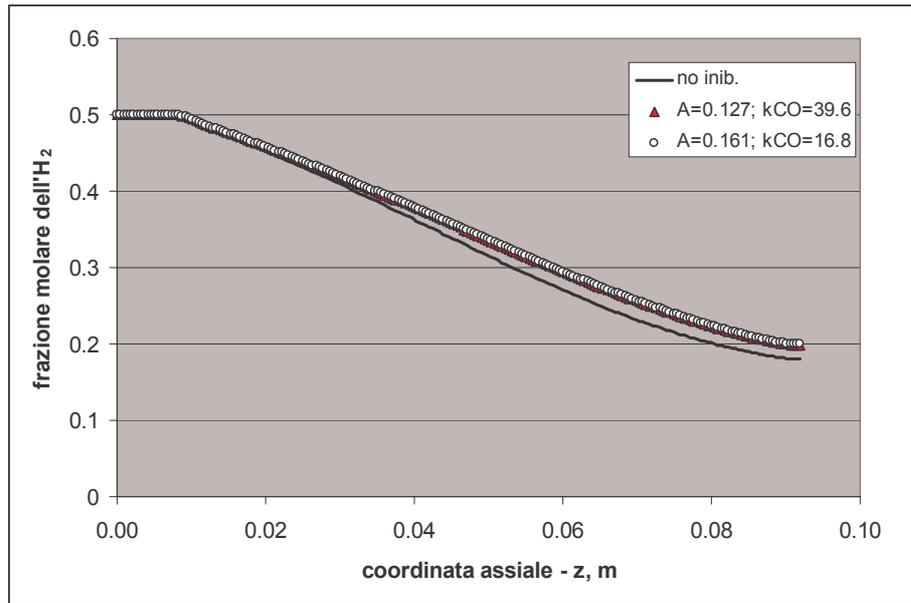


Figura 88 – Confronto tra i profili di frazione molare di H_2 lungo la membrana ottenuti per mezzo del modello

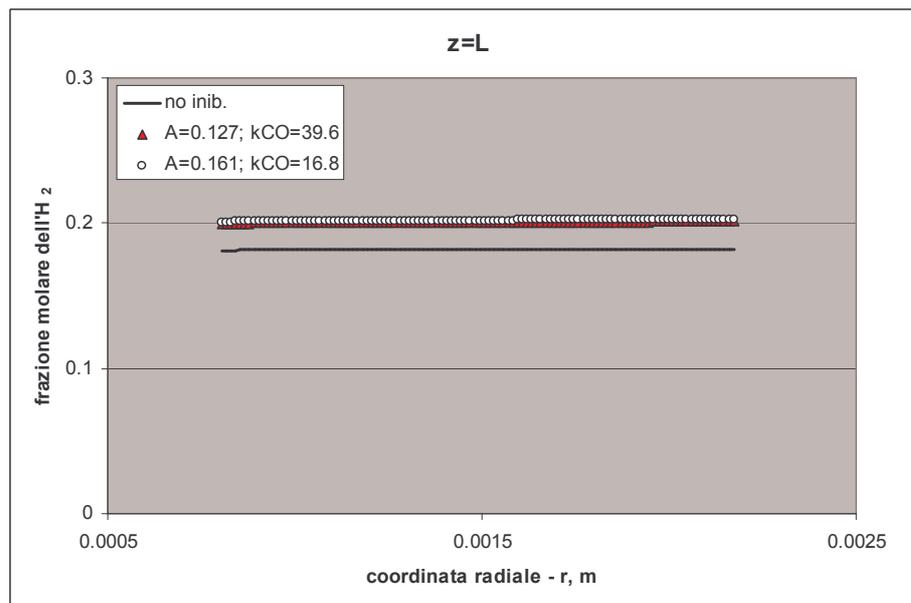


Figura 89 – Confronto tra i profili radiali di frazione molare di H_2 in corrispondenza dell'uscita del modulo ottenuti considerando (2 set di parametri diversi) od omettendo l'effetto di inibizione

L'assenza di profili radiali di H_2 all'interno del modulo a membrana indica che, sostanzialmente, non c'è polarizzazione per concentrazione per questi sistemi a queste condizioni operative.

Questo è un importante risultato raggiunto dal lavoro di *modelling* sviluppato, che rafforza i risultati della parte sperimentale, confermandone le ipotesi fatte. Infatti, nelle simulazioni si sono adottate geometria, permeanza e condizioni operative del modulo (con la membrana Johnson Matthey®) impiegato nella parte sperimentale, per la quale si è assunto come ipotesi l'assenza della polarizzazione per concentrazione.

Comunque, prima di poter generalizzare queste conclusioni occorre valutare se variazioni di pressione o portata di alimentazione portano a profili più o meno sviluppati di quelli relativi al caso di riferimento studiato e quindi all'insorgere di un più consistente fenomeno di polarizzazione per concentrazione.

Per far questo occorre definire un parametro di riferimento che esprime il grado di polarizzazione localmente nel modulo a membrana. Questo parametro, definito *Concentration Polarization Coefficient*, CPC, può essere espresso come il complemento ad 1 del rapporto tra la frazione molare di H₂ in corrispondenza della membrana e quella in corrispondenza del mantello

$$CPC = 1 - \frac{X_{H_2} \Big|_{r=r_Membrane}}{X_{H_2} \Big|_{r=r_Shell}} \quad \text{Equazione 6}$$

Esso è nullo quando il profilo di X_{H_2} è piatto ed aumenta quando aumenta il gradiente di concentrazione di H₂ in direzione radiale.

Dal punto di vista pratico, il CPC definito nel modo riportato in **Equazione 6** è un decremento che occorre applicare alla pressione parziale nella espressione della forza spingente per tener conto dell'effetto prodotto sulla permeazione dalle resistenze alla diffusione radiale dell'H₂.

In realtà, una definizione più completa e diffusa di CPC è ottenuta come rapporto tra la forza spingente alla *Sievert* tra bulk della fase fluida e superficie di membrana⁶³. In questo caso il CPC è un coefficiente moltiplicativo della forza spingente valutato tra le fasi bulk:

⁶³ G. Barbieri, F. Scura, A. Brunetti, Series "Membrane Science and Technology", Volume 13 "Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications"; Chapter 9 - "Mathematical modelling of Pd-alloy membrane reactors", 2008 – Elsevier B.V., Edited by R. Mallada and M. Menendez (ISSN 0927-5193, DOI: 10.1016/S0927-5193(07)13009-6)

$$CPC = \frac{\Delta P_{H_2}^{Sievvert} \Big|_{membrane}}{\Delta P_{H_2}^{Sievvert} \Big|_{bulk}} \quad \text{Equazione 7}$$

Nella figura seguente questo coefficiente è stato valutato lungo l'asse del modulo, per la simulazione di riferimento ($Q^{Feed}=100 \text{ cm}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{min}$ e $P^{Feed}=7 \text{ bar}$) e, al solito, considerando o trascurando l'effetto di inibizione.

Come si può vedere, il CPC aumenta nella prima parte del modulo, presenta un massimo e poi decresce progressivamente (man mano che la miscela diventa più povera di H₂). Quando si ignora l'inibizione il massimo della curva di CPC è maggiore (la permeazione più veloce produce un profilo radiale di H₂ un poco più sviluppato) ma nella seconda parte del modulo il CPC è minore (la corrente, più povera di H₂, produce un più basso flusso permeante).

In ogni caso, il CPC è per tutti e tre i casi inferiori all'1% (polarizzazione praticamente inesistente) e, al solito, si conferma il fatto che i due set di parametri per il modello di inibizione da CO non producono differenze apprezzabili.

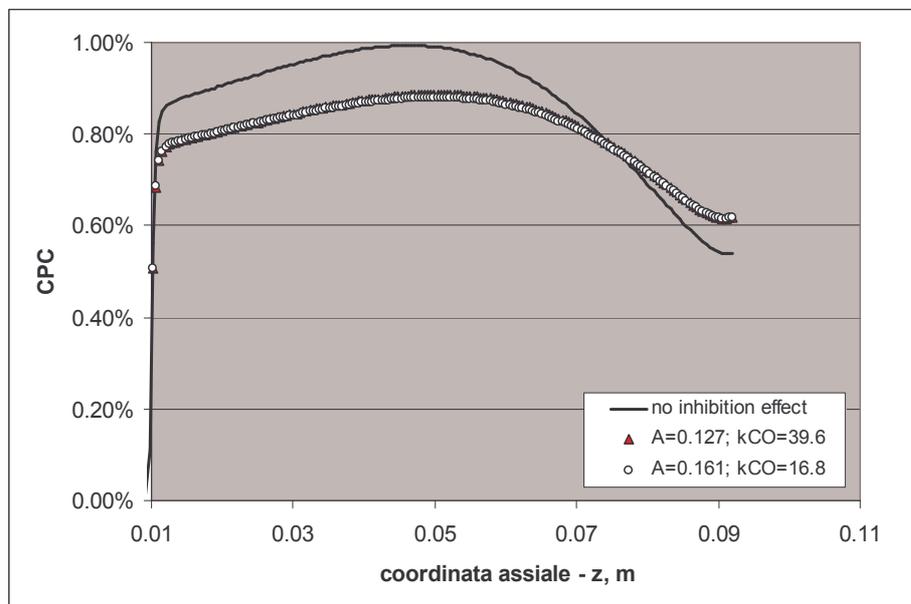


Figura 90 – Coefficiente di polarizzazione per concentrazione in corrispondenza del modulo a membrana nel caso di una portata di $100 \text{ cm}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{min}$.

Nelle figure che seguono sono riportati i profili di CPC lungo il modulo per diversi valori di portata di alimentazione (**Figura 91**) e diverse pressioni operative (**Figura 92**) quando si usano, per il modello di inibizione da CO, i valori della regressione a due parametri.

Aumentando la portata di alimentazione, il massimo del profilo del CPC si sposta a più alte coordinate e per $200 \text{ cm}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{min}$ non si raggiunge ancora entro i 92 mm del modulo “*Johnson Matthey*”, perché il più basso tempo di riempimento della corrente comporta una più “lenta” variazione della sua composizione. Aumentando la pressione di esercizio si osserva un aumento del CPC, e quindi del massimo, nella prima parte del modulo e successivamente una sua più pronunciata caduta, nella seconda parte.

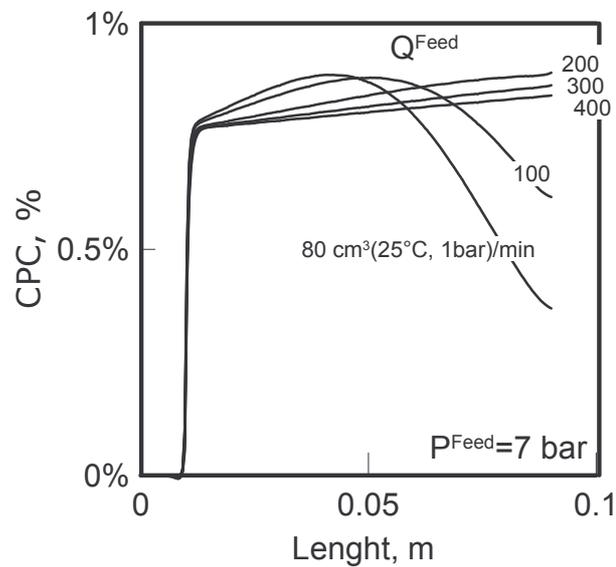


Figura 91 – Coefficiente di polarizzazione per concentrazione lungo l’asse del modulo per diversi valori della portata di alimentazione

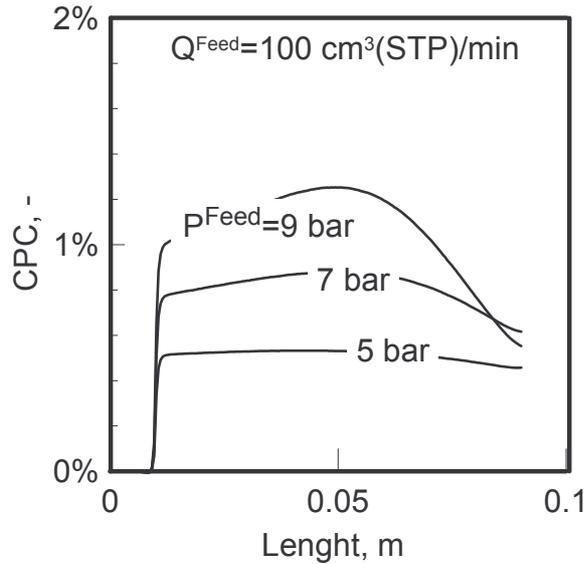


Figura 92 - Coefficiente di polarizzazione per concentrazione lungo l'asse del modulo per diversi valori della pressione di alimentazione.

Dall'analisi delle figure **Figura 91** e **Figura 92** si evince che , la dipendenza del CPC dalle più importanti variabili di progetto è complessa e non facilmente schematizzabile.

Quello che si potrebbe fare, per cercare di dare una visione globale dell'effetto di pressione e portata, è riportare in diagramma un parametro globale che esprima un valore del CPC mediato lungo il modulo. L'**Equazione 8** dice come può essere definito questo parametro concentrato, <CPC>.

$$\langle CPC \rangle = \frac{\int_{z=0.01}^{z=0.092} CPC \, dz}{Lenght} \quad \text{Equazione 8}$$

$$g = \frac{X_{H_2}^{Feed} - \langle X_{H_2} \rangle}{1 - \langle X_{H_2} \rangle} \quad \text{Equazione 9}$$

$$\langle X_{H_2} \rangle = \frac{\int_{contorno 4} v \, X_{H_2} \, ds}{\int_{contorno 4} v \, ds} \quad \text{Equazione 10}$$

In **Figura 93** è riportato l'andamento del <CPC> in funzione della portata di alimentazione. La curva interpolante i punti ottenuti per le cinque diverse portate simulate presenta un massimo: a basse portate infatti tutto l'H₂ permea nella prima parte

del modulo, si raggiunge l'equilibrio permeativo ed il $\langle CPC \rangle$ tende a zero; anche ad alte portate il $\langle CPC \rangle$ tende a zero, questa volta perché si riduce progressivamente la variazione di composizione nella fase *Feed* dovuta al basso stage-cut della membrana (vedi **Figura 93**, simboli vuoti; lo *stage-cut* è stato valutato per mezzo delle **Equazione 9** e **Equazione 10**). Nell'intervallo di portate simulato, il massimo $\langle CPC \rangle$ si è osservato per $200 \text{ cm}^3(25 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{min}$.

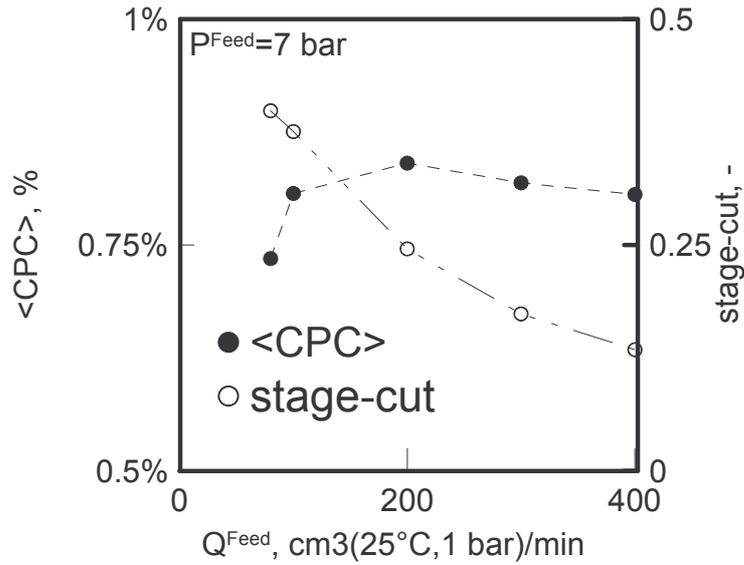


Figura 93 - Valore medio di CPC e *stage-cut* del modulo a membrana in funzione della portata di alimentazione.

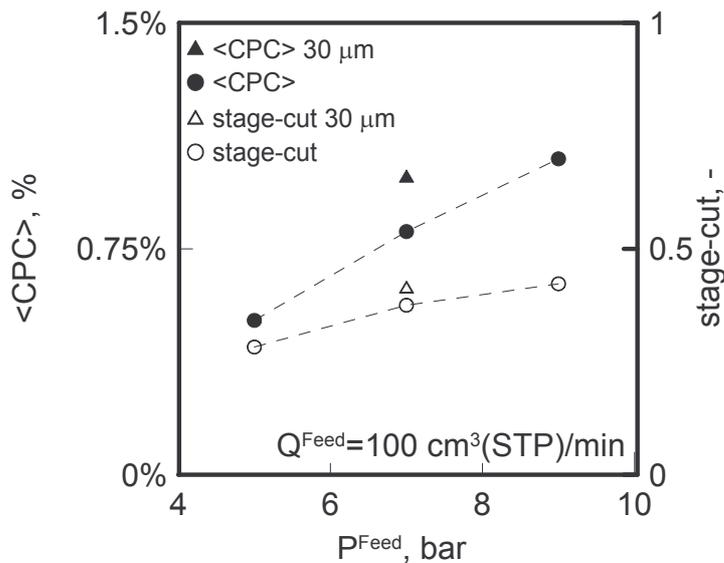


Figura 94 - Valore medio di CPC e *stage-cut* del modulo a membrana in funzione della pressione

operativa di Feed per 60 (cerchi) e 30 µm di spessore (triangoli).

In **Figura 94** sono stati riportati i valori di <CPC> e *stage-cut* in funzione della pressione operativa di alimentazione. Poiché l'incremento della pressione produce un incremento della *driving force* e, quindi, di flusso permeativo e *stage-cut*, i profili radiali di H₂ più sviluppati conducono a più alti CPC lungo il modulo. In ultimo, la **Figura 94** riporta anche <CPC> e *stage-cut* valutato per una membrana dello spessore di 30 µm nel caso di 7 bar di pressione. Essi sono entrambi più alti rispetto agli omologhi della simulazione con la membrana più spessa (a riprova del fatto che una più veloce permeazione produce profili radiali di H₂ più sviluppati).

In definitiva, il fenomeno della polarizzazione per concentrazione in queste condizioni operative è stato verificato produrre effetti complessivamente trascurabili e, comunque, minori di quelli prodotti dall'inibizione da CO.

Che del resto non fosse rilevante il contributo della polarizzazione per concentrazione per questi sistemi era stato già valutato sperimentalmente per mezzo del confronto tra i valori di *stage-cut* misurati e quelli calcolati per i due diversi modelli ideali possibili di purificatore: sistema completamente miscelato e sistema con flusso a pistone.

La **Figura 95** riporta il confronto tra i valori dello *stage-cut* per i due modelli ideali e per il sistema sperimentale diagrammati in funzione della portata di miscela H₂:N₂ alimentata al sistema (essendo fissata la portata di N₂, pari a 12 cm³(25 °C, 1 bar)/min, variando la forza spingente tra 1 e 1.5 bar^{0.5} ed essendo pari a 7.5 cm³(25 °C, 1 bar P)/cm² min bar^{0.5} la permeanza dell'H₂). La curva congiungente i punti sperimentali tende a zero per basse portate (a Q^{Feed}=12 cm³(25 °C, 1 bar)/min si ha X^{Feed}_{H₂}=0), cresce fino a raggiungere un massimo (in questo tratto l'effetto dell'aumento del tenore di H₂ nella miscela è maggiore dell'effetto dell'aumento della portata ovvero della riduzione nel tempo della permanenza della miscela), per poi tendere nuovamente a zero per alti valori della portata (quando cioè il tempo di permanenza della miscela nel modulo è molto basso). Quello che si è osservato è che i punti sperimentali di *stage-cut* sono compresi tra le curve rappresentative di questo parametro per i modelli ideali di purificatore a membrana (*flusso a pistone*, linea continua, e *completamente miscelato*, linea tratteggiata). In particolare, i punti sperimentali, molto prossimi alla curva relativa al sistema con flusso a pistone per alti valori della variabile indipendente, tendono

invece alla curva relativa al sistema a parametri concentrati per basse portate. Questo comportamento è stato attribuito alla diffusione assiale che, alle portate più basse, diventa non più trascurabile e comporta un certo grado di mescolamento nella corrente.

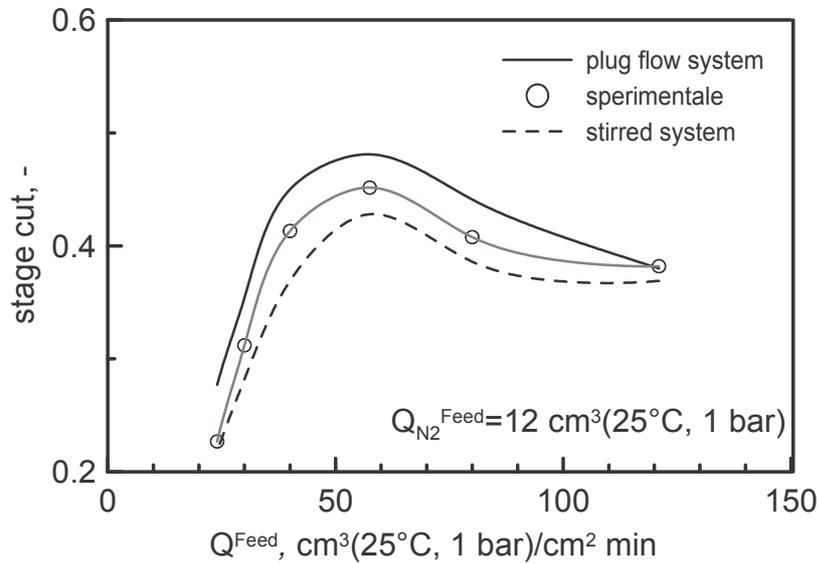


Figura 95 – Confronto tra valore sperimentale (misurato sulla membrana Johnson Matthey®) e teorico (per sistema a parametri distribuiti e concentrati) dello *stage-cut* in funzione della portata totale alimentata; $\Delta P_{H_2}^{Sievvert}=1-1.4 \text{ bar}^{0.5}$, Permeance=7.5 cm³(25 °C, 1 bar)/cm² min.

Ora, il fatto che i valori sperimentali siano compresi tra le curve di modello, porta ad escludere che ci possa essere un apprezzabile polarizzazione per concentrazione all'interno del modulo a membrana; altrimenti questa, che non è altro che un'ulteriore resistenza al trasporto per l'H₂, comporterebbe (per i valori sperimentali) forze spingenti più basse e più bassi stage-cut, inferiori anche al valore relativo al valore al sistema completamente miscelato.

4.4. Conclusioni

In questo capitolo è stato sviluppato un modello empirico che descrive la variazione della permeanza dell'H₂ in membrane a base di Pd in funzione della composizione di CO. Per stimare i parametri del modello sono state effettuate due diverse regressioni dei dati sperimentali di permeazione di miscela H₂-CO ottenuti a 374°C con la membrana *Johnson Matthey*® nell'intervallo 0-30% di CO.

Accoppiando questo modello con un bilancio 1D dell' H_2 nel modulo a membrana, è stata simulata la purificazione di una corrente di *reforming* ed i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti trascurando l'effetto del CO sulla permeanza dell' H_2 (analisi dei profili all'interno del modulo e relazione tra di area di membrana necessaria e recupero richiesto). Il principale risultato di questa analisi è stata la misura dell'errore (fino al 10%) che si commette trascurando l'effetto di inibizione, nella fase di *design* di apparecchiature a membrana di Pd per la purificazione di correnti di *reforming*.

Nella seconda parte del capitolo, per mezzo di un modello 2-D si è studiata l'entità della polarizzazione per concentrazione nelle membrana di Pd, limitatamente alle condizioni operative impiegate nella parte sperimentale. Per tener conto della distribuzione radiale delle specie e di come essa è influenzata dal campo di moto (in regime laminare), questo modello comprende anche il bilancio di quantità di moto nel sistema. Come importante risultato si è trovato che la polarizzazione per concentrazione per questi sistemi è trascurabile (mediamente inferiore all'1%) quando operano nelle condizioni considerate. Le equazioni del modello 2D sono state risolte per mezzo del software COMSOL® *Multiphysics*.

**Cap. 5. UNO *SHORT-CUT METHOD* PER LA *GAS SEPARATION*
CON MEMBRANE A BASE DI PALLADIO**

5.1. *Introduzione*

In questo capitolo viene presentato uno *short-cut method* per la valutazione delle aree di membrana a base di Pd nelle unità di separazione /purificazione di H₂. In particolare, questo strumento esprime l'area di membrana in funzione delle prestazioni richieste (per esempio l'indice di recupero di idrogeno, H₂ RI) e delle condizioni operative (pressioni di alimentazione-retentato e permeato, composizione di H₂ della miscela da purificare) ed è una valida alternativa ai più rigorosi metodi di valutazione basati su bilanci di massa differenziali.

Lo *short-cut method* considera una forza spingente media nel bilancio globale di H₂ attraverso la membrana a base di Pd e non tiene conto localmente delle variazioni di forza spingente dovuta alle variazioni di composizione.

Esso impiega una relazione che esprime l'indice di recupero di idrogeno in funzione di composizione e pressioni operative e della forza spingente residua all'uscita dell'unità di purificazione a membrana. Mappe generali riportanti le curve di *short-cut method* a differenti pressioni di alimentazione e differenti forze spingenti residue sono state ottenute per diverse composizioni delle correnti di alimentazione.

Questo approccio, relativamente nuovo, consistente nel tentativo di generalizzare i processi di purificazione a membrana (soprattutto *membrane gas separation*) per mezzo dello spettro completo delle soluzioni delle equazioni che governano i processi, anche in forma grafica, si è molto sviluppato negli ultimi anni. Peters *et al.*⁶⁴ hanno proposto la derivazione di mappe riportanti le curve di composizione residua per processi di purificazione gassosa discontinua a membrana, basata sulla risoluzione dei bilanci differenziali di massa; Sundmacher *et al.* hanno proposto mappe con curve residue teoriche⁶⁵ e studi sperimentali⁶⁶ per processi separativi-reattivi discontinui a membrana; Corti *et al.*⁶⁷, nello studio delle possibilità delle membrane nella rimozione selettiva di CO₂ dai fumi di scarico degli impianti di potenza, ha proposto delle mappe riportanti il recupero di CO₂ in funzione dell'area totale installata per differenti modelli di

⁶⁴ M. Peters, S. Kauchali, D. Hildebrandt, D. Glasser, *Derivation and properties of membrane residue curve maps*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 9080-9087.

⁶⁵ Y.-S. Huang, K. Sundmacher, S. Talashie, E.-U. Schlunder, *Theoretical and experimental study on residue curve maps of propyl acetate synthesis reaction*, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 3363-3371.

⁶⁶ Y.-S. Huang, K. Sundmacher, Z. Qi, E.-U. Schlunder, *Residue curve maps of reactive membrane separation*, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 2863 – 2879.

⁶⁷ A. Corti, D. Fiaschini, L. Lombardi, *Carbon dioxide removal in power generation using membrane technology*, Energy 29 (2004) 2025-2043.

separazione. R. Bounacer et al.⁶⁸ hanno proposto delle mappe che coprono tutto lo spazio delle possibili soluzioni di purezza di CO₂ in funzioni delle variabili operative per processi di recupero dai gas di scarico degli impianti di potenza.

5.2. Motivazioni

Si è già detto del fatto che i processi di purificazione di H₂ con membrane a base di Pd richiedono, per essere competitivi con le altre tecnologie, alti valori del recupero di H₂, essendo l'efficienza globale di tutto il processo fortemente dipendente da questa.

Nello specifico si può affermare che il *design* delle unità a membrana dipende fortemente dal costo del Pd e dal prezzo dell'H₂ (si veda capitolo 2). Infatti, al pari degli altri processi di separazione/purificazione a membrana esiste un ottimo nel valore del recupero. Per un fissato valore dello spessore di membrana (dipendente dai prodotti commerciali disponibili sul mercato ed applicabili a questo tipo di applicazione):

- a bassi valori del recupero sono necessarie piccole aree di membrana ma la quantità di H₂ non recuperata è grande e può rappresentare un costo insostenibile (bassa produttività ed alti costi operativi);
- a alti valori del recupero la forza spingente alla permeazione dell'H₂ diventa così bassa che piccoli incrementi nel recupero sono ottenuti solo grazie a grandi incrementi dell'area di membrana installata (alti costi di installazione, il Pd è un metallo costoso).

Nella **Figura 96** è riportato un grafico qualitativo del *trade-off* tra H₂ non recuperato e area di membrana installata. La curva dei costi totali (costi di installazione e costi totali) della purificazione presenta un minimo e sarebbe opportuno individuare questo minimo per orientare il design fissando conseguentemente il valore delle variabili operative (prima tra tutte il recupero di H₂).

⁶⁸ R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, E. Favre, *Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study*, Energy 31 (2006) 2556-2570.

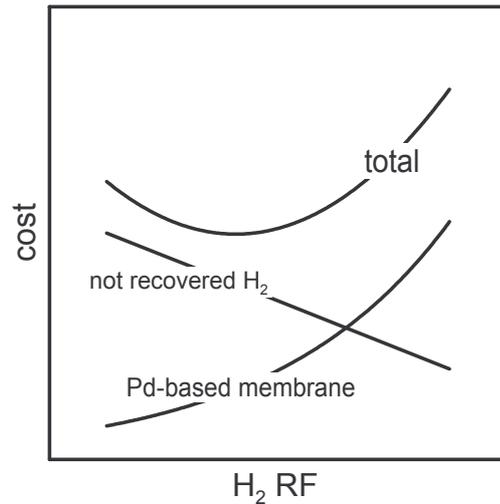


Figura 96 – Trade-off tra costo dell' H_2 non recuperato e costo della membrana di Pd installata in funzione dell'indice di recupero di H_2 .

Lo scopo di questo capitolo è quello di fornire uno strumento per una valutazione preventiva dell'area totale di membrana che bisogna installare in una unità di separazione a membrana a base di Pd per ottenere un fissato recupero di H_2 (che, per quanto detto prima, è quel recupero per cui la purificazione delle correnti di *reforming* con membrane di Pd comporta la minor spesa totale).

L'unità di separazione che si intende progettare è schematicamente riportata in **Figure 97**: una corrente contenente H_2 è separata in un permeato costituito da H_2 puro ed un retentato contenente l' H_2 residuo e gli altri componenti della corrente di alimentazione.

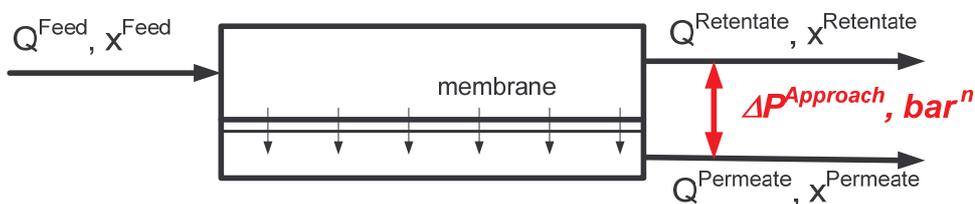


Figure 97 – Unità di separazione a membrane di Pd: schema generale in assenza di *sweep gas*. $\Delta P^{\text{Approach}}$ è la forza spingente residua all'uscita del modulo a membrana.

In generale, aumentando l'area di membrana aumenta la portata di permeato (ed il recupero di H_2), mentre la forza spingente residua ($\Delta P^{\text{Approach}}$) diminuisce.

5.3. Descrizione del metodo

Lo short-cut method è stato sviluppato nelle seguenti **ipotesi**:

1. assenza di cadute di pressione in entrambi i lati del modulo a membrana;
2. assenza di polarizzazione per concentrazione (assenza di profili radiali);
3. assenza di effetto di inibizione da CO;
4. membrana di Pd a comportamento ideale : H₂ unica specie permeante;
5. permeazione controllata dalla diffusione dell'idrogeno attraverso il bulk metallico.

Le ipotesi 4 e 5 portano alla legge di *Sievert* per esprimere il flusso permeante di H₂ attraverso la membrana; pertanto la forza spingente impiegata sarà la differenza tra le radici quadrate della pressione parziale dell'H₂ nei due lati della membrana (Eq. 20)

$$\Delta P_{H_2}^{Sievert} = \Delta \sqrt{P_{H_2}} = \sqrt{P_{H_2}^{Feed}} - \sqrt{P_{H_2}^{Permeate}} \quad \text{Eq. 20}$$

La forza spingente diminuisce lungo l'asse del modulo a causa della permeazione dell'H₂ e raggiunge il suo valore minimo, la forza spingente residua (*residual driving force*, $\Delta P^{Approach}$), all'uscita del modulo a membrana.

Le condizioni operative impiegate sono le seguenti:

1. assenza di *sweep gas* (H₂ puro è nelle correnti di permeato);
2. pressione di permeato a 100 kPa;

Inoltre, per quanto riguarda la temperatura, bisogna dire che lo *short-cut method* non è direttamente dipendente dalla temperatura in quanto essa è tenuta in conto solo per mezzo del valore della permeanza (che è appunto una funzione della temperatura).

Le relazioni matematiche fondamentali necessarie allo *short-cut method* sono (vedi Table 25):

1. bilancio globale di massa per l'H₂ (**Eq. 21**);
2. proprietà della membrana di Pd ovvero selettività ideale (**Eq. 22**);
3. definizione di recupero di H₂ (Eq. 23) e
4. definizione di forza spingente (**Eq. 20**).

Table 25 – Strumenti matematici impiegati.

Bilancio globale di massa per l'H ₂	$Q^{Permeate} x_{H_2}^{Permeate} = x_{H_2}^{Feed} Q^{Feed} - x_{H_2}^{Retentate} Q^{Retentate}$	Eq. 21
Membrane ideale di Pd	$x_{H_2}^{Permeate} = 1 \Leftrightarrow Q_{H_2}^{Permeate} = Q^{Permeate}$	Eq. 22
Definizione di recupero di H ₂ (H ₂ RI)	$H_2 RI = \frac{Q^{Permeate}}{x_{H_2}^{Feed} Q^{Feed}} = \frac{x_{H_2}^{Feed} Q^{Feed} - x_{H_2}^{Retentate} Q^{Retentate}}{x_{H_2}^{Feed} Q^{Feed}}$	Eq. 23

Indice di recupero di H₂

L'indice di recupero di idrogeno (H₂ RI) è un importante parametro nella valutazione delle performance delle separazioni a membrana; esso è espresso come il rapporto tra l'H₂ recuperato nel permeato e quello alimentato nel modulo a membrana (Eq. 23).

Usando il bilancio di H₂ (Eq. 21) e considerando la definizione di differenza di pressione parziale di H₂ trans-membrana

$$\Delta P_{H_2}^{TM} = P_{H_2}^{Feed} - P_{H_2}^{Permeate} \quad \text{Eq. 24}$$

l'indice di recupero di H₂ può essere espresso per mezzo della relazione Eq. 25. Essa esprime il recupero globale di H₂ in funzione della composizione ($x_{H_2}^{Feed}$), delle condizioni operative (P^{Feed} , $P^{Permeate}$) e della differenza di pressione parziale di H₂ trans-membrana, $\Delta P_{H_2}^{TM}$:

$$H_2 RI = \frac{x_{H_2}^{Feed} P^{Feed} - (\Delta P_{H_2}^{TM} + P^{Permeate})}{x_{H_2}^{Feed} (P^{Feed} - (\Delta P_{H_2}^{TM} + P^{Permeate}))} \quad \text{Eq. 25}$$

Questa espressione è assolutamente generale e non dipende dal meccanismo di permeazione. Tuttavia, nel caso di permeazione controllata dalla diffusione è possibile associare ad ogni valore di $\Delta P_{H_2}^{TM}$ il corrispondente valore della *Sievert's driving force*:

$$\Delta P_{H_2}^{Sievert} = \sqrt{\Delta P_{H_2}^{TM} + P_{H_2}^{Permeate}} - \sqrt{P_{H_2}^{Permeate}} \quad \text{Eq. 26}$$

Quando si raggiunge l'equilibrio di permeazione, cioè quando tra i due lati della membrana non c'è differenza di pressione parziale, l'Eq. 25 fornisce il **massimo recupero teorico di H₂** (per un sistema a membrana in assenza di *sweep gas*). Esso è una misura della massima quantità di H₂ estraibile per mezzo di un processo di

permeazione (*pressure driven process*) attraverso una membrana di Pd a comportamento ideale. Il massimo recupero teorico dipende solo dal rapporto delle pressioni ($P^{Feed}/P^{Permeate}$) e dalla composizione della corrente da purificare ($x_{H_2}^{Feed}$) come è facile osservare dalla **Eq. 27** ottenuta dalla Eq. 26 avendo posto $\Delta P_{H_2}^{TM} = 0$:

$$\text{theoretical maximum } H_2 \text{ RI} = 1 - \frac{1 - x_{H_2}^{Feed}}{x_{H_2}^{Feed} \left(\frac{P^{Feed}}{P^{Permeate}} - 1 \right)} \quad \text{Eq. 27}$$

Questa stessa relazione può essere ottenuta, alternativamente, sostituendo nella **Eq. 23** la portata di retentato alle condizioni di equilibrio:

$$Q_{H_2}^{Retentate} \Big|_{\text{equilibrium}} = \frac{Q^{Feed} (1 - x_{H_2}^{Feed})}{\left(\frac{P^{Feed}}{P^{Permeate}} - 1 \right)} \quad \text{Eq. 28}$$

Valutazione dell'area di membrane in unità di purificazione a membrane di Pd

Calcolo rigoroso: la relazione esatta tra area di membrana e recupero di H_2 nel modulo a membrana può essere ottenuta integrando l'equazione che esprime il bilancio differenziale di massa nel modulo a membrana.

bilancio di H_2 attraverso la membrane a base di Pd:

$$\frac{dQ^{Permeate}}{dz} = a \cdot \text{Permeance} \cdot \Delta P_{H_2}^{Sievvert} \quad \text{Eq. 29}$$

Questa equazione differenziale tiene in conto della variazione della forza spingente lungo l'asse del modulo dovuto alla progressiva permeazione stessa (la *Sievvert's* driving force è una funzione della posizione $\Delta P_{H_2}^{Sievvert}(z) = \sqrt{P_{H_2}^{Feed}(z)} - \sqrt{P_{H_2}^{Permeate}(z)}$).

Nella **Eq. 29** a è l'area specifica di membrana (*area totale di membrana/lunghezza del modulo*, e vale $\pi \cdot OD$ per le membrane tubolari), e *Permeance* è la permeanza dell' H_2 attraverso la membrana di Pd (che, come detto, dipende dalla temperatura). Integrando l'**Eq. 29**, nel caso di processo di purificazione isoterma, si ottiene la portata di permeato come funzione crescente della lunghezza del modulo a membrana (**Eq. 30**).

$$Q^{Permeate}(z) = a \cdot \text{Permeance} \cdot \int_0^z \Delta P_{H_2}^{Sievvert}(z) \cdot dz \quad \text{Eq. 30}$$

Short-cut method: se nell'Eq. 30 l'integrale della *driving force* lungo l'asse del modulo tra la sezione di ingresso ed una generica sezione z , $\int_0^z \Delta P_{H_2}(z) \cdot dz$, è sostituito dal prodotto $\overline{\Delta P_{H_2}^{Sievvert}} \cdot z$, dove $\overline{\Delta P_{H_2}^{Sievvert}}$ è la forza spingente media tra le due sezioni:

$$\overline{\Delta P_{H_2}^{Sievvert}} \cdot z = \frac{\Delta P_{H_2}^{Sievvert}(0) + \Delta P_{H_2}^{Sievvert}(z)}{2} \cdot z \quad \text{Eq. 31}$$

si ottiene la semplice equazione algebrica che esprime la portata di permeato alla sezione z in funzione della forza spingente media tra ingresso al modulo e la sezione z stessa:

$$Q^{Permeate}(z) = a \cdot z \cdot Permeance \cdot \overline{\Delta P_{H_2}^{Sievvert}}(z) \quad \text{Eq. 32}$$

A questo punto, poiché la portata di permeato può essere espressa in funzione della portata di alimentazione e del fattore di recupero ($Q^{Permeate}(z) = Q^{Feed} x_{H_2}^{Feed} RI(z)$) ed essendo $A^{Membrane}(z) = a \cdot z$ il bilancio di materia *short-cut* attraverso la membrana di Pd di lunghezza z diventa:

$$\frac{Q^{Feed} x_{H_2}^{Feed} RI}{\Delta P_{H_2}^{Permeating}} = Permeance \cdot A^{Membrane} \quad \text{Eq. 33}$$

Risultati

In generale si può dire che, a fissate condizioni operative (composizione, pressioni e tipo di membrana), aumentando l'area di membrana aumenta il recupero di H₂ e diminuisce la forza spingente residua e quella media (**Figure 99**).

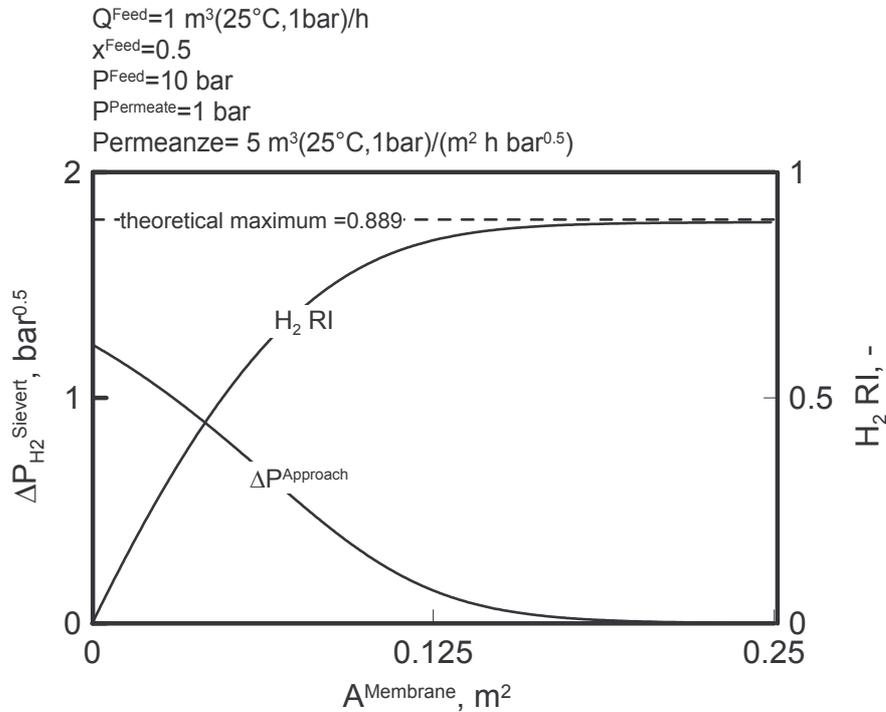


Figura 98 – Forza spingente residua e indice di recupero di H₂ (RF) lungo l'asse del modulo a membrana.

Nella relazione **Eq. 33**, l'indice di recupero, H₂ RI, e la forza spingente media, $\overline{\Delta P_{H_2}^{Sievert}}$, sono correlate dalla relazione **Eq. 25**, nel senso che l'H₂ RI è quello calcolato quando la forza spingente residua è pari a quella della sezione z (e la trans-membrane pressure difference, $\Delta P_{H_2}^{TM}$, è espressa in funzione della *Sievert's driving force*, **Eq. 26**).

Come si è detto, e qui giova ripeterlo, l'equazione **Eq. 25** esprime la relazione tra H₂ RI e condizioni operative ($x_{H_2}^{Feed}$, P^{Feed} , $P^{Permeate}$ e forza spingente residua, $\Delta P^{Approach}$) ma non dipende dalle proprietà della membrana (*Permeance*) o dall'area di membrana.

Impiegando questa relazione sono state ottenute le curve di **Figure 99** che mostra l'indice di recupero di H₂ in funzione della pressione di alimentazione e per diversi valori della forza spingente residua, per una corrente da purificare contenente il 50% di H₂.

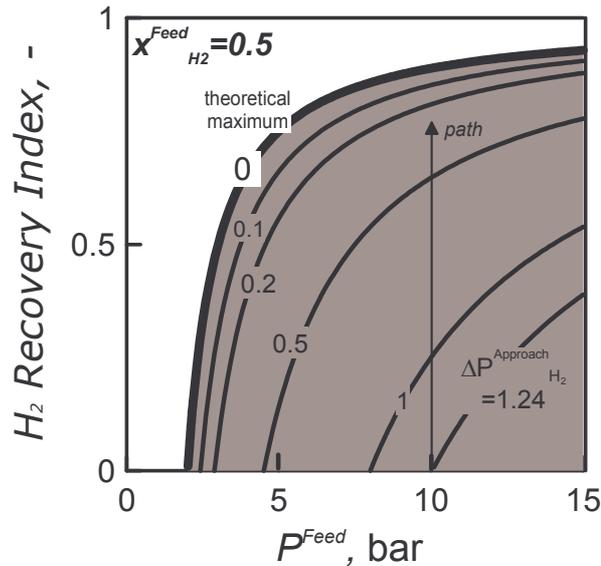


Figure 99 – Indice di recupero di H₂ in una unità di separazione/purificazione a membrane di Pd in funzione della pressione di alimentazione per differenti valori della forza spingente residua. Composizione molare di H₂ in alimentazione: 50%; pressione di permeate: 1 bar. La linea spessa indica il massimo teorico dell'indice di recupero di H₂.

Prendendo come riferimento la curva relativa al $\Delta P^{\text{Approach}}$ di $0.5 \text{ bar}^{0.5}$, l'indice di recupero aumenta monotonicamente con la pressione di alimentazione. Il minimo valore utile della pressione di alimentazione, per questa forza spingente residua, è 4.5 bar; infatti, è quello che fornisce una forza spingente in ingresso pari a quella residua ($0.5 \text{ bar}^{0.5}$) e che non consente, pertanto, alcun recupero di H₂.

Per esprimere lo stesso concetto con altre parole, si potrebbe dire che tutte le unità a membrana operanti ad una pressione di alimentazione di 4.5 bar possono solo essere caratterizzate da un forza spingente residua, $\Delta P^{\text{Approach}}$, minore di $0.5 \text{ bar}^{0.5}$.

In generale, la minima pressione di alimentazione consentita può essere facilmente valutata per mezzo della relazione seguente:

$$\text{minimum allowable } P^{\text{Feed}} = \frac{\left(\Delta P^{\text{Approach}} + \sqrt{P^{\text{Permeate}}} \right)^2}{x_{H_2}^{\text{Feed}}} \quad \text{Eq. 34}$$

Guardando all'altro estremo dell'asse delle ascisse, l'indice di recupero di H₂ aumenta significativamente con la pressione di alimentazione; per $0.5 \text{ bar}^{0.5}$ di forza spingente residua esso vale l'82% a 15 bar di pressione di alimentazione e tende al recupero totale (H₂ RI=1) a pressione infinita.

Valori più alti dell'indice di recupero sono ottenuti riducendo la forza spingente residua (le curve si spostano verso l'alto). Infatti, a parità di pressione operativa più idrogeno deve permeare al fine di ridurre la sua pressione parziale nel lato di alimentazione e, conseguentemente, la sua forza spingente residua. Nello stesso tempo, per curve a più basso valore di $\Delta P^{Approach}$, anche il minimo valore utile della pressione di alimentazione si riduce (la forza spingente in ingresso deve eguagliare una più bassa forza spingente residua).

In **Table 26** sono riportati gli indice di recupero in corrispondenza di alcuni valori del $\Delta P^{Approach}$ per una pressione operativa di 10 bar e una composizione del 50% di H₂.

Table 26 –H₂ RI per una pressione operative di 10 bar.

$\Delta P^{Approach}$, bar ^{0.5}	1.24	1	0.5	0
H ₂ RI, %	0	25.5	65	89

Tutti i tecnicamente ottenibili valori di H₂ RI a diversi valori di $\Delta P^{Approach}$ sono contenuti nella regione in grigio della **Figure 99** che è limitata dalla curva di massimo teorico dell'H₂ RI (Eq. 27).

Il massimo teorico, corrispondente alla condizione di equilibrio di permeazione ($\Delta P^{Approach}=0$), è raggiunto quando la forza spingente alla permeazione tra i due lati della membrana si annulla. Il massimo teorico dell' H₂ RI è pari al 75 e 93% a 5 e 15 bar di pressione di alimentazione, rispettivamente. Al pari di tutte le altre curve, anche il valore della curva di massimo teorico si annulla quando la pressione di alimentazione raggiunge il suo *low pressure limit*, o *limite inferiore*, (corrispondente ad una forza spingente nulla all'ingresso del modulo).

Il *limite inferiore di pressione* si calcola con la **Eq. 34** in cui il valore del $\Delta P^{Approach}$ viene posto uguale a zero, **Eq. 35**:

$$low\ pressure\ limit = \frac{P^{Permeate}}{x_{H_2}^{Feed}} \quad \text{Eq. 35}$$

Per una alimentazione al 50% di H₂ il limite inferiore è 2 bar quando la pressione di permeato è 1 bar.

La **Figure 100** mostra le stesse curve della figura precedente nel caso in cui la corrente di alimentazione ha un tenore al 90% di H₂. La regione dei valori dell'H₂ RI ottenibile

(in grigio) è più ampia estendendosi, rispetto al caso precedente, verso l'alto e verso sinistra. Infatti, una più alta composizione di H₂ porta a più alti recuperi (una maggiore quantità di H₂ deve essere sottratta, rispetto ai casi a minore composizione iniziale, al fine di raggiungere la stessa forza spingente residua). Anche il limite inferiore di pressione diminuisce (1.1 anziché 2 bar).

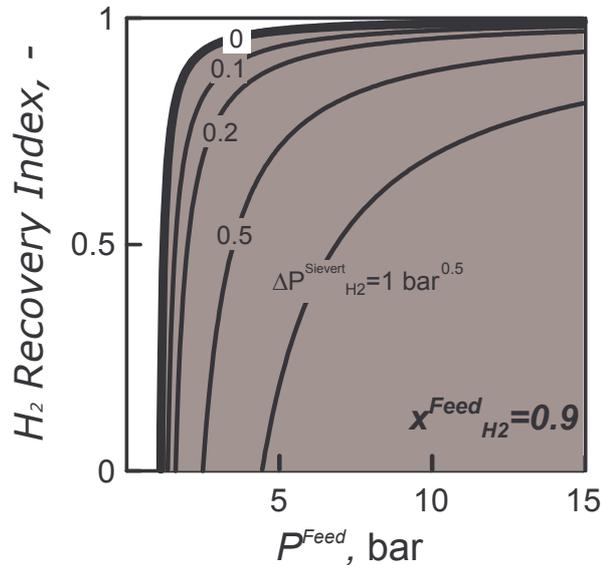


Figure 100 - H₂ RI in funzione della pressione di alimentazione per diversi valori della forza spingente residua quando la composizione iniziale di H₂ è pari al 90% e la pressione di permeato è 1 bar. La linea spessa rappresenta il recupero teorico massimo di H₂.

Un aumento della composizione di H₂ porta ad una più estesa regione di esistenza nel grafico dell'indice di recupero contro la pressione operativa di alimentazione, mentre l'effetto opposto è, invece, mostrato da un aumento della pressione di permeato (una minor quantità di H₂ recuperato alla stessa forza spingente residua). Entrambi questi concetti sono espressi in **Figure 101**, che mostra il recupero teorico massimo in funzione della pressione di alimentazione per diversi valori della composizione di alimentazione (linea continua, pressione di permeato 1 bar) e diversi valori della pressione di permeato (linea tratteggiata, composizione di H₂ 50%). Una maggiore composizione di alimentazione porta ad un maggiore recupero teorico di H₂ ed ad un minore limite inferiore di pressione. Al contrario, una maggiore pressione di permeato porta a minori valori del massimo teorico ed a maggiori valori del *low pressure limit*.

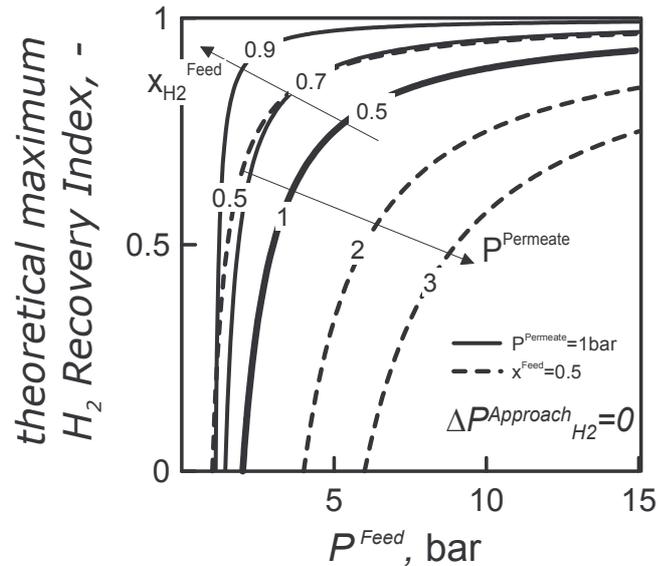


Figure 101 – Massimo recupero teorico di H₂ in funzione della pressione di alimentazione per diverse composizioni di H₂ (linee continue, per 1 bar di pressione di permeato) e diverse pressioni di permeato (linee tratteggiate, per 50% di H₂ in alimentazione).

Inoltre, la **Figure 101** consente di analizzare la pendenza delle curve di recupero teorico. Questa pendenza decresce progressivamente all'aumentare della pressione esercizio, partendo dal suo valore più alto in corrispondenza del *low pressure limit* e annullandosi per pressioni di esercizio tendenti ad infinito (quando H₂ RI=1). Infatti, considerando per esempio la linea relativa al 50% di H₂ ed 1 bar di pressione di permeato, nella parte sinistra del plot (basse pressioni di esercizio e bassi recuperi teorici) un maggiore incremento di recupero è ottenuto per un fissato incremento della pressione di esercizio rispetto alla parte destra del grafico (alte pressioni di esercizio ed alti recuperi teorici). Nel primo caso la corrente è ancora ricca di H₂ e piccoli incrementi di pressione sono riequilibrati per mezzo della rimozione di grosse quantità di H₂ (vedi **Figura 102**, che riporta la composizione di H₂ nella corrente di retentato in funzione del massimo recupero teorico di H₂); nel secondo caso, piccole variazioni del valore di recupero teorico si possono ottenere solo con grosse variazioni della pressione di esercizio.

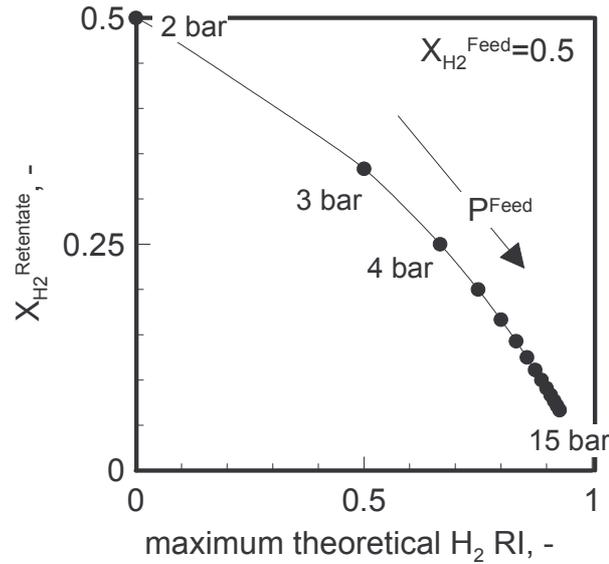


Figura 102 – Frazione molare di H₂ residua (all’equilibrio) in funzione del massimo recupero teorico di H₂ ($x_{H_2}^{Feed}=0.5$).

Inoltre, ultima osservazione da fare è che la composizione di retentato all’equilibrio non dipende dalla composizione di alimentazione ma solo dalle pressioni di alimentazione e permeato. Essa, nel caso di assenza di *sweep gas*, si può calcolare per mezzo della **Eq. 36**.

$$x_{H_2}^{Retentate} \Big|_{equilibrium} = \frac{P^{Permeate}}{P^{Feed}} \quad \text{Eq. 36}$$

La Figura 103 riporta la composizione residua di retentato per una pressione di permeato di 1 bar.

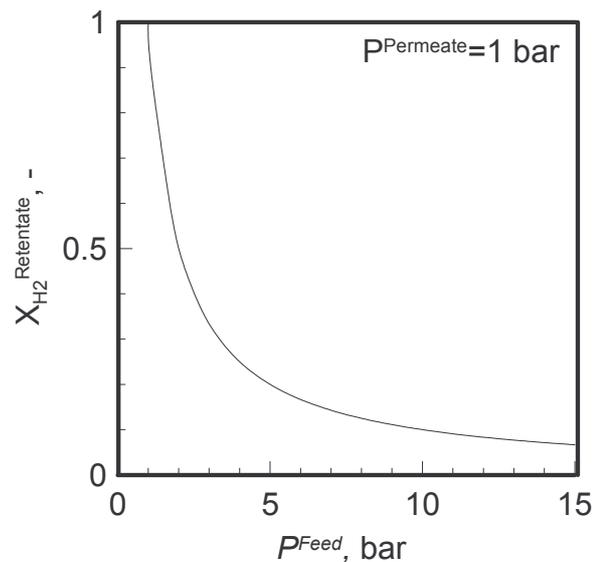


Figura 103 – Composizione residua di H₂ nella corrente di retentato in funzione della pressione di esercizio, per una pressione di permeato di 1 bar.

Short-cut method nella valutazione delle aree di membrana

Fino ad ora sono stati presentati i risultati relativi alla valutazione dell'indice di recupero di H₂ ed alla sua dipendenza dalle condizioni operative. Adesso si vogliono accoppiare queste informazioni al bilancio di H₂ attraverso la membrana al fine di legare indice di recupero ed area di membrana.

Infatti, l'equazione **Eq. 33** correla le prestazioni dell'unità a membrana (attraverso l'indice di recupero), la membrana (area e *Permeance*) e le condizioni operative (composizione e pressione di esercizio). In particolare, il prodotto *Permeance*·*A*^{Membrane} viene valutato in funzione dell'H₂ RI. Per ogni valore della pressione di alimentazione più alto è il prodotto *Permeance*·*A*^{Membrane} maggiore è il recupero di H₂ (minore forza spingente residua e forza spingente media).

In **Figure 104**, la **Figure 99** (nella parte sinistra) è accoppiata ad una nuova figura in cui sono diagrammate le curve dell'H₂ RI espresse in funzione del parametro *Permeance*·*A*^{Membrane} ed ottenute per mezzo della relazione **Eq. 33**. In questa figura l'indice di recupero è diagrammato per 5 e 10 bar di pressione di esercizio, nel caso di 1 m³(25°C, 1 bar)/h di portata di alimentazione (la portata è una quantità estensiva che interviene nella valutazione dell'area (parte destra del grafico) ma non in quella del recupero che è una proprietà intensiva). Ogni punto di queste curve rappresenta una possibile unità a membrana di Pd operante con una diversa forza spingente residua, $\Delta P^{Approach}$, (ovvero una diversa forza spingente media).

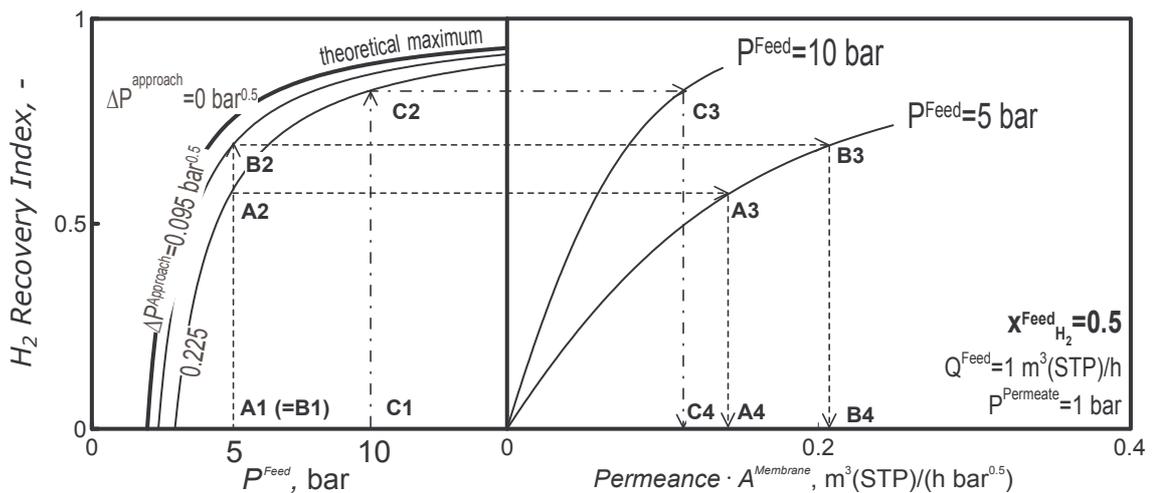


Figure 104 – Unità di separazione/purificazione a membrane di Pd. H₂ RI in funzione di: (parte sinistra) pressione di alimentazione per 0 (massimo recupero teorico), 0.095 e 0.225 bar^{0.5} di $\Delta P^{Approach}$, (parte destra) *Permeance*·*A*^{Membrane} per 5 e 10 bar di pressione. $x_{H_2}^{Feed}=0.5$, $P^{Permeate}=1 \text{ bar}$, $Q^{Feed}=1 \text{ m}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{h}$

Bar)/h. Le linee tratteggiate indicano, per diversi valori della pressione operativa e forza spingente residua, il modo di individuare graficamente il valore di $Permeance \cdot A^{Membrane}$

Muovendo lungo queste “curve di esercizio” l’H₂ RI aumenta monotonamente col prodotto $Permeance \cdot A^{Membrane}$, partendo dal valore nullo (recupero nullo in assenza di membrana). Maggiori pressioni operative portano a più alti recuperi di H₂ perché più alta è la forza spingente. La pendenza di queste curve diminuisce all’aumentare dell’ascissa, perché ad alti valori del recupero più grandi incrementi di area di membrana sono necessari per ottenere piccoli incrementi dell’indice di recupero. Questo dipende dal fatto che quando il recupero è già alto la forza spingente residua nella corrente di retentato è piccola ed piccolo il flusso permeante.

Mappe come quelle riportate in **Figure 104** sono semplici da usare. Ad esempio, seguendo il percorso A dal lato sinistro (relativo alle curve di recupero) a quello destro (relativo ai bilanci attraverso il Pd), per 5 bar di pressione di esercizio (A1) si ottiene un recupero del 58% per 0.225 bar^{0.5} di forza spingente residua (A2); il punto corrispondente sulla curva di *short-cut* nella parte destra del grafico (A3) consente di individuare univocamente sull’asse delle ascisse il valore del prodotto $Permeance \cdot A^{Membrane}$ relativo alle condizioni operative fissate (A4, 0.14 (m³(25°C, 1 bar)/(m² h bar^{0.5}) m²). Il valore dell’area di membrana si ottiene specificando tipo di membrana e temperatura (per mezzo del valore della permeanza).

Se le specifiche di progetto richiedono più alti indici di recupero una maggiore area di membrane deve essere installata. Il percorso B è una illustrazione di questa seconda possibilità: se la forza spingente residua passa da 0.225 a 0.095 bar^{0.5} l’indice di recupero sale fino al 70% (B2) e porta ad un valore del prodotto $Permeance \cdot A^{Membrane}$ 1.45 volte più alto rispetto al caso A (B4, 0.21 (m³(25°C, 1 bar)/(m² h bar^{0.5}) m²); a parità di permeanza anche l’area di membrana necessaria cresce di 1.45 volte. Come si è detto a proposito della pendenza delle curve di *short-cut*, è possibile notare che l’area di membrana necessaria aumenta di più (di 1.45 volte) dell’indice di recupero (da 58 a 70%, 1.2 volte).

Al contrario, una maggiore pressione operativa porta ad una minor area di membrane necessaria a raggiungere lo stesso H₂ RI, perché una più alta forza spingente media si realizza nel modulo a membrana. Il percorso C è riferito a questo terzo caso: una pressione operativa di 10 bar consente, a parità di forza spingente residua rispetto al

caso A ($0.225 \text{ bar}^{0.5}$), un recupero dell'83% (C2) con solo l'80% dell'area di membrana (C4).

Riassumendo le proprietà ed i vantaggi della rappresentazione in mappe occorre dire che le curve di recupero e di *short-cut* consentono di legare tra di loro le prestazioni, dimensioni e proprietà delle membrane alle diverse condizioni operative. Le curve di esercizio nella parte destra di **Figure 104** correlano, si è detto, tutti possibili indici di recupero e le corrispondenti dimensioni di unità di separazione a membrana di Pd al variare della forza spingente residua per una fissata pressione di esercizio.

Tuttavia, se l'**Eq. 33** è valutata muovendo non già lungo un percorso verticale a partire dall'asse delle ascisse ad un fissato valore di pressione ma lungo le curve parametriche a forza spingente residua costante (parte sinistra di **Figure 104**), allora si ottengono le curve di livello riportate a tratto marcato nella parte destra di **Figure 105** (per $\Delta P^{\text{Approach}}=0.225$ e $0.095 \text{ bar}^{0.5}$). Queste curve, che esprimono anch'esse l'indice di recupero in funzione del parametro $\text{Permeance} \cdot A^{\text{Membrane}}$, rappresentano tutti le possibili unità di separazioni a membrana operanti ad una stessa forza spingente residua e diversa pressione di esercizio.

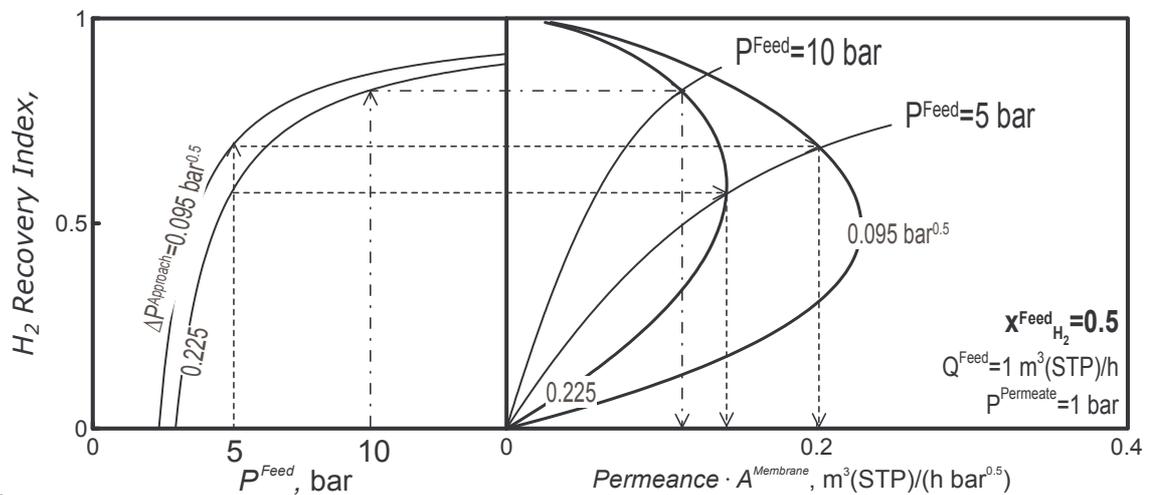


Figure 105 – Unità di separazione a membrane di Pd: curve di livello *iso*-forza spingente residua (0.225 and $0.095 \text{ bar}^{0.5}$) rappresentanti l'H₂ RI in funzione di $\text{Permeance} \cdot A^{\text{Membrane}}$.

Anche queste curve partono dall'origine degli assi in corrispondenza del minimo valore ammissibile della pressione di esercizio; cioè, quello che fornisce una forza spingente all'imbocco dell'unità di separazione che eguaglia la forza spingente residua che si

vuole realizzare. Le curve di livello terminano in un punto ideale avente recupero unitario ed area di membrana nulla ($Permeance \cdot A^{Membrane}=0$) per pressioni di esercizio infinite. Inoltre, queste curve hanno un massimo del parametro $Permeance \cdot A^{Membrane}$. La presenza di un massimo è dovuta al cambio di importanza relativa tra aumento di area di membrana e di forza spingente residua con la pressione di alimentazione (per bassi valori di questo parametro, l'area di membrana cresce di più della forza spingente media per un fissato incremento di H_2 RI; ad alta pressione di esercizio questa situazione si inverte).

Riducendo forza spingente residua le curve di livello si spostano verso il basso e verso destra del piano di rappresentazione. Anche il massimo si sposta verso più bassi recuperi e maggiori aree di membrana (una più bassa forza spingente media comporta una maggiore area di membrana).

L'impiego delle curve di livello, in pratica, consente di ottenere le informazioni sulla forza spingente residua e le valutazioni di short-cut tutte in un unico grafico non accoppiato, p.e. Figure 106

Inoltre, in questo grafico multi-asse diverse permeanze sono riportate (da quelle tipiche di membrane commerciali a quelle più alte di prototipi di laboratorio). Per ognuna di esse è possibile ottenere:

- a) l'area di membrana ed il corrispondente H_2 RI fissate le condizioni operative, come intersezione tra curve di esercizio e curve di livello;
- b) l'area di membrana e la forza spingente residua (o la pressione operativa di alimentazione) avendo fissato il recupero e la pressione operativa (o la forza spingente residua);

Per una membrana avente una permeanza di $5 \text{ m}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/(\text{m}^2 \text{ h bar}^{0.5})$ un recupero del 75% dell' H_2 contenuto in $1 \text{ m}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{h}$ di una corrente al 50% è possibile operando a 10 bar di pressione di esercizio e $0.41 \text{ bar}^{0.5}$ di forza spingente residua impiegando 0.092 m^2 di membrana (è questo il caso del pallino pieno di **Figure 106**)

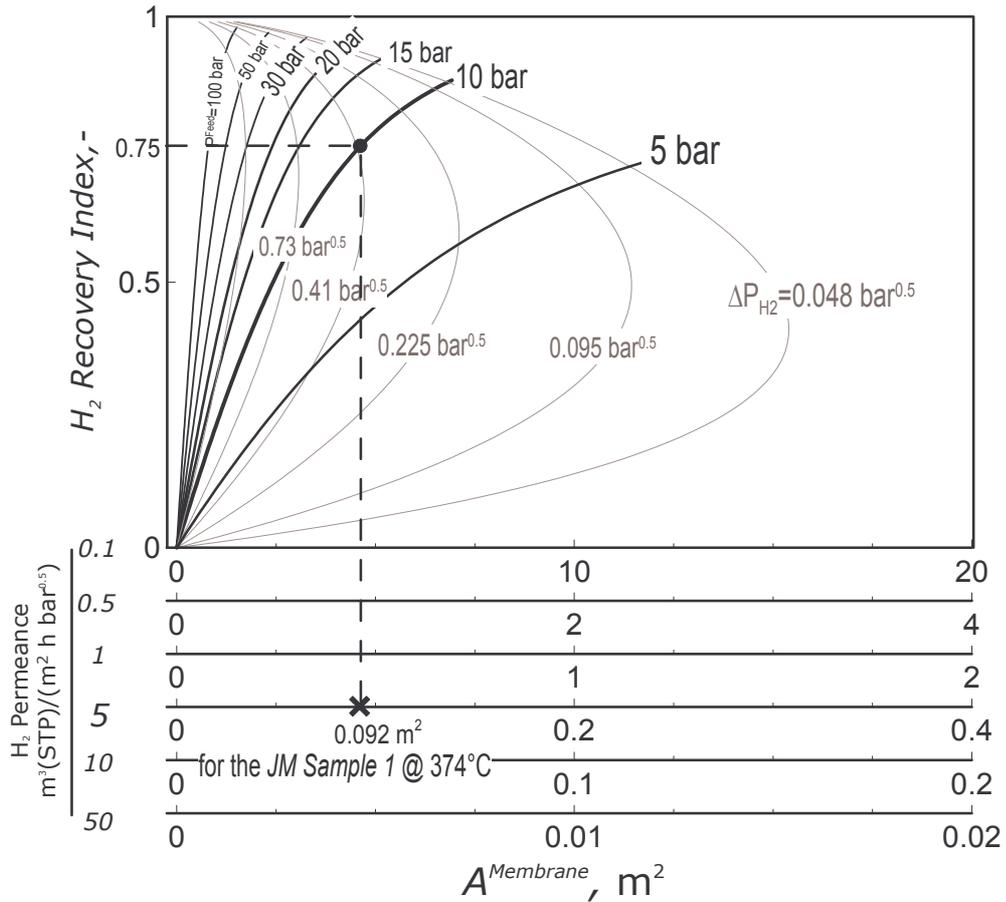


Figure 106 – Grafico multi-asse del recupero di H_2 in funzione dell'area di membrana, per diverse pressioni di alimentazione (curve marcate) e diverse forze spingenti residue (curve grigie). I diversi assi delle ascisse sono riferiti a diverse permeanze dell' H_2 . La permeanza dell' H_2 indicata è stata misurata sperimentalmente sul campione *JM Sample 1*, capitolo 3.

Finora sono stati illustrati i risultati relativi alla valutazione dell'area di membrana nel caso di alimentazione al 50% di H_2 (che è un interessante *case study* per via del fatto che 50% è una composizione tipica delle correnti di *reforming* di gas naturale). Al pari delle curve di recupero anche le curve di *short-cut* dipendono dalla composizione in H_2 della corrente da purificare. Aumentando la composizione molare, le curve di *short-cut* e le curve di livello sono *shiftate* in alto e verso destra nel piano delle mappe. Le curve di *short-cut* per 5 bar di pressione di esercizio e le curve di livello per $0.41 bar^{0.5}$ sono state calcolate per le frazioni molari di H_2 di 0.5 e 0.9 (**Figure 107**).

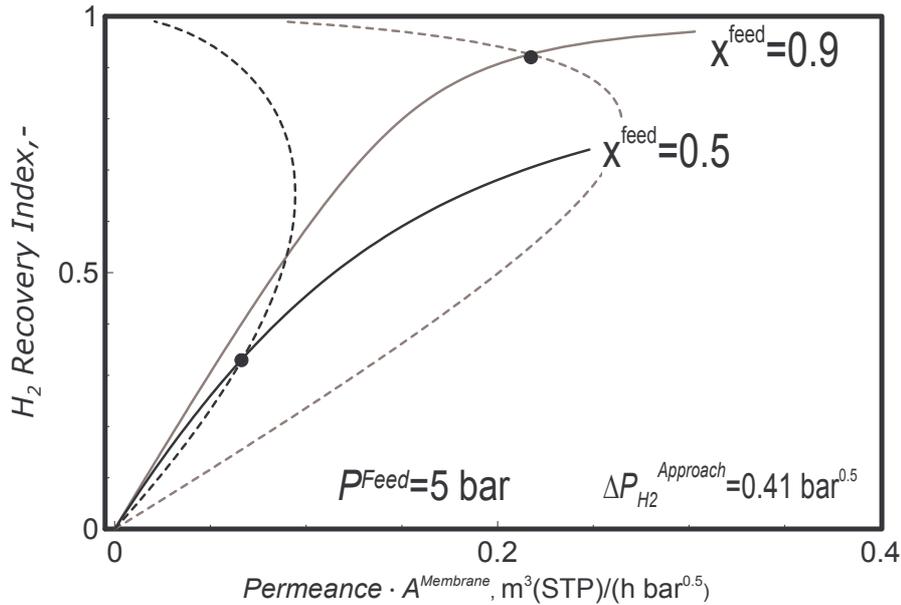


Figure 107 – Indice di recupero di H₂ in funzione del parametro $Permeance \cdot A^{Membrane}$, per le frazioni molari di H di 0.5 e 0.9 (curve nere e grigie rispettivamente) per una pressione di esercizio di 5 bar (linee continue) ed una forza spingente residua di 0.41 bar^{0.5} (linee tratteggiate).

Trattando la stessa portata di alimentazione ($1 \text{ m}^3(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})/\text{h}$), per una fissata area di membrana si ottiene un più alto indice di recupero di H₂ con una miscela al 90% rispetto alla miscela al 50% di H₂ (infatti, la maggiore forza spingente media dovuta al più alto tenore di H₂ promuove un maggiore flusso permeante); nello stesso tempo, usando alimentazioni più concentrate, una area di membrana inferiore è sufficiente a raggiungere lo stesso indice di recupero. Inoltre, i cerchi pieni rappresentano due diverse unità di purificazione a membrana di Pd operanti alla stessa pressione di alimentazione e con la stessa forza spingente residua: nel caso di alimentazione più concentrata, la più grande area di membrana è dovuta sia ad un indice di recupero maggiore che una maggiore quantità di H₂ permeata (più H₂ è contenuto nella corrente da purificare).

Confronto con la soluzione del bilancio di materia in forma differenziale

Al fine di avere una validazione, i calcoli di *short-cut* proposti sono stati confrontati con la soluzione di un bilancio di materia differenziale 1D. Questa soluzione è l'integrazione dell'Eq. 30 che porta alla variazione della portata di permeato lungo l'asse del permeatore (il che equivale a dire, in funzione dell'area di membrana o dell'indice di recupero).

In **Figure 108** i punti rappresentativi dei calcoli di *short-cut*, per diverse pressioni operative (5, 10 and 15 bar), diverse forze spingenti residue (0.41, 0.225, 0.95 e 0.48 bar^{0.5} corrispondenti a 1, 0.5, 0.2 e 0.1 bar di differenza di pressione trans-membrana) ed una frazione molare del 50% di H₂, sono indicati con i simboli vuoti. Questi punti sono stati ottenuti come intersezione tra curve operative e curve di livello. Nella stessa figura per ognuno dei punti di short-cut sono riportati i punti della soluzione più rigorosa relativi allo stesso valore di indice di recupero (simboli pieni).

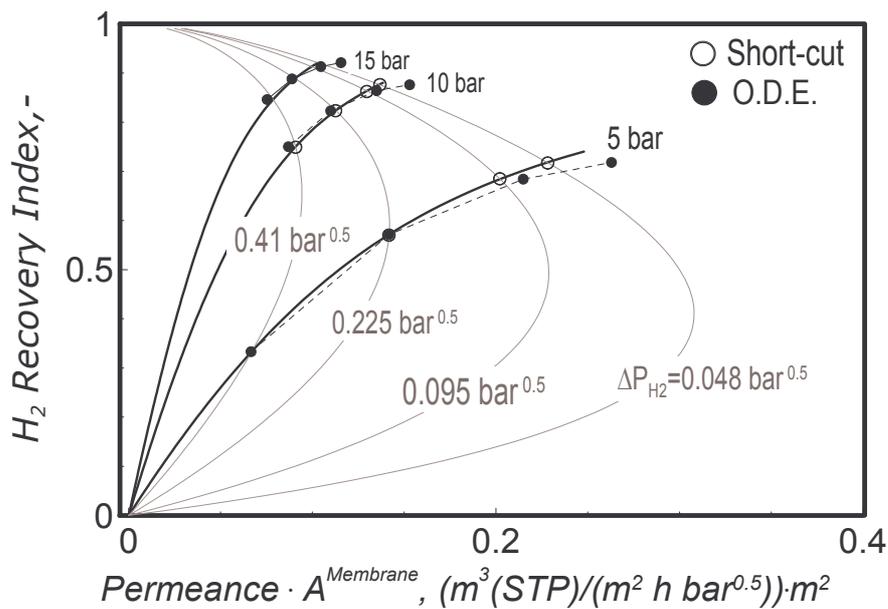


Figure 108 – Confronto tra *short-cut method* e 1-D O.D.E. (simboli pieni) per una composizione molare del 50% di H₂, 1 bar di pressione di permeato ed 1 Nm³/h di portata di alimentazione.

Per 5 bar di pressione di esercizio e alti valori della forza spingente residua, cioè bassi valori dell'indice di recupero, esiste un buon accordo tra *short-cut method* e soluzione rigorosa. Riducendo la forza spingente residua al di sotto di 0.225 bar^{0.5} lo *short-cut method* sottostima l'area di membrana necessaria al recupero richiesto. In particolare, per una forza spingente residua di 0.048 bar^{0.5} (circa l'8% del valore iniziale) l'errore

nella valutazione è di circa il 10%: Questo errore è destinato a crescere per separazioni più spinte ovvero per forze spingenti residue ancora più basse.

Comunque, a parità di forza spingente residua ($0.048 \text{ bar}^{0.5}$), l'errore si riduce passando a pressioni operative più alte. Bisogna notare che $0.048 \text{ bar}^{0.5}$ corrispondono al 4 e 3% della forza spingente all'imbocco del modulo per le pressioni di esercizio di 10 e 15 bar rispettivamente.

L'errore nella valutazione dell'area di membrana per mezzo dello *short-cut method* è

dovuto all'utilizzo, al posto dell'integrale della forza spingente ($\int_0^z \Delta P_{H_2}(z) \cdot dz$, **Eq. 30**),

del termine correlato alla forza spingente media ($\overline{\Delta P_{H_2}^{Sievvert}} \cdot z$, **Eq. 31**). Lo *short-cut method* fornisce una stima accurata quando questi due termini hanno all'incirca lo stesso valore.

La **Figure 109** riporta il confronto tra l'integrale della forza spingente ed il termine legato alla forza spingente media in funzione del indice di recupero di H_2 , per 10 bar di pressione di esercizio.

I due profili coincidono in quasi tutto l'intervallo di esistenza di H_2 RI, conseguentemente, l'errore è pressoché trascurabile a tutti i valori di recupero di H_2 .

Nella stessa figura le curve delle due funzioni relative ad una composizione di H_2 del 90%, mostrano come l'errore aumenti con la composizione, diventando non trascurabile la differenza tra le due curve per alti valori del recupero (separazioni spinte).

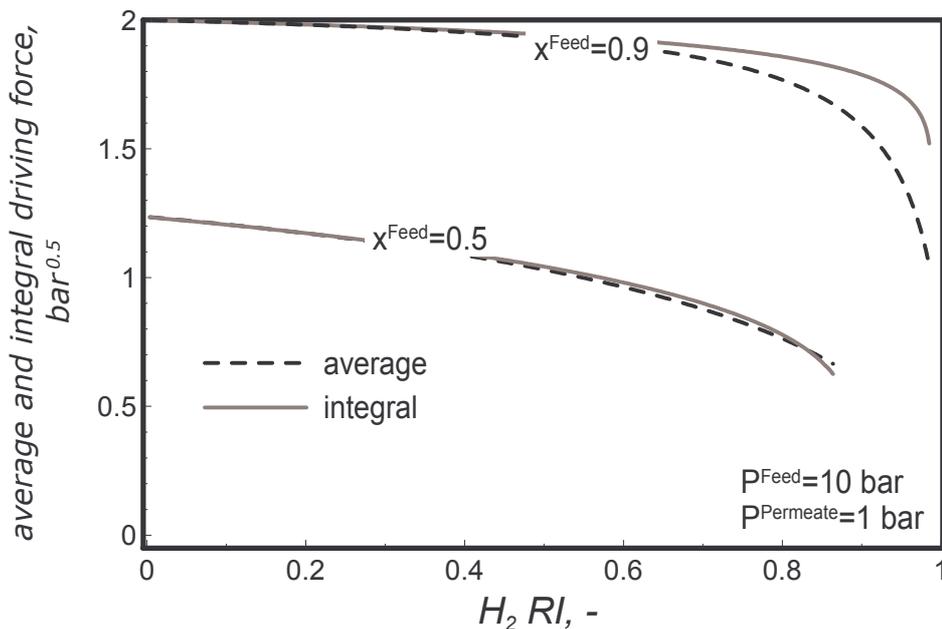


Figure 109 – Forza spingente media (linea tratteggiata) ed integrale della forza spingente (linea continua) lungo l'unità a membrane di Pd in funzione dell' H₂ RI per due diverse composizioni molari.

Il fatto che l'errore dello *short-cut method* aumenti per separazioni spinte (basse forze spingenti residue) e l'area di membrana in queste situazioni venga sottostimata è un risultato atteso. Paradossalmente infatti, lo *short-cut method*, prevede una area di membrana finita anche per forze spingenti residue nulle (→ equilibrio permeativo). Ma questo risultato è inaccettabile e lo *short-cut* non è da considerarsi valido per forze spingenti residue troppo piccole.

5.4. Risultati

Un ulteriore validazione dello *short-cut method* è proposta per mezzo del confronto con misure sperimentali di recupero di H₂ da miscele con N₂, effettuate su di una membrana commerciale avente 5 cm² di area di membrana.

In Tabella 27 sono riportati le condizioni operative e le prestazioni relative a tre diverse prove di permeazione con miscele H₂-N₂:90:10.

Tabella 27 – Purificazione di miscele H₂-N₂: misure sperimentali.

Test	Temperatura, °C	P ^{Feed} , bar	P ^{Permeate} , bar	H ₂ :N ₂ , %	Q ^{Feed} , cm ³ (25°C, 1 bar)/min	H ₂ RI osservato, -
1	374	5.3	1	90:10	120	0.30
2	378	4.8				0.29
3	397	5.7				0.42

Usando le curve di *short-cut method* ricavate per la composizione molare di 0.9 (Figura 110), e gli indici di recupero sperimentalmente ottenuti per le tre diverse misure, è stato possibile valutare per ognuna di esse il parametro $Permeance \cdot A^{Membrane}$ (Tabella 28).

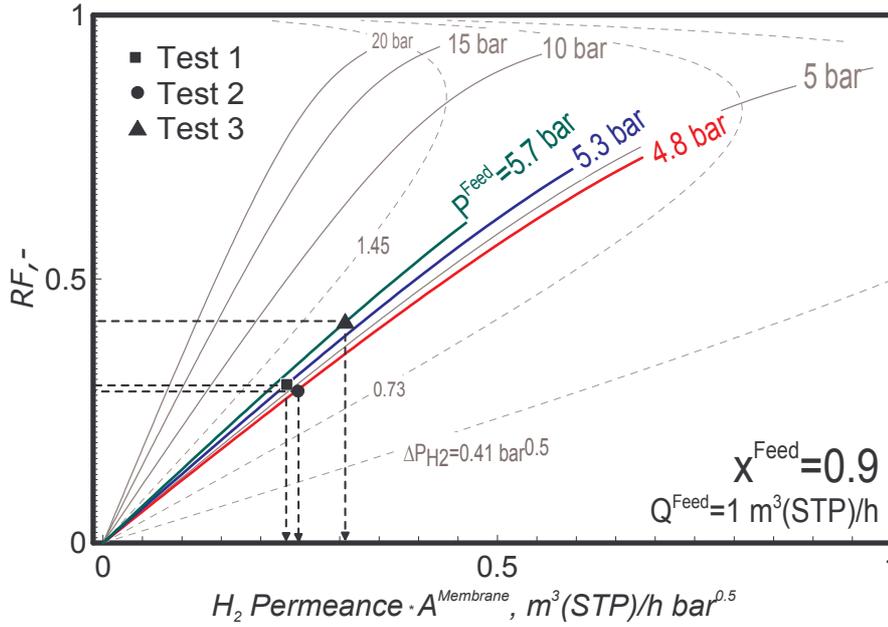


Figura 110 – Valutazione *short-cut* per tre diverse pressioni operative (5.7, 5.3 and 4.8 bar), composizione molare di H₂ del 90%, 1 bar di pressione di permeato ed 1 m³(25°C, 1 bar)/h di portata di alimentazione.

Inoltre, poiché le curve riportate nella **Figure 111** sono state ricavate per 1 m³(25°C, 1 bar)/h di miscela di alimentazione, va tenuto in conto che la portata effettiva impiegata è di 120 cm³(25 °C, 1 bar)/min; la Tabella 28 riporta anche i valori del parametro *Permeance*·*A*^{Membrane} relativi a questa portata effettiva:

Tabella 28 – Valori del parametro *Permeance*·*A*^{Membrane} relativi alle prove sperimentali (per unità di portata e per portata effettiva).

Test	<i>H₂ permeance</i> · <i>membrane area</i>	
	[1 m ³ (25°C, 1 bar)/h of feed flow rate]	per portata effettiva nel modulo di laboratorio [=120 cm ³ (25°C, 1 bar)/min]
	m ³ (25°C, 1 bar)/h bar ^{0.5}	cm ³ (25°C, 1 bar)/min bar ^{0.5}
1	0.23	3,792
2	0.25	4,083
3	0.31	5,093

Le stime dell'area di membrane di Pd sono ottenute dividendo, per ciascuna delle tre prove, il valore del parametro *Permeance*·*A*^{Membrane} per il corrispondente valore di permeanza (le temperature delle tre prove sono diverse). La Tabella 29 riassume queste

stime, che mostrano un eccellente accordo con il valore reale dell'area di membrana installata nel modulo impiegato nelle misure.

Tabella 29 – Valutazioni short-cut dell'area di membrane per tre diverse temperature.

<i>Test</i>	Temperatura, °C	<i>Permeance</i> , cm ³ (STP)/cm ² min bar ^{0.5}	<i>short-cut</i> $A^{Membrane}$, cm ²	<i>actual</i> $A^{Membrane}$, cm ²
1	397	7.37	5.01	5.00
2	374	5.47	4.97	
3	378	5.74	5.12	

5.5. Conclusioni

In questo capitolo è stato proposto uno *short-cut method* per la valutazione dell'area di membrana di Pd da installare in una unità di separazione/purificazione di H₂. Questo metodo valuta l'area necessaria in funzione delle condizioni operative (composizione dell'alimentazione, pressione operativa o forza spingente residua), delle prestazioni richieste (indice di recupero di H₂) e delle caratteristiche della membrana (la permeanza dipende da temperatura e spessore).

Lo short-cut method è stato sviluppato impiegando semplici relazioni matematiche:

- Bilancio globale di H₂ sull'unità a membrana;
- Definizione dell'indice di recupero di H₂;
- Bilancio di H₂ attraverso la membrana di Pd considerando la forza spingente media tra ingresso ed uscita anziché l'espressione differenziale (è proprio questo lo *short-cut method*).

Il metodo è stato sviluppato per un regime *diffusion-controlled* della permeazione dell'H₂, ma esso è assolutamente generale e qualsiasi legge di permeazione può essere sostituita alla legge di *Sievert*. In questa trattazione non si sono considerate caduta di pressione nel modulo a membrana, polarizzazione per concentrazione o effetto di inibizione da CO.

Sono state ottenute mappe generalizzate per diversi valori della composizione di H₂ che consentono fissate le condizioni operative (pressione di esercizio e forza spingente residua o pressione di esercizio e recupero di H₂ richiesto) di valutare l'area di

membrana a meno del valore della permeanza (che dipende dal tipo di membrana commerciale che si intende impiegare e dalla temperatura).

Inoltre, è stata sviluppata una semplice relazione esprimente l'indice di recupero di idrogeno, $H_2 RI$, in funzione della differenza di pressione parziale trans-membrana, una volta assegnate le pressioni di alimentazione e permeato e la composizione della corrente da purificare. Questa relazione consente anche di valutare il massimo recupero teorico di H_2 (corrispondente ad una differenza nulla di pressione parziale trans-membrana).

Questo metodo ha mostrato un buon accordo con: (a) soluzione di bilanci differenziali 1D di H_2 (l'errore nella valutazione dell'area di membrana diminuisce con la pressione di esercizio ed aumenta con la composizione della corrente da purificare); (b) misure sperimentali effettuate su di una membrana commerciale alimentata con miscele $H_2:N_2=90:10$ a diverse pressioni di esercizio e temperatura.

**Cap. 6. RIMOZIONE DI CO₂ DA FLUE GAS: POSSIBILITÀ
DELLE MEMBRANE COMMERCIALI**

6.1. Introduzione

In questo capitolo ci si muove nell'ambito di un problema diverso ma complementare a quello della purificazione di H₂: la riduzione delle emissioni gassose responsabili del *global warming* per mezzo della purificazione/separazione a membrana.

Il desiderio di proteggere il clima ha motivato negli ultimi anni un sempre più crescente interesse nel problema del surriscaldamento dell'atmosfera terrestre e, conseguentemente, uno sforzo nel cercare di ridurre il consumo di combustibili fossili, migliorando l'efficienza energetica dei grossi processi industriali e, nel contempo, ricorrendo sempre più a fonti rinnovabili. Affianco di queste attività, la riduzione del riscaldamento globale si persegue anche cercando di ridurre le emissioni dei gas serra, primo tra tutti la CO₂, per mezzo della cattura/stoccaggio⁶⁹ dagli scarichi dei grossi impianti industriali (cementifici, acciaierie, impianti petrolchimici, ma soprattutto impianti di potenza).

In particolare, oltre alla *pre-combustion capture* della CO₂^{70, 71, 72} promettente alternativa per migliorare gli impianti a ciclo combinato, la maggior attenzione è riversata sul problema della *post-combustion capture*, come testimonia per esempio, per rimanere nell'ambito delle tecnologie a membrana, la grande quantità di polimeri diversi studiati per la separazione CO₂/N₂⁷³. Infatti, la *membrane gas separation* sembra essere una promettente alternativa a processi più consolidati⁷⁴, ma dalle più elevate richieste energetiche (assorbimento liquido con ammine⁷⁵, assorbimento abbinato a membrane contactors^{76, 77}, assorbimento su carboni attivi hanno tutti grossi costi di rigenerazione).

⁶⁹ D.R. Simbeck, *CO₂ capture and storage – the essential bridge to the hydrogen economy*, Energy 29 (2004) 1633-1641.

⁷⁰ R. Bredesen, et al. *High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture*, Chemical engineering and Processing, 43 (2004), 1129-1158

⁷¹ A. Corti, D. Fiaschini, L. Lombardi, *Carbon dioxide removal in power generation using membrane technology*, Energy 29 (2004) 2025-2043

⁷² S.P. Kaldis, G. Skodras, G.P. Sakellariopoulos, *Energy and capital cost analysis of CO₂ capture in coal IGCC processes via gas separation membranes*, Fuel Processing Technology 85 (2004) 337– 346

⁷³ C.E. Powell, G.G. Qiao, *Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases*, J. Mem. Sci. 279 (2006) 1–49, review.

⁷⁴ E. Favre, *Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?*, J. Mem. Sci. 294 (2007) 50–59

⁷⁵ H. Herzog, *What future for carbon capture and sequestration?*, Env. Sci Tech. 35(7), 2001, 148-153.

⁷⁶ S.H. Y.K.-S. Lee, B. Sea, Y.-I. Park, K.-H. Lee, *Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas*, J. of Mem. Sci. 257 (2005) 156–160.

⁷⁷ Y. Lee, R.D. Noble, B.-Y. Yeomb, Y.-I. Park, K.-H. Lee, *Analysis of CO₂ removal by hollow fiber membrane contactors*, J. of Mem. Sci. 194 (2001) 57–67

Bounaceur⁷⁸ studiando le potenzialità ed i limiti della processi di separazione gassosa a membrana ha mostrato i vantaggi energetici di questa rispetto all'assorbimento con ammine (0.5-1 contro 4-6 GJ/ton di CO₂) nei casi in cui però i recuperi siano inferiori all'80% e la composizione delle miscele di partenza sia superiore al 20%. Infatti con la composizioni attorno al 10% sono richieste selettività ideali CO₂/N₂ superiori a 100, laddove per la maggior parte delle membrane commerciali questa è inferiore a 50.

Tuttavia, poiché gli obiettivi del protocollo di Kyoto fissano in 5.2% di riduzione rispetto alle emissioni del 1990 l'obiettivo, in termini di abbattimento, da raggiungere entro il 2012, in questo capitolo si vuole mostrare come le membrane commerciali (basse selettività CO₂/N₂) siano in grado di fornire piccoli contributi, comunque importanti, nello sforzo collettivo verso la soluzione del problema. Per esempio è possibile consentire agli impianti di potenza già esistenti di rientrare nei limiti del protocollo di Kyoto (cioè le loro emissioni al 1990) per mezzo di recuperi parziali delle emissioni di gas serra.

In pratica in questo capitolo sarà presentato un modello a-dimensionale per la simulazione di processi di purificazione gassosa a membrana. La simulazione di *removal* di CO₂ da correnti di *flue gas* di impianti di potenza per mezzo di membrane commerciali consentirà di valutare l'effetto dei parametri a-dimensionali caratteristici della permeazione a membrana sui principali indici di prestazione di processo; mentre il confronto tra sistemi in pressioni e sistemi che impiegano il vuoto⁷⁹ consentirà di valutare come variano i costi di installazione ed i costi di esercizio delle unità di purificazione a membrana.

6.2. Modello a-dimensionale per l'analisi delle performance di unità a membrane per la gas separation

In questo paragrafo si propone un modello a-dimensionale 1D per la permeazione equicorrente in stazionario al fine di effettuare un'analisi del processo di permeazione di miscele gassose in moduli a membrana. L'obiettivo dell'analisi essendo evidenziare l'influenza che le condizioni operative hanno sulle performance del sistema.

Le ipotesi in cui è sviluppato questo modello sono:

⁷⁸ R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, E. Favre, *Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study*, Energy 31 (2006) 2556-2570.

⁷⁹ M.-B. Hagg, A. Lindbrathen, *CO₂ capture from natural gas fired power plants by using membrane technology*, Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005) 7668-7675.

- assenza di dispersione assiale nelle miscele di feed o permeato
- assenza di profili radiali all'interno del modulo (assenza di polarizzazione per concentrazione);
- assenza di perdite di carico in direzione assiale in entrambi i lati del modulo a membrana;
- permeazione isoterma (effetto di *Joule-Thomson* trascurabile);
- assenza di sweep gas nel lato di permeato.

Il modello matematico, in queste ipotesi, consiste nei bilanci di massa scritti per tutte (N^{Specie}) le specie presenti nella corrente da purificare e per entrambi i lati della membrana.

Scritti in termini di portata volumetrica i bilanci di materia non sono altro che le seguenti equazioni differenziali del I ordine⁸⁰, per il lato di alimentazione:

$$\text{lato Feed} \quad \frac{dQ_i^{Feed / Retentato}}{dz} = -a \text{Permeance}_i \text{DrivingForce}_i \quad \text{Equazione 11}$$

for $i=1, \dots, N^{Specie}$

e le seguenti equazioni algebriche per il lato di permeato:

$$\text{lato Permeato} \quad Q_i^{Permeate}(z) = Q_{i,0}^{Permeate} - Q_i^{Permeate}(z) \quad \text{for } i=1, \dots, N^{Specie} \quad \text{Equazione 12}$$

dove la i -esima *DrivingForce* è la differenza tra le potenze n -esime delle pressioni parziali della specie i -esima stessa:

$$\text{DrivingForce}_i = P_i^{Feed / Retentate^n} - P_i^{Permeate^n}$$

ed a è l'area specifica di membrana di membrana per unità di lunghezza.

Una volta assegnate temperatura e pressioni (di *Feed/Retentate* e *Permeato*), queste $2 \cdot N^{Specie}$ equazioni, che rappresentano un sistema concatenato di equazioni differenziali ordinarie ed equazioni algebriche, sono facilmente integrate per tutta la lunghezza del modulo con una procedura iterativa a partire dalle condizioni al contorno (ottenute da composizione e portata di *Feed*):

⁸⁰ Queste equazioni sono quelle impiegate nel capitolo 2 per la simulazione di purificazione di H₂ con membrane polimeriche.

$$\begin{array}{l} \text{lato Feed/Retentate} \\ Q_i^{\text{Feed/Retentate}}(z=0) = Q_{i,0}^{\text{Feed/Retentate}} \\ \text{for } i=1, \dots, N^{\text{Specie}} \end{array} \quad \text{Equazione 13}$$

$$\begin{array}{l} \text{lato Permeato} \\ Q_i^{\text{Permeate}}(z=0) = Q_{i,0}^{\text{Permeate}} \text{ for } i=1, \dots, N^{\text{Specie}} \end{array} \quad \text{Equazione 14}$$

Per passare alla forma a-dimensionale delle equazioni occorre definire le seguenti variabili a-dimensionali:

$$\begin{array}{l} \text{portata a-dimensionale} \\ \text{(per Feed e Permeate side)} \\ \varphi_i = \frac{Q_i}{Q_{i,0}} \\ \\ \text{coordinata a-dimensionale} \\ \zeta = \frac{z}{L} \end{array}$$

Riscrivendo i bilanci in forma a-dimensionale il sistema di equazioni diventa:

$$\begin{array}{l} \text{lato Feed} \\ \frac{d\varphi_i^{\text{Feed/Retentate}}}{d\zeta} = -\Theta_i \left(x_i - \frac{1}{\Phi^n} y_i \right) \text{ for } i=1, \dots, N^{\text{Specie}} \end{array} \quad \text{Equazione 15}$$

$$\begin{array}{l} \text{lato Permeato} \\ \varphi_i^{\text{Permeate}}(\zeta) = \varphi_{i,0}^{\text{Permeate}} - \varphi_i^{\text{Permeate}}(\zeta) \text{ for } i=1, \dots, N^{\text{Specie}} \end{array} \quad \text{Equazione 16}$$

Cioè i profili delle portate a-dimensionali delle N^{Specie} specie lungo il modulo a membrana, in entrambi i lati della membrana, dipendono solo dal valore degli Θ_i (per $i=1, \dots, N^{\text{Specie}}$) e Φ , che sono i due parametri a-dimensionali che caratterizzano il processo di permeazione gassosa a membrana:

$$\begin{array}{l} \text{numero di permeazione}^{81} \\ \Theta_i = \frac{\text{Permeance}_i P^{\text{Feed}^n} a L}{Q_{i,0}^{\text{Feed}}} \end{array} \quad \text{Equazione 17}$$

$$\begin{array}{l} \text{Rapporto delle pressioni} \\ \Phi = -\frac{P^{\text{Feed}}}{P^{\text{Permeate}}} \end{array} \quad \text{Equazione 18}$$

Il primo è il numero di permeazione e può essere inteso come una permeanza a-dimensionale, l'altro è un parametro da cui dipende la forza spingente a-dimensionale.

x_i e y_i , frazioni molari della specie i -esima in fase *Feed* ed in fase *Permeate* rispettivamente, sono localmente ricavabili dalle variabili a-dimensionali e dalle definizioni di queste:

⁸¹ T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka, M. Asaeda, *Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors*, AIChE J. 50 (11), 2004, 2794-2805.

Equazione 19

$$x_i = \frac{\varphi_i^{Feed} Q_{i,0}^{Feed}}{\sum_{j=i}^{N^{Specie}} \varphi_j^{Feed} Q_{j,0}^{Feed}}$$

Equazione 20

$$y_i = \frac{\varphi_i^{Permeate} Q_{i,0}^{Permeate}}{\sum_{j=i}^{N^{Specie}} \varphi_j^{Permeate} Q_{j,0}^{Permeate}}$$

Il numero di permeazione per la specie *i*-esima, Θ_i , può essere inteso come il confronto tra meccanismi di trasporto diversi all'interno del modulo a membrana:

$$\Theta_i = \frac{\text{Quantità di materia permeate nell'unità di superficie}}{\text{Quantità di materia trasportata per moto d'insieme}} \quad \text{Equazione 21}$$

Un grande valore di Θ_i indica che la permeazione della specie *i*-esima è molto più grande del trasporto convettivo. Alte pressioni di alimentazione, P^{Feed} producendo alte forze spingenti favoriscono la permeazione. Al contrario, alte portate significano bassi tempi di permanenza della corrente da purificare e quindi piccoli tempi di contatto tra specie permeante e membrana con conseguente ottenimento di bassi stage-cut.

Il secondo parametro a-dimensionale, Φ , rapporto tra le pressioni di *Feed* e *Permeate*, dà una misura della massima separazione ottenibile in un processo di permeazione (gassosa) a membrana^{82, 83}. Infatti la forza spingente a-dimensionale si annulla quando è nullo il termine in parentesi nel secondo membro delle equazioni di bilancio, cioè quando:

$$\frac{y_i}{x_i} = \Phi \quad \text{Equazione 22}$$

Se si esprimono le permeanze di tutte le altre specie in funzione della permeanza della specie di riferimento, per mezzo della selettività ideale della membrana, allora è possibile ottenere la seguente relazione:

$$\Theta_j = \frac{1}{\alpha_{ij}} \frac{x_{i,0}}{1 - x_{j,0}} \Theta_i \quad \text{per } j = 1, \dots, N^{Specie} \text{ e } j \neq i \quad \text{Equazione 23}$$

⁸² R. W. Baker, *Future directions of membrane gas separation technology* Membrane technology, 2001, Issue: 138, 5-10.

⁸³ R.W. Baker, *Membrane technology and applications*, McGraw Hill, NewYork, NY (2000), Ch. VIII.

Cioè, la soluzione del sistema di equazioni che descrive il comportamento di un modulo a membrana per la purificazione di una corrente dalla composizione assegnata dipende solo dal rapporto delle pressioni, Φ , e dal numero di permeazione della specie di riferimento, Θ_i , essendo le selettività ideali, α_{ij} , una proprietà della membrana impiegata.

Lo studio a-dimensionale delle equazioni che governano la permeazione gassosa può essere applicato anche alla purificazione dell'H₂ in membrane di Pd o sue leghe e caratterizzato, per esempio, nel caso di permeazione controllata dalla diffusione (legge di Sievert, $n=0.5$). Nel caso di sistemi operanti in assenza di *sweep gas* (H₂ puro nel permeato) il sistema si riduce ad una sola equazione differenziale ordinaria esprimente il bilancio di massa dell'H₂ (l'unica specie permeante):

$$\frac{d\varphi_{H_2}^{Feed}}{d\zeta} = -\Theta_{H_2} \left(x_{H_2} - \frac{1}{\Phi^{0.5}} \right)$$

La distribuzione della portata di permeato lungo il modulo è ottenuta per mezzo di una equazione algebrica dalla portata di alimentazione e dal valore locale della corrente di retentato.

Il numero di permeazione in questo caso è

$$\Theta_{H_2} = \frac{Permeance_{H_2} \ a \ L}{Q_{H_2,0}^{Feed}} P^{Feed^{0.5}}$$

Ad esempio, per il modulo contenente la membrana Johnson Matthey® impiegato nella parte sperimentale (capitolo 3), alla temperatura di 374°C e con una portata di 100 cm³(25°C, 1 bar)/min al 50% di H₂ e 10 bar di pressione di *Feed* il numero di permeazione è: $\Theta_{H_2} = 4.1$.

6.3. Simulazione di purificazione di correnti di flue gas in impianti di potenza

Impiegando le equazioni a-dimensionali di modello di permeatore 1D sono state effettuate delle simulazioni di recupero di CO₂ da correnti aventi una composizione tipica delle correnti di scarico degli impianti di potenza.

Poiché l'oggetto di questa simulazione è quello di studiare il recupero dell'anidride carbonica e l'effetto delle principali variabili operative su di esso, si considera una corrente bi-componente CO₂-N₂, con una composizione in anidride carbonica del 13%, tipica per questo tipo di applicazioni.

Tabella 30 – Composizione della corrente di *flue gas*.

Specie	frazione molare, %
CO ₂	13
N ₂	87

Per quanto detto precedentemente si utilizza, in questa simulazione, una membrana avente una permeanza di 3.66E-02 m³(25°C, 1 bar)/m² h bar ed una selettività ideale $\alpha_{CO_2/N_2}=29^{84, 85}$ (che rappresenta un valore medio nel diagramma di Robeson⁸⁶).

Inoltre, impiegando alcuni dati relativi alla composizione delle correnti di retentato (triangoli) e permeato (pallini) ottenute per mezzo di misure di purificazione di miscele CO₂/N₂=9:91% è stata testata la validità del metodo (curve continue, Figura 112).

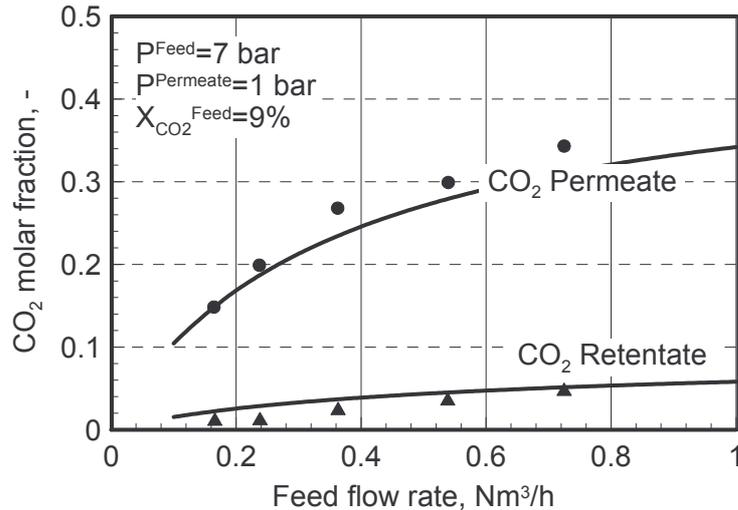


Figura 112- Dati sperimentali e curve di modello di composizione di corrente di permeato e retentato nella purificazione di una miscela CO₂:N₂=9:91%.

Per quanto riguarda la geometria, si considera un'area specifica di membrana di 20 m²/m ed una lunghezza del modulo L=50 cm.

Il rapporto delle pressioni, Φ , è stato scelto pari a 10 ed il numero di permeazione, Θ_{CO_2} , pari a 14 (con $\Theta_{N_2}=0.72$).

Le equazioni di bilancio sono state integrate per mezzo di una procedura iterativa partendo dalle condizioni operative impiegate. Il valore della *i*-esima composizione fittizia del 1° punto della miscela di permeato ($\zeta=0$), necessario per avviare l'integrazione, è stato scelto come rapporto tra flusso permeante massimo (frazione molare nulla nel permeato) della specie *i*-esima e flusso permeante massimo totale. Questo fatto produce una discontinuità dei profili nei primi punti del dominio di integrazione; questa discontinuità è stata corretta per mezzo di una estrapolazione dai polinomi ortogonali interpolanti.

⁸⁴ F.Scura, G. Barbieri, E. Drioli, *Carbon dioxide removal from power plants flue gas using gas separation membranes*, proceedings of the ECI Conference on Advanced Membrane Technology III: Membrane Engineering for Process Intensification, p. 102 (2006)

⁸⁵ F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, *CO₂ removal from power plants flue gas: comparison of different membrane gas separation configurations*, European Process Intensification Conference (EPIC2007) Copenhagen, 19-20 September 2007.

⁸⁶ L. Robeson, *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*, J. Membr. Sci. 62 (1991) 165.

La Tabella 31 riepiloga il valore delle principali variabili di simulazione

Tabella 31 – Parametri impiegati nella simulazione.

Parametro, []	valore
CO ₂ Permeance, m ³ (25°C, 1 bar)/m ² h bar	6.1
a, m ² /m	20
L, m	0.5
Θ_{CO_2} , -	14
Φ , -	10
$X_{CO_2}^{Feed}$, -	13%
α_{CO_2/N_2} , -	29
$\Delta\zeta$, -	0.01

Nella figura che segue sono riportati i profili di portata a-dimensionale di CO₂ e N₂ in funzione di ζ , ascissa a-dimensionale del modulo a membrana. Entrambe le curve decrescono con un gradiente che si riduce progressivamente muovendo verso l'uscita del modulo. La portata a-dimensionale di CO₂, si riduce molto di più di quella dell'N₂ (circa il 50% contro poco più del 6%), come è facilmente atteso dal confronto tra i numeri di permeazione delle due specie (14 contro 0.72).

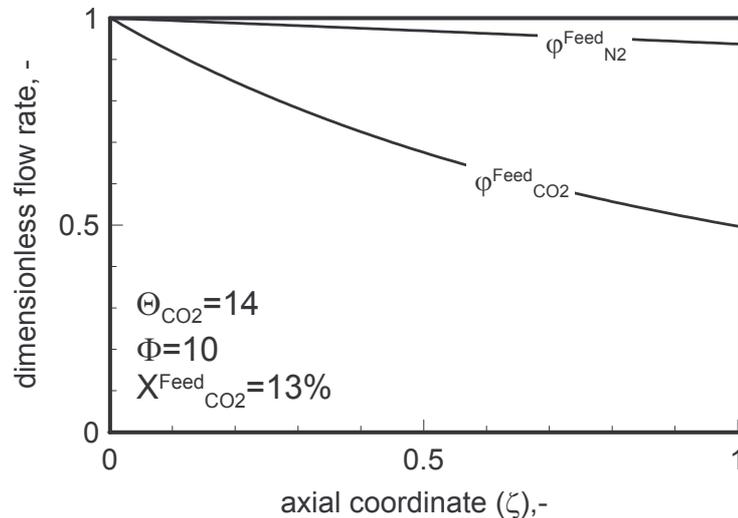


Figura 113 – Profili a-dimensionali di portata di CO₂ ed N₂ nel lato di Feed nel modulo a membrana.

I profili di portata a-dimensionali di CO₂ e N₂ nel permeato sono ottenuti per complemento dalle corrispondenti portate di retentato.

Le portate a-dimensionali permettono di studiare il comportamento delle singole specie, cioè di capire quanto la singola portata aumenta o diminuisce rispetto al suo valore iniziale, ma non fornisce direttamente indicazioni della quantità effettivamente permeata dell'una o dell'altra specie. Per fare questo è possibile analizzare i profili di portata dimensionale che si ottengono, per esempio, dalla **Figura 113** caratterizzando il sistema per mezzo del *setting* di 1 parametro (portata di CO₂ o pressione di *Feed*). Per 10 bar della pressione di *Feed*, da cui, per $\Theta_{CO_2}=14$ si ottengono 4,333 cm³(25°C, 1 bar), è possibile ricavare i profili effettivi di portata nel lato di alta pressione effettiva per le due specie (Figura 114).

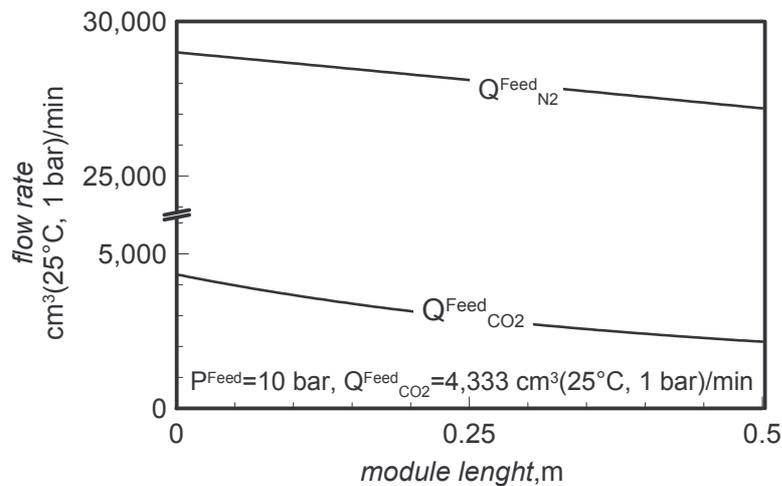


Figura 114 – Profili di portata di CO₂ e N₂ lungo l'asse del modulo per una pressione operativa di 10 bar.

Dai profili dimensionali di portata è possibile valutare le quantità di CO₂ e N₂ effettivamente permeate attraverso la membrana (per questo caso 2,200 e 1,800 cm³(25°C, 1 bar)/min, per la CO₂ e l'N₂ rispettivamente) che sono prossime tra loro perchè il pur buon valore di selettività ideale (=29) è controbilanciato dalla bassa concentrazione della CO₂ (13%).

La Figura 115 riporta i profili di frazione molare di CO₂ nelle correnti di alimentazione e permeato. In entrambi i lati della membrana la composizione di CO₂ diminuisce lungo il modulo per effetto della progressiva permeazione. Infatti, poiché la CO₂ permea molto più velocemente dell'N₂ la sua composizione nel lato retentato diminuisce continuamente; inoltre, poiché la sua forza spingente si esaurisce prima, anche il rapporto tra i flussi permeanti in ogni nuova sezione del modulo diventa più favorevole all'N₂, che quindi aumenta progressivamente la sua composizione nel permeato. Questo fatto, del resto, è abbastanza ovvio se si considera che, per sistemi molto lunghi si

tenderebbe allo stage-cut totale che prevede composizione del permeato uguale a quella della alimentazione.

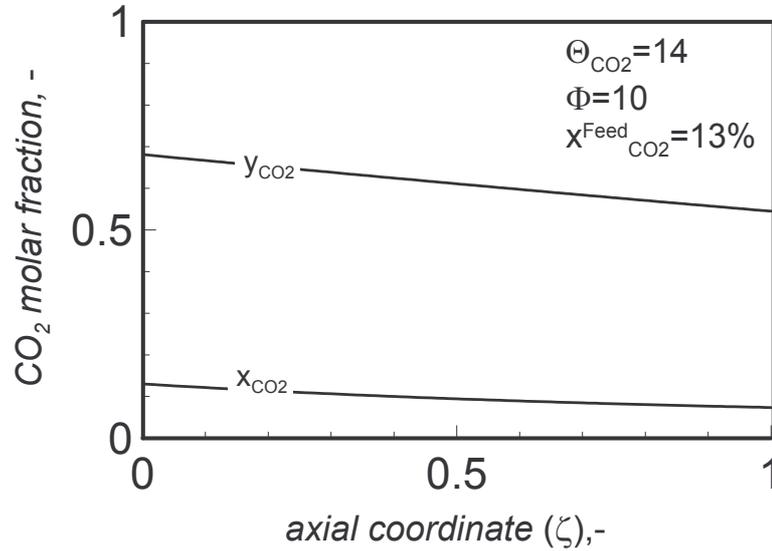


Figura 115 – Profili di composizione di CO₂ nei due lati della membrana.

Chiaramente, anche la composizione della corrente di permeato ed i profili di portata all'interno del modulo a membrana dipendono da numero di permeazione e rapporto delle pressioni.

La Figura 116 riporta i profili a-dimensionali di CO₂ nella corrente di retentato per diversi valori del numero di permeazione, per un rapporto delle pressioni di 10.

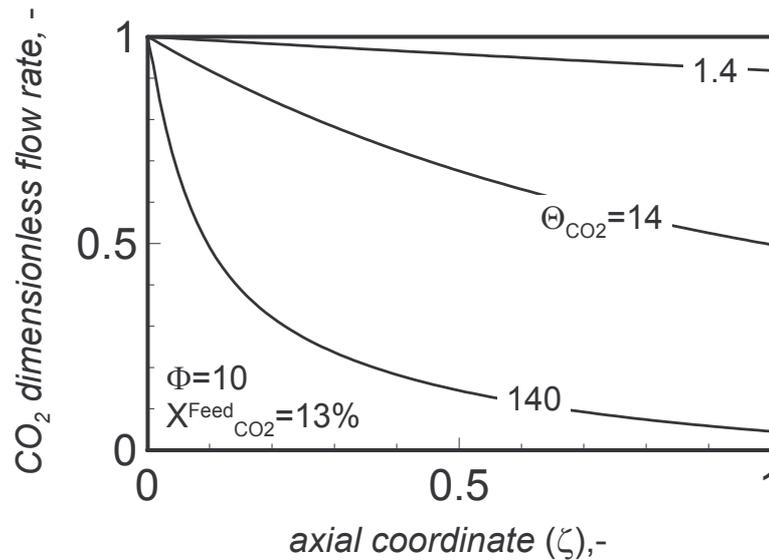


Figura 116 – effetto del numero di permeazione sul profilo di portata a-dimensionale di CO₂ nel modulo a membrana.

È possibile osservare che diminuendo il numero di permeazione (ridotto di un fattore 10 rispetto al caso di riferimento) la variazione di portata a-dimensionale della CO₂ si riduce, mentre per un alto valore di Θ_{CO_2} la portata residua all'uscita del modulo è quasi nulla. Questo comportamento è semplicemente spiegato col fatto che aumentando (o diminuendo) il numero di permeazione rispetto al caso di riferimento si aumenta (o si riduce) l'importanza della permeazione rispetto alla trasporto convettivo (maggiore permeanza, maggiore pressione, minore portata o viceversa).

In Figura 117 sono riportati i profili di composizione di CO₂ nella corrente di permeato lungo l'asse del modulo a membrana per i tre diversi valori di Θ_{CO_2} . L'effetto prodotto è una diminuzione della composizione di CO₂ all'aumentare del numero di permeazione. Questo risultato è in linea con quanto mostrato finora (infatti, l'aumento del numero di permeazione comporta una più alta variazione di portata a-dimensionale di CO₂ e, quindi, una riduzione della sua forza spingente; questo favorisce la permeazione dell'N₂ che diluisce la corrente di permeato).

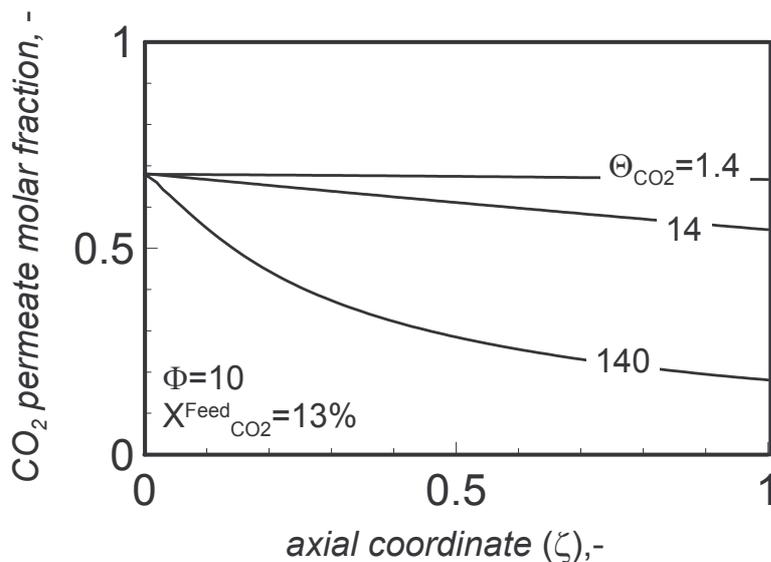


Figura 117 – Effetto del numero di permeazione sul profilo di composizione molare di CO₂ nel permeato.

Una grossa variazione di portata lungo il modulo significa, dal punto di vista globale dell'unità di separazione, un grande stage-cut: questo fatto si traduce in una riduzione della composizione della corrente di permeato all'uscita del modulo all'aumentare del numero di permeazione. Questa variabile è limitata inferiormente dal valore di composizione dell'alimentazione ed una semplice estrapolazione della curva di Figura 118 consente di valutare il massimo valore consentito di questo parametro (indicato dal

pallino vuoto sulla retta di composizione 13%), per il quale si verificherebbe *stage-cut* completo e per il quale non si otterrebbe, di fatto, alcuna separazione ma solo un degrado di energia (la corrente finale con la stessa composizione dell'alimentazione, ma con una pressione inferiore).

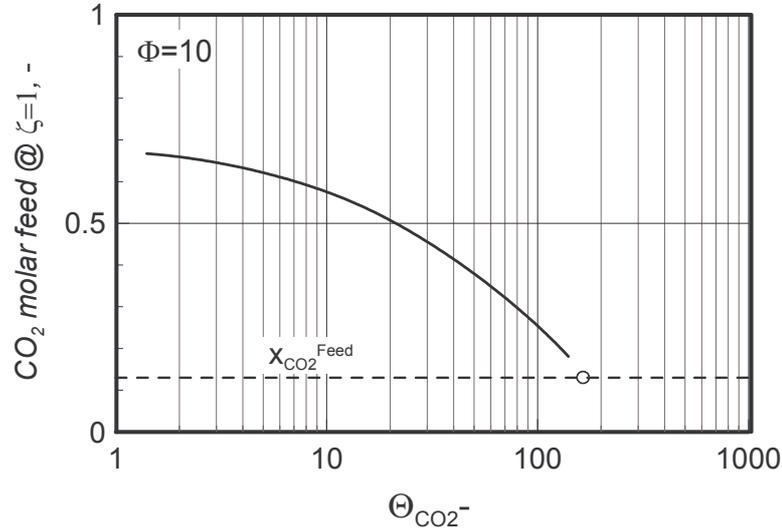


Figura 118 – Effetto del numero di permeazione sulla composizione di permeato all'uscita del modulo.

In Figura 119 sono riportati i profili della portata a-dimensionale di CO₂ nel lato retentato lungo il modulo a membrana per diversi valori del rapporto delle pressioni. Aumentando il valore di Φ , a parità di tutti gli altri parametri, la portata a-dimensionale diminuisce, perché in ogni sezione del modulo aumentano forza spingente e flusso permeante a-dimensionale.

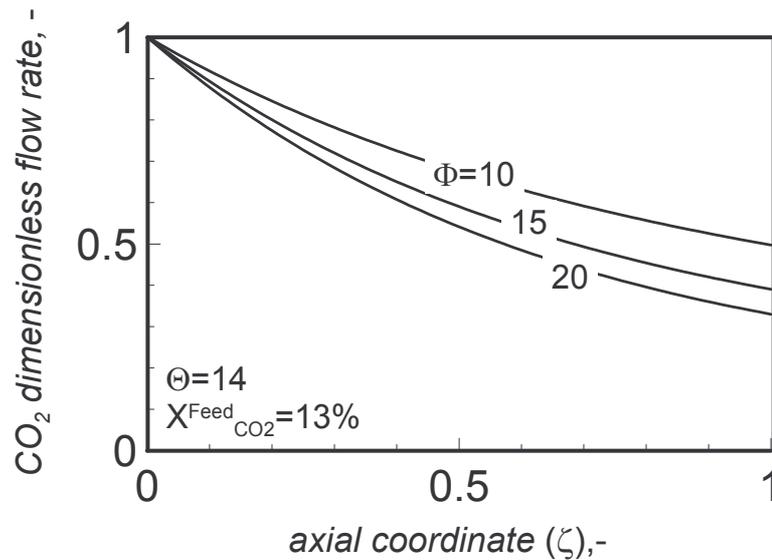


Figura 119 – Effetto del rapporto depressione sul profilo di portata a-dimensionale di CO₂ nel modulo a membrana.

In Figura 120 sono riportati i profili di composizione del permeato lungo l'asse del modulo per i tre diversi valori del rapporto delle pressioni, a parità del numero di permeazione ($\Theta_{CO_2}=14$). La composizione media della corrente aumenta all'aumentare del rapporto delle pressioni. Questo fatto è dovuto all'aumento relativo delle singole forze spingenti per le diverse specie. Infatti, parità di numero di permeazione significa per esempio che, per avere diversi valori di Φ , deve variare la pressione di permeato nel sistema. In queste condizioni passare da $\Phi=10$ a $\Phi=20$ significa dimezzare la pressione di permeato con maggior aumento relativo della forza spingente delle specie meno concentrate. Per questo motivo il flusso permeante della CO₂ aumenta di più di quello dell'N₂ e la corrente di permeato è più ricca del componente meno presente nella miscela di alimentazione.

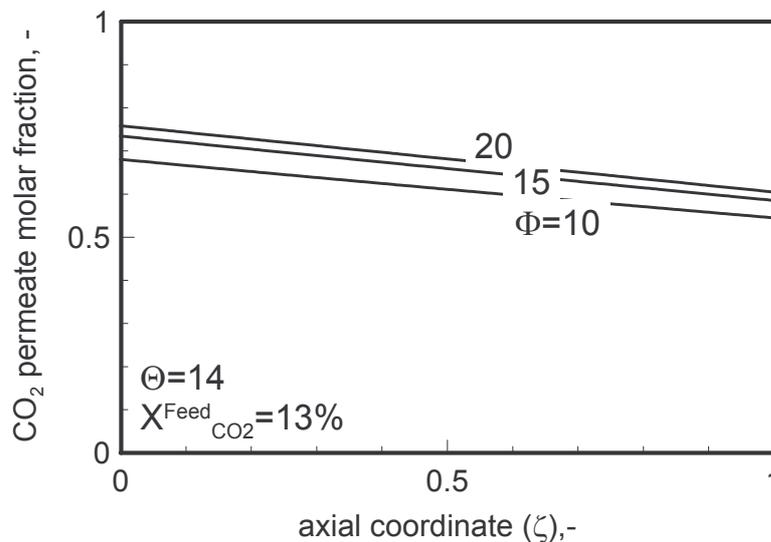


Figura 120 – Effetto del rapporto di pressione sul profilo di composizione molare di CO₂ nel permeato.

Effetto di selettività e composizione

L'ultima parte di questa sezione di simulazione riguarda l'effetto della selettività della membrana, α_{CO_2/N_2} , e della composizione della specie di interesse sulle prestazioni del modulo a membrana, $x_{CO_2}^{Feed}$.

Nella figura che segue sono riportati i profili di portata a-dimensionale di CO₂ nel lato di alta pressione nel caso di:

- alimentazione al 17% di CO₂ (per $\Theta_{CO_2}=14$, $\Phi=10$ e $\alpha_{CO_2/N_2}=29$, linea tratteggiata)
- selettività ideale di 50 (per $\Theta_{CO_2}=14$, $\Phi=10$ e $x_{CO_2}^{Feed}=13\%$, curva tratto punto).

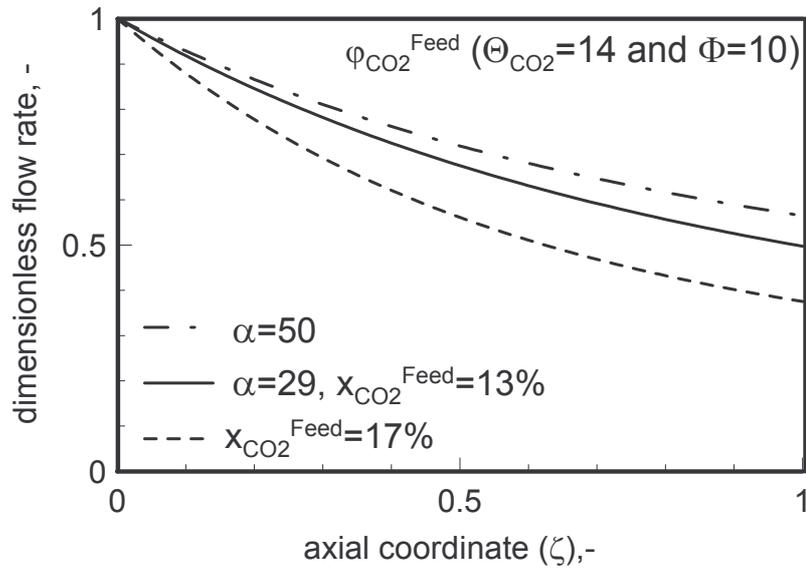


Figura 121 – Effetto della selettività ideale ($\alpha=50$, tratto-punto) e della composizione di alimentazione (linea tratteggiata) sulla portata a-dimensionale di CO₂ nel lato di alimentazione, rispetto al caso di riferimento (linea continua).

Nel primo caso si osserva una maggiore variazione della portata a-dimensionale di CO₂ lungo il modulo rispetto al caso di riferimento ($\alpha_{CO_2/N_2}=29$ e $x_{CO_2}^{Feed}=13\%$), perchè la più alta forza spingente (CO₂ più concentrata) produce un più alto flusso permeante. Nel secondo caso invece il profilo di portata a-dimensionale si mantiene più alto perchè Θ_{N_2} passa da 0.0724 a 0.042 e, pertanto, si riduce il flusso permeante dell’N₂ (vedi Figura 122) ed il flusso permeante della CO₂, più diluita nel lato di alta pressione, è minore.

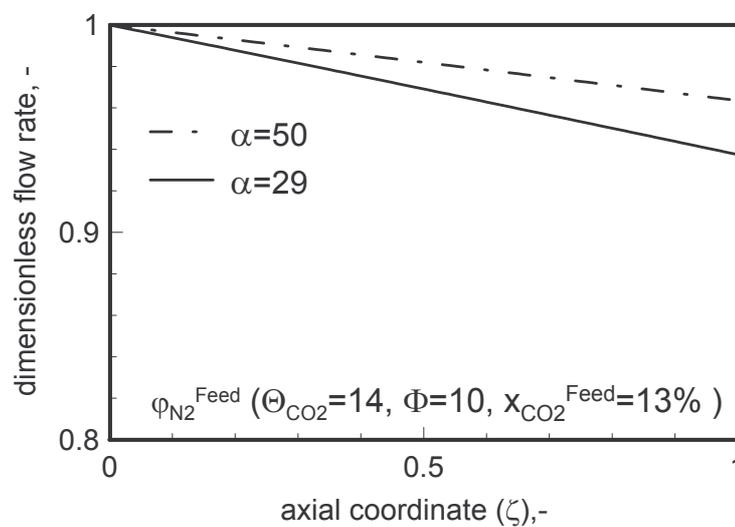


Figura 122 – Confronto tra i profili a-dimensionali di portata di N₂ nel lato di Feed per due diversi valori

della selettività ideale..

In Figura 123 sono riportati i profili di composizione della CO₂ nel lato permeato relativi alle simulazioni di Figura 121. In entrambi i casi (aumento della composizione di CO₂ ed aumento della selettività ideale) la composizione media della corrente di permeato è maggiore rispetto al caso di riferimento. In particolare, occorre notare che mentre l'effetto dell'aumento della composizione esaurisce prima, l'aumento della selettività produce una più stabile composizione lungo l'asse del modulo. Va rimarcato che per moduli più lunghi ($\zeta > 1$) entrambi i profili tenderebbero al valore limite rappresentato dalla composizione dell'alimentazione (17 e 13% rispettivamente).

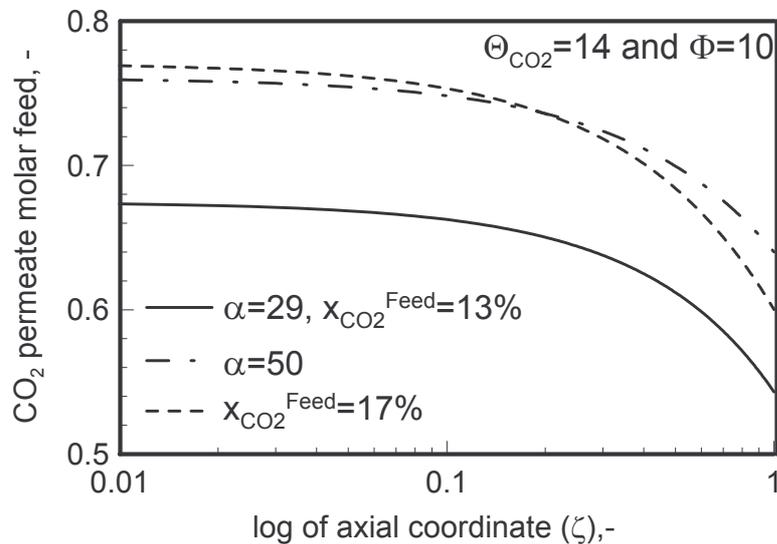


Figura 123 - Effetto della selettività ideale ($\alpha=50$, tratto-punto) e della composizione di alimentazione (linea tratteggiata) sulla composizione molare di CO₂ nel lato di permeato, rispetto al caso di riferimento (linea continua).

6.4. CO₂ removal dai fumi di scarico di impianti di potenza

Nell'ambito dell'applicazione della *membrane gas separation* al *removal* della CO₂ dal *flue gas* di impianti di potenza, in questa sezione si vuole mostrare:

1. le possibilità delle membrane commerciali di perseguire le specifiche di separazioni richieste (alte composizioni di permeato, in genere maggiori del 70% al fine di ridurre costi di compressione e trasporti, recuperi adeguati alla applicazione considerata, cioè il 20%);

2. il rapporto tra costi di installazione e costi di esercizio di una unità di separazione a membrana in funzione della scelta delle variabili operative.

In particolare, la purezza delle correnti di permeato è una funzione decrescente con l'indice di recupero ed il *trade-off* tra queste due grandezze dipende dalle condizioni operative; riguardo al secondo punto, l'influenza delle variabili operative viene studiata tra due diverse configurazioni di sistema a parità di prestazione raggiunta (stesso indice di recupero).

Per fare questo, il confronto viene effettuato per mezzo degli strumenti sviluppati nei paragrafi precedenti (modello a-dimensionale di permeatore 1D), sfruttando le proprietà dei numeri a-dimensionali caratteristici della *membrane gas separation* (Θ_i and Φ) e considerando la stessa composizione per la corrente di flue gas (il 13% è una composizione tipica in CO₂) e la stessa selettività ideale ($\alpha_{CO_2/N_2}=29$ è un valore medio nel diagramma di Robeson), impiegati nelle simulazioni precedenti.

Le due configurazioni di sistema a membrana che si intende confrontare sono brevemente descritte di seguito e schematicamente illustrate in Figura 124.

Configurazione A: unità di purificazione a singolo stadio a membrana preceduto da compressore sulla linea di permeato (le correnti di *flue gas* negli impianti di potenza sono disponibili ad una pressione praticamente atmosferica).

Configurazione B: unità di purificazione a singolo stadio a membrana con pompa da vuoto sul lato di bassa pressione⁶³.

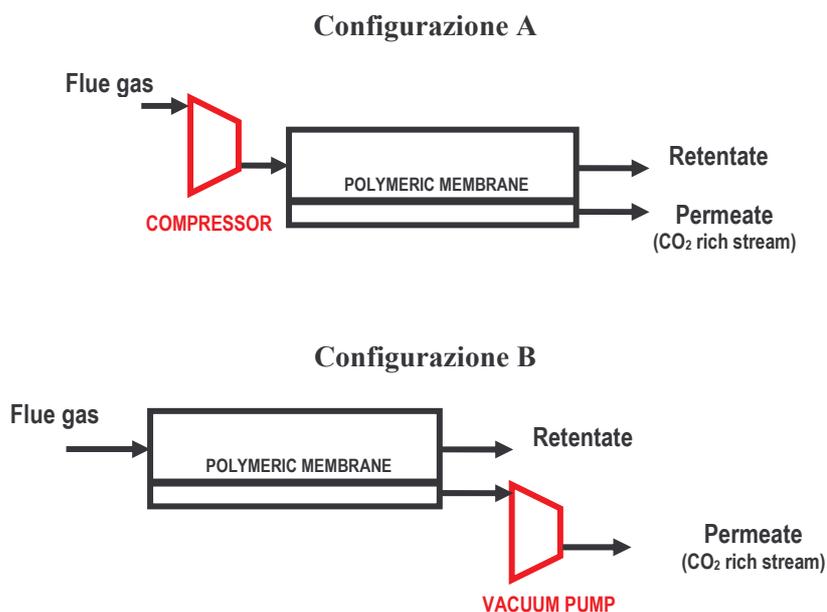


Figura 124 – Schema delle configurazioni A (compressione) e B (vacuum)

Per quanto si è detto precedentemente, nella sezione delle simulazioni, la soluzione dei bilanci di materia per questi sistemi dipende solo dal valore di Θ_i e Φ : assumendo fissati geometria del modulo, tipo di membrana e composizione della corrente e scegliendo le condizioni operative (pressioni di feed e permeato e portate di alimentazione) di modo che i valori di questa coppia di numeri a-dimensionali per i due sistemi sia uguale, allora è possibile ottenere, per ogni Φ , curve come quelle di Figura 125. Queste sono l'indice di recupero di CO₂ e lo *stage-cut* in funzione di Θ_{CO_2} , per $\Phi=15$.

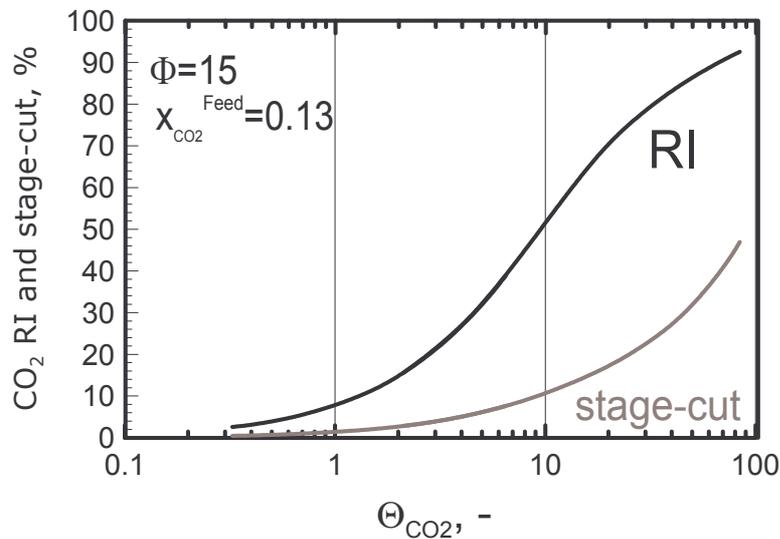


Figura 125 – Indice di recupero di CO₂ e stage-cut in funzione del numero di permeazione nel caso di $\Phi=15$.

Entrambe queste variabili aumentano monotonicamente all'aumentare del numero di permeazione perché con Θ_{CO_2} aumenta l'importanza della permeazione rispetto al moto convettivo all'interno del modulo a membrana. Inoltre, entrambe queste variabili tendono ad 1 in corrispondenza del massimo valore consentito del numero di permeazione (vedi Figura 118).

Tuttavia, quello che qui è importante è rimarcare che, i due sistemi sono caratterizzati da valori della pressione di alimentazione diversa e quindi (a parità di numero di permeazione) da portata di alimentazione diversa.

Per esempio (vedi Tabella 32) per $\Theta_{CO_2}=10$ e pressione di alimentazione di 20 ed 5 bar per le configurazioni A e B (rispettivamente con 1.33 e 0.333 bar di pressione di permeato), i due sistemi sono in grado di trattare portate di 5.61 e 1.41 Nm³/h

rispettivamente; in entrambi i casi il recupero che si ottiene è del 50%. Ovviamente, la maggior forza spingente che si realizza nel caso A consente, a parità di prestazione raggiunta dal singolo modulo, di trattare una maggiore portata.

Tabella 32 -

<i>configurazione A</i>	
20/1.333 bar	5.61 Nm ³ /h
<i>configurazione B</i>	
5/0.333 bar	1.41 Nm ³ /h

La Figura 126 riporta l'indice di recupero della CO₂ in funzione del numero di permeazione per le due configurazioni ed una distribuzione delle portate di alimentazione in una sorta di curva parametrica, nei casi di pressione di alimentazione di 15 ed 1.15 bar.

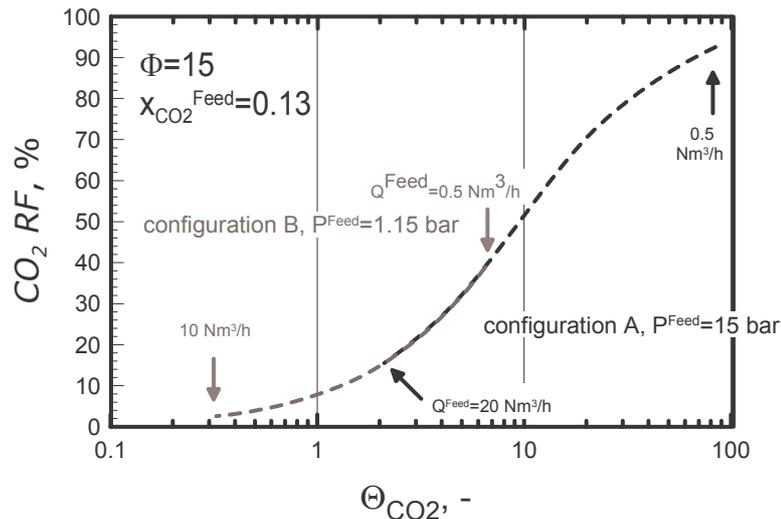


Figura 126 - Indice di recupero di CO₂ in funzione del numero di permeazione per le due configurazioni di sistema negli intervalli di portate investigate, nel caso di $\Phi=15$.

Questa curva, dipendente solo dal rapporto delle pressioni è continua e copre tutto il dominio di esistenza di RI, variando il numero di permeazione tra lo zero (permeazione nulla o comunque trascurabile rispetto al moto di insieme) ed il suo valore massimo consentito (per il quale si ottiene il recupero totale). Ma lo stesso intervallo di portate di alimentazione produce due diversi ventagli di valori di CO₂ RI per le due configurazioni

di sistema: più alti per la configurazione A (forza spingente maggiore), più bassi per la configurazione B.

In Figura 127 i valori di indice di recupero e stage-cut sono diagrammati in funzione della portata di alimentazione per le due configurazioni nei rispettivi intervalli di portata indicati in Figura 126. La configurazione A, che è quella che prevede la pressione di alimentazione più alta, produce a parità di portata di alimentazione più alti recuperi e più alti stage-cut (è maggiore il flusso permeante medio per via della maggiore forza spingente).

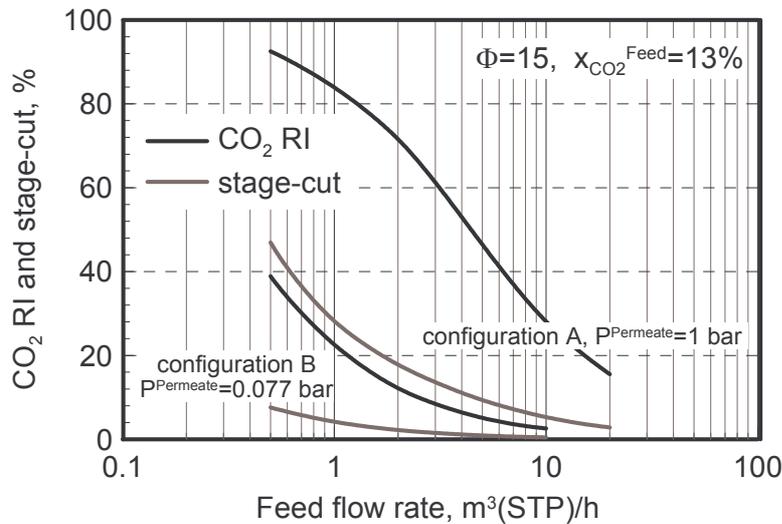


Figura 127 – Indice di recupero di CO₂ e stage-cut in funzione della portata di alimentazione, per le due diverse configurazioni di sistema.

Tuttavia, queste curve, esaustive sulla dipendenza tra recupero e stage-cut dai numeri adimensionali Θ_i e Φ , non forniscono informazioni dirette sull'altra variabile di interesse nei processi di separazione/recupero, la purezza del prodotto finale.

Come emerso nella sezione delle simulazioni la purezza (del componente di riferimento) del permeato in una qualsiasi separazione gassosa a membrana (*pressure driven process*) diminuisce all'aumentare dell'indice di recupero, tendendo al valore di composizione dell'alimentazione quando si realizza lo stage-cut totale (ed ovviamente il recupero totale).

In Figura 128 sono riportate le curve di *trade-off* tra purezza del permeato e recupero di H₂ per due diversi valori del rapporto delle pressioni. Il massimo valore teorico della composizione di CO₂ nel permeato si realizza per valori dell'indice di recupero tendenti a zero (dipende dalla composizione dell'alimentazione e dal valore della selettività

ideale). La progressiva permeazione, producendo un retentato ed un flusso permeante medio sempre più ricco della specie meno permeante, porta ad una diluizione del permeato.

Questo è sicuramente vero quando la selettività ideale è maggiore del rapporto tra le composizioni delle specie, come è il caso della *post-combustion capture*. Non sono state fatte verifiche per l'altro caso.

Aumentando il valore del rapporto delle pressioni la curva di *trade-off* si sposta verso più alte purezze (vedi Figura 120).

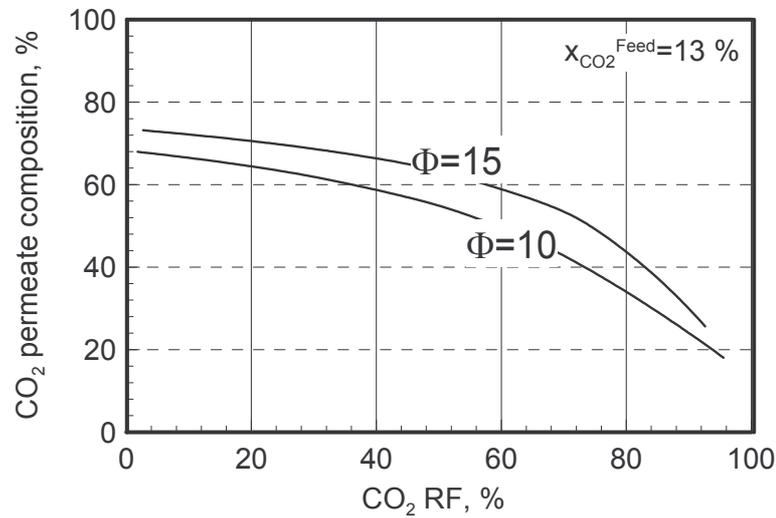


Figura 128 - Composizione di CO₂ nella corrente di permeato in funzione dell'indice di recupero di CO₂ per due diversi valori del rapporto delle pressioni.

In Figura 129, al pari di quanto fatto per la curva di CO₂ RI vs. Θ_i , viene proposta la distribuzione degli intervalli di portate lungo la curva per $\Phi = 15$ per le due configurazioni A e B (pressioni operative di alimentazione 15 ed 1.15 bar, rispettivamente).

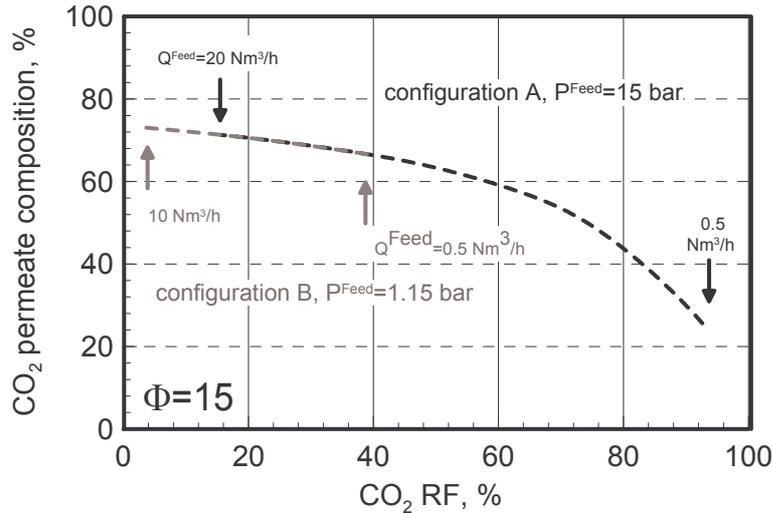


Figura 129 - Composizione di CO₂ nella corrente di permeato in funzione dell'indice di recupero di CO₂ per le due configurazioni di sistema nei intervalli di portata investigati, nel caso di $\Phi=15$.

Anche in questo caso, se si considera la portata di alimentazione di 0.5 Nm³/h, si può osservare come la maggior forza spingente della configurazione A produca un recupero superiore al 90% ma con una purezza inferiore al 30%, mentre la configurazione B produce un recupero inferiore al 40% ma una purezza superiore al 60%.

Ma soprattutto, dalla Figura 129 è possibile notare che, passando da $\Phi=10$ a $\Phi=15$, un recupero del 20% della CO₂ emessa consente di superare la soglia del 70% di purezza del permeato, limite al di sotto del quale non è consigliabile andare per motivi legati ai costi di trasporto e stoccaggio della CO₂ stessa. Un valore di recupero della CO₂ del 20% è stato qui giudicato ampiamente sufficiente a consentire agli impianti di potenza esistenti di ridurre le proprie emissioni e, nonostante eventuali *revamping* attuati per rispondere alla crescente domanda di energia elettrica della rete, riportarle al di sotto di quelle del 1990 e poter così rientrare nei limiti del protocollo di Kyoto).

Inoltre, per ogni recupero di CO₂ è possibile, utilizzando i grafici di Figura 127, vedere come cambia la richiesta di area di membrana (costi di investimento) e di potenza di compressione (costi di esercizio) per le due configurazioni che forniscono la stessa prestazione.

Ad esempio, con un recupero del 20% (purezza del permeato di poco superiore al 70% nel caso di $\Phi=15$), le portate da trattare in ogni singolo modulo per le configurazioni A e B sono rispettivamente 15.24 e 1.14 Nm³/h (stage-cut pari al 3.6%).

Per trattare una portata di 100 Nm³/h di *flue gas* la configurazione B richiede 88 moduli contro gli appena 7 della configurazione A. Ma, mentre la pompa da vuoto della configurazione B deve aspirare solo la portata effettivamente permeata (3.6 Nm³/h per 100 Nm³/h di corrente da trattare), nel caso delle configurazione A occorre comprimere tutti 100 Nm³/h, con aumento, per il caso $\Phi=15$, di circa 28 volte dei costi di installazione ed esercizio dell'unità ausiliaria di compressione/aspirazione.

Se anche un recupero parziale di CO₂ di solo il 10% è accettabile (purezza del 72%) lo stage-cut si riduce all'1.9% e per pressioni di 15 e 1.15 bar (configurazioni A e B) la portata da alimentare ad ogni singolo tubo cresce rispettivamente fino a 32.3 e 2.49 Nm³/h; il che significa poco più di 3 e 41 moduli per trattare i 100 Nm³/h. L'aumento dei costi di installazione ed esercizio dell'unità di compressione in questo secondo caso è del 5,000%.

La Tabella 33 riepiloga queste valutazioni per i due diversi valori di recupero di CO₂.

Tabella 33 – Tabella riassuntiva del rapporto tra costi di installazione ed esercizio per

$\Phi=15$	CO ₂ RI			
	10%		20%	
	Area di membrana*	compressione ⁸⁷ (installazione + esercizio)	Area di membrana*	compressione (installazione + esercizio)
Configurazione A (<i>feed compression</i>)	3	1	7	1
Configurazione B (<i>vacuum pump</i>)	41	1.9%	88	3.6%

*Intesa come numero di moduli;

Cioè passando dalla configurazione A alla B l'incremento dei costi di membrana è del 1,250% a fronte di una riduzione di ben il 96% dei costi di installazione ed esercizio dell'unità di compressione/aspirazione quando si opera con un recupero del 20% di CO₂. Questi numeri diventano 1,360% e 98% quando il recupero richiesto è il 10%.

La scelta di passare alla configurazione B permette di sostituire i grossi compressori necessari a trattare tutta la portata (configurazione A) con aspiratori di dimensioni molto più ridotte che devono trattare solo le piccole portate di permeato (tipiche dei processi

⁸⁷ Per le valutazioni si sono assunte le espressioni prese da J.M. Dougals, *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill 1988, dipendente a parità di rapporto di compressione/aspirazione solo dalla portata da trattare.

in cui occorre effettuare piccoli recuperi da correnti molto diluite). Il vantaggio relativo alla riduzione delle dimensioni di apparecchiature delicate e costose, non è affatto controbilanciato dal pur consistente aumento delle aree di membrana richieste per la seconda configurazione. È, infatti, di gran lunga preferibile la gestione di apparecchiature modulari, dal semplice controllo, con bassi costi di esercizio e che non richiedono manutenzioni speciali come i moduli a membrana. Questa operazione rientra nel campo della *Process Intensification Strategy*, una nuova filosofia per la progettazione di impianto e di processo, secondo la quale, per uno sviluppo industriale sostenibile, è necessario puntare verso un migliore sfruttamento delle risorse^{88, 89, 90}

Più alti valori di Φ , α_{CO_2/N_2} e $x_{CO_2}^{Feed}$ producono (come visto) uno spostamento verso l'alto della curva purezze vs. recupero di CO₂ ed, in genere, dovrebbero portare ad un aumento della variazione delle aree e dei costi di compressione passando dalla configurazione A alla configurazione B. Tuttavia, non sono state valutazioni in tal senso.

6.5. Conclusioni

In questo capitolo è stato sviluppato un modello matematico a-dimensionale per la simulazione della permeazione gassosa equi-corrente in moduli a membrana, mettendo in risalto il ruolo dei parametri a-dimensionali che regolano il processo: numero di permeazione, Θ , e rapporto delle pressioni, Φ . Impiegando il modello è stata eseguita una simulazione di CO₂ removal da correnti di flue gas di impianti di potenza con membrane commerciali e si è studiato l'effetto dei parametri a-dimensionali sugli indici di prestazione del permeatore. Infine, sfruttando le proprietà delle soluzioni del modello a-dimensionale e le caratteristiche delle membrane commerciali, si è individuata una possibile condizione di lavoro (in grado di rispettare le specifiche di progetto in termini di purezza e recupero di CO₂ nel permeato) per impianti di potenza esistenti, che richiedono cioè anche solo piccoli recuperi della CO₂ per rispettare le direttive del protocollo di Kyoto.

Inoltre, si è eseguito un confronto tra configurazioni diverse (stadio di compressione della corrente di alimentazione prima dello stadio a membrana, pompa da vuoto sulla corrente di permeato a valle del permeatore) del sistema di purificazione a membrana e

⁸⁸ Drioli E. Romano M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 1277-1300

⁸⁹ Stankiewicz A.; Moulijn J.A. Process Intensification. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1920.

⁹⁰ Stankiewicz A., "Reactive separations for process intensification: an industrial perspective, Chem. Eng., Proc., 42, (2003), 137-144

si è mostrato come cambia la distribuzione delle apparecchiature (unità di compressione/aspirazione piuttosto che numero di moduli a membrana) passando dall'una all'altra delle configurazioni per diversi valori dell'indice di recupero della CO₂. L'uso della pompa da vuoto sulla corrente di permeato consente (a parità di prestazioni) di sostituire grosse unità di compressione con grandi superfici di membrana, operazione che, date le caratteristiche delle tecnologie a membrana, va verso la logica dello sviluppo sostenibile dei processi industriali.

CONCLUSIONI

In questo lavoro sono stati studiati gli aspetti di ingegneria delle separazioni gassose a membrana allo scopo di sviluppare e migliorare la conoscenza delle relazioni fondamentali che governano il funzionamento di moduli a membrana o di sistemi integrati a membrana, anche in funzione della specificità delle diverse applicazioni.

Gli incoraggianti risultati, in termini di potenzialità offerte dalle membrane commerciali per la risoluzione di problemi di interesse generale come la purificazione di H_2 o l'abbattimento delle emissioni gassose dannose per l'ambiente, promuovono le tecnologie a membrana verso una industria delle separazioni gassose più sostenibile, nella logica della Process Intensification.

La variabile di maggiore importanza nei processi di permeazione a membrana è il **flusso permeante**, cioè il prodotto tra forza spingente e permeanza: l'una è legata alle condizioni operative di processo; l'altra è, assieme alla selettività, la proprietà più importante della membrana. Il flusso permeante, le influenze su di esso delle condizioni operative specifiche delle diverse applicazioni ed alcuni fenomeni indesiderati che lo riducono sono stati analizzati sperimentalmente e per mezzo di analisi modellistica.

In particolare, lo studio di sistemi a membrana per la purificazione dell' H_2 ha mostrato che un impianto integrato costituito da uno stadio a membrane polimeriche di pre-concentrazione dell' H_2 ed un secondo stadio a membrana a base di Pd/Ag per la sua purificazione è una soluzione tecnica che consente di ridurre i costi di membrana e di ottenere correnti pure con grandi indici recuperi.

Uno studio sperimentale della permeazione di H_2 in membrane commerciali di Pd/Ag ha portato a definire una nuova equazione per esprimere il flusso permeante di H_2 in presenza di CO, non ancora presente in letteratura e che riunisce insieme la legge di *Sievert* ed il modello delle isoterme di *Langmuir* per tener conto dell'adsorbimento reversibile del monossido di carbonio sulla superficie della membrana.

Modellazione e simulazione della purificazione di correnti di reforming hanno consentito di stabilire che, almeno nelle condizioni operative investigate, l'inibizione da CO ha effetti complessivamente maggiori della polarizzazione per concentrazione sulle prestazioni dei moduli a membrana (a saturazione la permeanza si riduce di oltre il 10%, mentre il coefficiente di polarizzazione si aggira attorno all'1%).

Nel tentativo di generalizzare le relazioni tra condizioni operative, prestazioni e dimensionamento dei permeatori a membrana di Pd/Ag è stato sviluppato un metodo short-cut che consente di stimare, con buona approssimazione, l'area di membrana in

funzione del recupero richiesto come intersezione tra curve di lavoro dipendenti dalla pressione di esercizio e curve di livello legate alle forze spingenti residue.

Una simulazione del processo di rimozione della CO₂ dal flue gas degli impianti di potenza ha consentito di stabilire che le membrane commerciali possono portare contributi importanti all'abbattimento delle emissioni dannose per l'ambiente. Infatti, impiegando membrane a media selettività CO₂/N₂, anche recuperi parziali (p.e solo 20% di CO₂, con purezze del permeato superiori al 70%) sono sufficientemente ampi per apportare un contributo importante per la riduzione delle emissioni negli impianti di potenza esistenti, come previsto dal protocollo di Kyoto.

LISTA DEI SIMBOLI

Lista dei simboli

\bar{Q}	Portata volumetrica specifica di alimentazione, (m ³ /min)/m ²
A	Riduzione di permeanza a saturazione, -
A	Area di membrana, m ²
A, B	Configurazioni di sistema a membrana per il removal della CO ₂
$A1, A2, B, C1, C2$	Sistemi a membrana di separazione/purificazione dell'H ₂
CPC	<i>Concentration Polarization Coefficient</i> , -
D_e	Diametro equivalente, m
$DrivingForce$	Forza spingente alla permeazione, bar ⁿ
E	Energia di attivazione per la permeanza dell'H ₂ , J/mol
Eta	Viscosità della miscela, Poise
F	Portata molare, mol/min
$Feed$	Portata di alimentazione al modulo a membrana
iRI	Indice di recupero della specie i-esima nel permeato
i, j	Indice di specie, -
k_{CO}	Affinità del CO nel modello empirico alla <i>Langmuir</i> per l'effetto di inibizione, -
$L, Lenght$	Lunghezza della membrana, m
$Momentum$	Quantità di moto, kg m/s
N^{Specie}	Numero delle specie nella corrente, -
$N^{Species}$	Numero di specie presenti nella miscela di reforming
OD	Outer diameter, mm
P	Pressione, bar
$Permeability$	Permeabilità, mol/m ² sPa ⁿ
$Permeance, \pi$	Permeanza dell'H ₂ , cm ³ (25°C, 1 bar)/cm ² min bar ^{0.5}
$Permeance_0, \pi_0$	Fattore di frequenza per la permeanza dell'H ₂ , mol/m ² s Pa ⁿ
$Permeate$	Corrente di permeato uscente dal modulo a membrana
$J, Permeatine flux$	Flusso permeante, cm ³ (25°C, 1 bar)/cm ² min, mol/m ² s
P_i	Pressione parziale della specie i-esima, bar
Q	Portata volumetrica, cm ³ (25°C, 1 bar)/min
Re	Numero di <i>Reynolds</i> ($= \frac{\rho \cdot v \cdot D_e}{\eta}$), -
$Retentate$	Corrente di retentato uscente dal modulo
Rho, ρ	Densità della corrente di retentato, kg/m ³

RI	Indice di recupero, -
SF	Fattore di separazione, -
<i>Sweep Factor</i>	Frazione della portata di alimentazione recuperata nel permeato
T	Temperature, °C, K
<i>Thickness</i>	Spessore di membrana, m
u	Componente radiale della velocità, m/s
v	Componente assiale della velocità, m/s
x_i, X_i	Frazione molare della specie i-esima in fase <i>Feed/Retentate</i> , -
$y1, y2$	Funzioni matematiche esprimenti la relazione tra composizione della specie inibitoria e riduzione della permeanza
y_i	Frazione molare della specie i-esima in fase permeato, -
z	Coordinata assiale, m
ΔP	Differenza di pressione tra i due lati della membrana, bar
$\Delta P_{H_2}^{Sievert}$	Forza spingente alla <i>Sievert</i> per la permeazione dell'H ₂ , bar ^{0.5}
$\Delta x_i, \Delta X_i$	Variazione della composizione della specie i-esima, -

Simboli greci

Φ	Rapporto delle pressioni ai due lati della membrana, -
Θ	Numero di permeazione, -
α_{ij}	Selettività ideale della specie i-esima rispetto a quella j-esima, -
ϕ	Portate a-dimensionale, -
θ	Stage-cut della membrana, -
ζ	Coordinata spaziale a-dimensionale, -

Indici

<i>Approach</i>	Riferito all'uscita dei moduli a membrane di Pd
<i>Feed</i>	Riferito alla corrente di alimentazione
<i>Permeate</i>	Riferito alla corrente di permeato
<i>Retentate</i>	Riferito alla corrente di retentate
<i>Sievert</i>	Relativo alla legge di <i>Sievert</i>
<i>Specie</i>	Riferito al numero di specie
<i>Sweep</i>	Riferito alla corrente di sweep
<i>TM</i>	Trans-membrana

Pedici

<i>CO₂</i>	Relativo alla CO ₂
<i>equilibrium</i>	Relativo all'equilibrio di permeazione
<i>H₂</i>	Relativo all'H ₂
<i>i</i>	Relativo alla specie i-esima
<i>PURE</i>	Riferito alla specie pura

BIBLIOGRAFIA

1. C.U.T.E. A fuel cell Bus project in 9 European Cities (2004).
2. R. Bredesen, et al., *High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture*, Chem. Eng. Proc., 43 (2004), 1129-1158.
3. S.P. Kaldis, G. Skodras, G.P. Sakellariopoulos, *Energy and capital cost analysis of CO₂ capture in coal IGCC processes via gas separation membranes*, Fuel Processing Technology 85 (2004) 337– 346.
4. Drioli, M. Romano, *Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth*, Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 1277-1300.
5. A. Stankiewicz, J.A Moulajn, *Process Intensification*, Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1920.
6. Stankiewicz A., *Reactive separations for process intensification: an industrial perspective*, Chem. Eng., Proc., 42, (2003), 137-144.
7. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, New York, 2005, pp. 312.
8. M.P. Harold, B. Nair, G. Kolios, *Hydrogen generation in a Pd-based membrane fuel processor: assessment of methanol –based reaction systems*, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 2551-2571.
9. J. Shu, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, *Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd/Ag/porous SS membrane reactor*, App. Catal. A 119 (1994) 305-325.
10. Y.-T. Chern, B.-S. Wu, *Preparation of composite membranes with polyimides and poly (amide–imide)s skin via interfacial condensation for air separation*, © 1997 John Wiley & Sons, Inc. CCC 0021-8995/97/060693-09.
11. Y.M. Lee, S.Y. Ha, Y.K. Lee, D.H. Suh, S.Y. Hong, *Gas separation through conductive polymer membranes. 2. Polyaniline Membranes with High Oxygen Selectivity*, Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 1917-1924.
12. X. Feng, J. Ivory, V.S.V. Rajan, *Air separation by integrally asymmetric hollow-fiber membranes*, AIChE Journal Vol. 45, No. 10 (1999) 2142-2152.
13. R. Baker, *Natural gas processing with membranes*, proceedings of the ECI Conference on Advanced Membrane Technology III: Membrane Engineering for Process Intensification, p. 29 (2006).
14. M.L. Cecopieri-Gomez, J. Palacios-Alquisira, J.M. Dominguez, *On the limit of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes*, J. Mem. Sci. 293 (2007) 53-65.
15. F. Scura, G. Barbieri, A. Caravella and E. Drioli, *H₂ purification for PEMFC using polymeric membrane systems*, ICheaP-7 The 7th Italian Conference on Chemical & Process Engineering, oral presentation(2005).

16. J. Chabot, J. Lecomte, C. Grumet, J. Sannier, *Fuel clean-up system: poisoning of palladium-silver membranes by gaseous impurities*, *Fusion Technol.*, 14 (1988) 614.
17. M. Amano, C. Nishimura, M. Komaki, *Effects of high concentration carbon monoxide and carbon dioxide on hydrogen permeation through palladium*, *Mater. Trans. J. J. M.*, 31 (1990) 404-408.
18. K. Hou, R. Hughes, *The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking permeation through thin Pd/Ag membranes*, *J. Memb. Sci.*, 206 (2002) 119-130.
19. A. Li, W. Liang and R. Hughes, *The effect of CO and steam on the H₂ permeability of a Pd/stainless steel membrane*, *J. Membr. Sci.*, 165 (2000) 135–141.
20. H. Amandusson, L.-G. Ekedahl and H. Darnnetun, *The effect of CO and O₂ on hydrogen permeation through a palladium membrane*, *Appl. Surf. Sci.*, 153 (2000) 259–267.
21. H. Amandusson, L.-G. Ekedahl and H. Darnnetun, *Hydrogen permeation through surface modified Pd and Pd-Ag membranes*, *J. Memb. Sci.*, 193 (2001) 35-47.
22. Y. Sakamoto, F.L. Chen, Y. Kinari, F. Sakamoto, *Effect of carbon monoxide on hydrogen permeation in some palladium-based alloy membranes*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 210 (1996) 1017-1024.
23. S. Wieland, T. Melin, A. Lamm, *Membrane reactors for hydrogen production*, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 1571-1576.
24. H. Li, A. Goldbach, W.Li, H. Xu, *PdC formation in ultra –thin Pd membranes during separation of H₂/CO mixtures*, *J. Memb. Sci.*, 299 (2007) 130-137.
25. F.C. Gielen, R.J.J. Knibbeler, P.F.J. Duysink, H.D. Tong, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurentjes, *Influence of steam and carbon dioxide on the hydrogen flux through thin Pd/Ag and Pd membranes*, *J. Memb. Sci.*, 279 (2006) 176-185.
26. W. Wang, X. Pan, X. Zhang, W. Yang, G. Xiong, *The effect of co-existing nitrogen on hydrogen permeation through thin Pd composite membranes*, *Separation and Purification Technology*, 54 (2007) 262-271.
27. F.A. Lewis, *Palladium Hydrogen System*. Academic Press, London, New York, 1967
28. J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. van Neste, S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991) 1036.
29. R. Dittmeyer, V. Hollein, K. Daub, *Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium*, *J. Memb. Sci.*, 173 (2001) 135-184.

30. T. Sato, H. Yokoyama, H. Miki, N. Itoh, *Selective dehydrogenation of unsaturated alcohols and hydrogen separation with a palladium membrane reactor*, J. Memb. Sci. 289 (2007) 97–105.
31. S. Uemiya, *Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor*, Topics in Catalysis Vol. 29, Nos. 1–2, May 2004.
32. N. Itoh, R. Govind, *Combined oxidation and dehydrogenation in a Palladium membrane reactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1554-1557.
33. J.W. Phair and R. Donelson, *Developments and Design of Novel (Non-Palladium-Based) Metal Membranes for Hydrogen Separation*, © xxxx American Chemical Society Published on Web 06/23/2006
34. G. .L. Holleck, J. Phys. Chem. 74 (1970) 503, A.G. Knapton, Platinum Met. Rev. 21 (1977) 44.
35. S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, L. Bettinali, C. Rizzello, *Pd membrane reactor design*, Desalination 200 (2006) 676–678.
36. T.L. Ward and T. Dao, *Model of hydrogen permeation behaviour in palladium membranes*, J. Membr. Sci., 153 (1999) 211-231.
37. F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, *H₂ for PEM-FC: effect of CO in the purification by means of Pd-based membranes*, Desalination 200 (2006) 239–241.
38. A. Li, W. Liang, R. Hughes, *Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes*, J. Membr. Sci. 149 (1998) 259–268.
39. A. Li, W. Liang, R. Hughes, *The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane*, J. Membr. Sci. 165 (2000) 135–141.
40. J.P. Collins, J.D. Way, *Preparation and characterization of a composite palladium ceramic membrane*, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 3006.
41. R.C. Hurlbert and J.O. Konecny, *Diffusion of hydrogen through palladium*, J. Chem. Phys. 34 (1961) 655.
42. S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Thin palladium membrane formed in support pores by metallorganic chemical vapour deposition method and application to hydrogen separation*, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 616.
43. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Atsuda, E. Kikuchi, *Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube*, J. Membr. Sci. 56 (1991) 303.
44. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, E. Kikuchi, *Steam reforming of methane in a hydrogen-permeable membrane reactor*, Appl. Catal. 67 (1991) 223.

45. G. Xomeritakis, Y.S. Lin, *Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition*, J. Membr. Sci. 120 (1996) 261.
46. J. Shu, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, P. Ciavarella, A. Giroir-Fendler, J.A. Dalmon, *Gas permeation and isobutene dehydrogenation over very thin Pd/ceramic membranes*, Can. J. Chem. Eng. 75 (1997) 712.
47. J. Tong et al., *A novel method for the preparation of thin dense Pd membrane on macroporous stainless steel tube filter*, J. Membr. Sci. 260 (2005) 10-18.
48. R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, *High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture*. Chem. Eng. Proc. 43 (2004) 1129–1158.
49. G. Barbieri, F. Scura, A. Brunetti, Series “Membrane Science and Technology”, Volume 13 “Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications”; Chapter 9 - *Mathematical modelling of Pd-alloy membrane reactors*, 2008 – Elsevier B.V., Edited by R. Mallada and M. Menendez (ISSN 0927-5193, DOI: 10.1016/S0927-5193(07)13009-6).
50. G. Barbieri, F. Scura, F. Lentini, G. De Luca, E. Drioli, *A novel model equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd-Ag membranes*, Sep. Pur. Tech. (2007) accepted.
51. M.H. Klopffer, b. Flaconnèche, *Transport Properties of Gases in Polymers : Bibliographic review*, Oil & Gas Science and Technology, 56 (2001) 223-244.
52. S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, *Decline in hydrogen permeation due to concentration polarization and CO hindrance in a palladium membrane reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 4913-4918
53. D. Wang, T.B. Flanagan, K.L. Shanahan, *Permeation of hydrogen through pre-oxidized Pd membranes in the presence and absence of CO*, Journal of Alloys and Compounds, 372 (2004), 158-164.
54. R.B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot, *Fenomeni di Trasporto*, Casa Editrice Ambrosiana 1979 – Milano.
55. T.P. Tiemersma, C.S. Patil, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, *Modelling of packed bed membrane reactors for autothermal production of ultrapure hydrogen*, Chemical Engineering Science 61 (2006) 1602 – 1616
56. N. Itoh, W.C. Xu, K. Haraya, *Radial mixing of Hydrogen in a Packed-Bed type of Palladium Membrane Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 197-202
57. H. Taraba, S. Nakao, *Computational fluid dynamics study on concentration polarization in H₂/CO separation membranes*, J. Membr. Sci. 249 (2005) 83-88;
58. G. He, Y. Mi, P.L. Yue, G. Chen, *Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane processes*, J. Membr. Sci. 153 (1999) 243-258;

59. J. Zhang, D. Liu, M. He, H. Xu, W. Li, *Experimental and simulation studies on concentration polarization in H₂ enrichment by highly permeable and selective Pd membranes*, J. Membr. Sci. 274 (2006) 83-91;
60. L. Capobianco, Z. Del Prete, P. Schiavetti, V. Violante, *Theoretical analysis of a pure hydrogen production separation plant for a fuel cells dynamical applications*, Int. J. Hydrogen Energy 31 (2006) 1079-1090;
61. M. Peters, S. Kauchali, D. Hildebrandt, D. Glasser, *Derivation and properties of membrane residue curve maps*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 9080-9087.
62. Y.-S. Huang, K. Sundmacher, S. Talashie, E.-U. Schlunder, *Theoretical and experimental study on residue curve maps of propyl acetate synthesis reaction*, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 3363-3371.
63. Y.-S. Huang, K. Sundmacher, Z. Qi, E.-U. Schlunder, *Residue curve maps of reactive membrane separation*, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 2863 – 2879.
64. A. Corti, D. Fiaschini, L. Lombardi, *Carbon dioxide removal in power generation using membrane technology*, Energy 29 (2004) 2025-2043.
65. R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, E. Favre, *Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study*, Energy 31 (2006) 2556-2570.
66. D.R. Simbeck, *CO₂ capture and storage – the essential bridge to the hydrogen economy*, Energy 29 (2004) 1633-1641.
67. C.E. Powell, G.G. Qiao, *Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases*, J. Mem. Sci. 279 (2006) 1–49, review.
68. E. Favre, *Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?*, J. Mem. Sci. 294 (2007) 50–59
69. H. Herzog, *What future for carbon capture and sequestration?*, Env. Sci Tech. 35(7), 2001, 148-153.
70. S.H. Y.K.-S. Lee, B. Sea, Y.-I. Park, K.-H. Lee, *Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas*, J. of Mem. Sci. 257 (2005) 156–160.
71. Y. Lee, R.D. Noble, B.-Y. Yeomb, Y.-I. Park, K.-H. Lee, *Analysis of CO₂ removal by hollow fiber membrane contactors*, J. of Mem. Sci. 194 (2001) 57–67
72. M.-B. Hagg, A. Lindbrathen, *CO₂ capture from natural gas fired power plants by using membrane technology*, Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005) 7668-7675.
73. T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka, M. Asaeda, *Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors*, AIChE J. 50 (11), 2004, 2794-2805.

74. R. W. Baker, *Future directions of membrane gas separation technology*, Membrane technology, 2001, Issue: 138, 5-10.
75. R.W. Baker, *Membrane technology and applications*, McGraw Hill, New York, NY (2000), Ch. VIII.
76. F.Scura, G. Barbieri, E. Drioli, *Carbon dioxide removal from power plants flue gas using gas separation membranes*, proceedings of the ECI Conference on Advanced Membrane Technology III: Membrane Engineering for Process Intensification, p. 102 (2006)
77. F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, *CO₂ removal from power plants flue gas: comparison of different membrane gas separation configurations*, European Process Intensification Conference (EPIC2007) Copenhagen, 19-20 September 2007.
78. L. Robeson, *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*, J. Membr. Sci. 62 (1991) 165.
79. J.M. Douglas, *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill 1988.

Lavori pubblicati su riviste internazionali

Barbieri G., Brunetti A., **Scura F.**, Lentini F., Agostino R.G., Kim M.-J., Formoso V., Drioli E., Lee K.-H., “A Pd doped PVDF hollow fibre for the dissolved oxygen removal process”, *Korean Membrane Journal* Vol.8 No.1, (2006), 12.

G. Barbieri, **F. Scura**, F. Lentini, G. De Luca, E. Drioli, “A novel model equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd–Ag membranes”, *Sep. Purif. Technol.* (2007), doi:10.1016/j.seppur.2007.10.010.

Capitoli di libri

Barbieri G., **Scura F.**, Brunetti A., *Series “Membrane Science and Technology”, Volume 13 “Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications”*; Chapter 9 - “Mathematical modelling of Pd-alloy membrane reactors”, 2008 – Elsevier B.V., Edited by R. Mallada and M. Menendez (ISSN 0927-5193, DOI: 10.1016/S0927-5193(07)13009-6).

Atti di Convegno e pubblicazioni su atti di convegno

G. Barbieri, A. Brunetti, **F. Scura**, E. Drioli, *Catalytic membrane reactors in hydrogen production, III Forum S&T Korea-Italy, Seoul – Republic of South Korea*, April 19-20, 2007. (Oral presentation)

F. Scura, G. Barbieri, L. Giorno, J. Zhang, E. Drioli, *Mathematical modelling of two separate phases enzymatic membrane reactor*, 6th European Congress of Chemical Engineering 6, ECCE6, Copenhagen, 16-21 September, 2007, (oral presentation)

F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, *CO₂ removal from power plants flue gas: comparison of different membrane gas separation configurations*, European Process Intensification Conference (EPIC2007), Copenhagen, 19-20 September, 2007, (poster presentation).

G. Barbieri, **F. Scura**, P. Bernardo, S. De Rango, E. Drioli, M. Menendez, M.P. Pina, M. Urbiztondo, L. Casado, “Membrane reactor for water gas shift reaction using Pd-based membrane supported on zeolite A”, *Convegno GRICU, Gruppo di Ricerca dell’Ingegneria Chimica dell’Università*, oral presentation (2004).

F. Scura, G. Barbieri, A. Caravella, E. Drioli, “Purificazione di H₂ con membrane polimeriche”, *S.C.I. Itinerari di Chimica in Calabria* 6, oral presentation (2004).

F. Scura, G. Barbieri, A. Caravella and E. Drioli, “H₂ Purification For Pem-Fc Using Polymeric Membrane Systems”, *ICheaP-7 The seventh Italian Conference on Chemical & Process Engineering*, oral presentation(2005).

F. Scura, G. Barbieri, A. Caravella, E. Drioli, “Purification of H₂ for Fuel Cells Using Pd-Based Membranes”, *ICOM – International Congress on Membrane and Membrane Processes*, oral presentation (2005).

F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, "Membranes Gas Separation In H₂ Separation/Purification", XXI Summer School of European Membrane Society, poster communication (2005).

F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, "H₂ for PEM-FC. Polymeric membrane purification system", 7th International Congress on Catalysis in Membrane reactors, poster communication (2005).

F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, "Polymeric membranes in purification of H₂ for PEMFC", 1st European Fuel Cell Technology & Applications - International Conference (December 2005).

F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, "H₂ for PEM-FC: effect of CO in the purification by means of Pd-based membranes", *Desalination* 200 (2006) 239–241

J. Zhang, G. Barbieri, **F. Scura**, L. Giorno, E. Drioli "Modelling of Two Separate Phase Enzyme Membrane Reactors for Kinetic Resolution of Naproxen Ester", *Desalination* 200 (2006) 514–515

G. Barbieri, **F. Scura**, E. Drioli, "Equilibrium of a Pd-based membrane reactor", *Desalination* 200 (2006) 679–680

F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, "A Short-cut method in membrane gas separation", proceedings of the ECI Conference on Advanced Membrane Technology III: Membrane Engineering for Process Intensification, p. 74 (2006)

F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, "Carbon Dioxide Removal from Power Plants Flue Gas using Gas Separation Membranes", proceedings of the ECI Conference on Advanced Membrane Technology III: Membrane Engineering for Process Intensification, p. 102 (2006)

G. Barbieri, A. Brunetti, **F. Scura**, F. Lentini, R.G. Agostino, M.-J. Kim, V. Formoso, E. Drioli, K.-H. Lee, "A Pd doped PVDF hollow fibre for the dissolved oxygen removal process", *Korean Membrane Journal* Vol.8 No.1, 2006. 12

F. Scura, G. Barbieri, L. Giorno, J. Zhang, E. Drioli, Mathematical Modelling of Two Separate Phases Enzymatic Membrane Reactor, European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6) Copenhagen, 16-20 September 2007, oral presentation

F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, CO₂ removal from power plants flue gas: comparison of different membrane gas separation configurations, European Process Intensification Conference (EPIC2007) Copenhagen, 19-20 September 2007, poster presentation.

G. Barbieri, A. Brunetti, **F. Scura**, E. Drioli, Catalytic membrane reactors in hydrogen production, III Forum S&T Korea-Italy, Seoul – Republic of South Korea, April 19-20, 2007, oral presentation.

G. Barbieri, A. Brunetti, A. Caravella, G. Tricoli, **F. Scura**, E. Drioli, Catalytic membrane reactors in hydrogen production, Asian Conference on Membrane operations, July 2007, Qingdao, China (Oral Presentation)

F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, Equilibrium of a Pd-alloy membrane reactor, 8th International Congress on catalysis in Membrane Reactors (ICCMR8), Calcutta (India), 18-22 December 2007, submitted.

Partecipazione a Convegni

XXII Summer School dell'European Membrane Society, "Inorganic membrane: preparation, characterization and applications", organizzata dall'università di Zaragoza (Spagna) e tenutasi a Jaca (Spagna) dal 4.09 al 09.09.2005.

7th International Conference on Catalysis on Membrane Reactors, ICCMR7, tenutasi al Grand Hotel San Michele (Cetraro, Italy) dal 11 al 14.09.2005.

Dal 16 Novembre al 9 Dicembre 2005, soggiorno presso i laboratori del Membrane and Separation Research Center del Korean Research Institute on Chemical Technology (KRICT) di Daejeon (South Korea), nell'ambito dell'AGREEMENT CNR /Korean Science and Engineering Foundation; titolo del lavoro di ricerca congiunto: **Modelling of Catalytic Membrane Reactor for Oxygen Reduction in Water Streams**.

Engineering Conference International (ECI) Advanced Membrane Technology III: Membrane Engineering for Process Intensification, tenutasi al Grand Hotel San Michele (Cetraro, Italy) dal 11 al 15.06.2006.

8th edizione del **Network Young Membrains, NYM8** tenutosi a Rende (Italy) dal 21 al 23 Settembre 2006.

Conferenza **EUROMEMBRANE2006** tenutasi a Giardini Naxos, Taormina (Italy) dal 24 al 28 Settembre 2006.

5th workshop Italy-Korea "Membranes and membrane process for clean environment" tenutasi a Giardini Naxos, Taormina (Italy) dal 29 al 30 Settembre 2006.

"A winter School on State of Art & Future of Hydrogen & Fuel Cell Technologies" organizzata dal Politecnico di Torino dal 21 al 26 Gennaio 2007 a Bardonecchia (TO).

Partecipazione a Corsi e/o Seminari

Seminario su **"Micro-reattori e loro applicazione in campo industriale"**, tenuto dalla Prof.^{ssa} Asuncion Acerbe, dell'Università di Cantabria (Spagna), nei giorni 2, 3, 4 ottobre 2007, presso l'ITM-CNR c/o Università della Calabria, cubo 17/c, Rende.