

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DICAM

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA CHIMICA E

BIOCHIMICA

TESI DI LAUREA

in

PRINCIPI DELL'INGEGNERIA CHIMICA E BIOCHIMICA

"Analisi delle caratteristiche e delle performance
di membrane polimeriche a microporosità intrinseca (PIM)
per la cattura di CO₂."

CANDIDATO

Mariasole Cipolletta

RELATORE:

Chiar.mo Prof. Matteo Minelli

Anno Accademico 2015/16

I Sessione di Laurea

RIASSUNTO

In questo lavoro è stata condotta un'analisi critica delle caratteristiche materiali e delle performance di una classe di polimeri recentemente sviluppata, i "Polimeri a Microporosità Intrinseca", di grande interesse per lo sviluppo di membrane per la separazione di gas, con particolare riguardo per quelle di interesse nella Carbon Capture.

Partendo dall'analisi del meccanismo di separazione di gas in membrane polimeriche dense, corredata dalla trattazione teorica dei principali parametri di trasporto diffusivo di gas, si fornisce una overview sulle tecnologie associate e innovative per la separazione di gas e per la CC.

Le caratteristiche e le proprietà strutturali di rilievo dei polimeri vetrosi sono poi brevemente illustrate, così come le correlazioni empiriche note tra le suddette e le proprietà di trasporto di materia.

Vengono quindi descritti i PIMs analizzando in primis la loro tipica struttura chimica, nonché i processi di sintesi e le loro caratteristiche principali. Per quanto riguarda il PIM-1, capostipite della categoria, il trasporto di gas viene approfondito in dettaglio con lo studio della variabilità delle proprietà quali la permeabilità, la diffusività e la solubilità di diversi penetranti gassosi con i parametri operativi (p , T , composizione dei feed), considerando anche fenomeni tipici dei polimeri vetrosi quali l'aging e l'effetto del trattamento con solventi. Sono poi analizzate in dettaglio le proprietà di trasporto nei diversi PIMs, e confrontate con quelle di polimeri di comune utilizzo nelle separazioni in esame. L'analisi e la rielaborazione dei dati reperiti permettono sia di riconoscere le correlazioni esposte nella teoria, che di confrontare le performance di una varietà di polimeri nella separazione di gas. In particolare l'analisi critica dei diagrammi permeabilità/selettività induce ad una valutazione approssimativa ma significativa delle possibili soluzioni tra cui optare per una data separazione di gas, considerando anche i parametri operativi tipici della stessa.

Infine, vengono riportati e commentati dati di permeazione di miscele gassose in due diversi PIMs e del polimero PTMSP, ponendo l'attenzione sulle reali condizioni operative con cui la tecnologia a membrane si deve confrontare in applicazioni reali.

INDICE

	pagina
INTRODUZIONE.....	3
Capitolo I:	
Definizione del problema Gas Separation tramite membrane	5
Capitolo II:	
La cattura della CO ₂	12
Capitolo III:	
Fenomeni di trasporto di gas in membrane polimeriche	21
Capitolo IV:	
Proprietà e Caratterizzazione dei materiali per membrane	28
Capitolo V:	
Correlazioni note fra proprietà strutturali e di trasporto; dipendenza dei parametri di trasporto da fattori di vario genere	35
Capitolo VI:	
I PIMs: polimeri a microporosità intrinseca	43
Capitolo VII:	
Analisi e rielaborazione dei dati	72
Capitolo VIII:	
Separazione di gas con tecnologia a membrane nel caso reale	89
CONSIDERAZIONI FINALI E CONCLUSIONE.....	95
RIFERIMENTI E BIBLIOGRAFIA	97

INTRODUZIONE

L'interesse verso una questione di attuale importanza come quella della cattura della CO₂ è la motivazione per cui viene intrapreso questo tipo di lavoro conclusivo del mio percorso di Laurea Triennale in Ingegneria Chimica e Biochimica, nell'Università di Bologna.

La ricerca, la progettazione e l'attuazione di processi a membrana, in tal senso, rappresentano una via innovativa e spesso alternativa alle tecnologie ormai assodate nei confronti della problematica, nel campo dell'industria chimica.

Volendo quindi capire e approfondire questa tematica, mi sono rivolta ai professori del DICAM-Area di ricerca Membrane, per essere indirizzata verso il Professor Minelli.

Sotto la sua guida, ho intrapreso lo studio delle proprietà di trasporto di gas attraverso membrane e, in un secondo tempo, la ricerca di dati di esse descrittivi per quanto riguarda un tipo specifico di membrane polimeriche di nuova generazione, che siano candidate, in un futuro più o meno vicino, ad alcune applicazioni di rilievo nel gas processing.

Non perdendo di vista la questione della CO₂ Capture, a cui ci si rifà spesso nella trattazione, la ricerca e la lettura di articoli scientifici si sono concentrate sui PIMs, ovvero sui "Polimeri a Microporosità Intrinseca" che, presentando determinate caratteristiche strutturali, risultano degni di nota per alcune separazioni di gas, alla luce delle attività di ricerca condotte fino a questo momento o comunque riportate in letteratura.

Dalle fonti considerate, i dati utili e pertinenti al tema qui analizzato sono stati così scelti per essere posti a confronto, con l'intento di osservare o almeno riconoscere in essi andamenti qualitativamente simili a quelli presentati nelle più diffuse trattazioni teoriche del caso.

Quando i risultati ottenuti per i PIMs vengono suddivisi per tipo di miscela da separare e applicazione desiderata, contestualizzati esplicitando le condizioni operative tipiche di processo e presentati come una possibile soluzione nella rosa dei polimeri comunemente utilizzati allo scopo, è possibile fornire un quadro descrittivo più ampio: fatto ciò, è sensato e

opportuno maturare valutazioni sulla performance di trasporto di questa nuova classe di polimeri per applicazioni future.

Capitolo I

Definizione del problema Gas Separation tramite membrane

Scoperta del fenomeno

Le prime osservazioni che permisero di dedurre che le membrane polimeriche presentano una certa permeabilità nei confronti di alcune sostanze piuttosto che di altre risalgono al 1728, quando Nollet² notò che il tessuto della vescica del maiale tratteneva meglio l'etanolo che l'acqua.

Nel 1821, John Kearsley Mitchell, osservava inoltre come dei palloni realizzati con gomma naturale, riempiti inizialmente di H₂, smettessero dopo poco tempo di levitare. Mitchell riportò il fenomeno ipotizzando che il gas leggero, in assenza di canali preferenziali, riuscisse a fuoriuscire dalla gomma attraversando la superficie stessa.

Più tardi, le leggi di Fick¹ esplicitarono il flusso di materia per un qualsiasi componente all'interno della stessa fase di un qualsiasi mezzo, tramite le note equazioni differenziali, qui riportate per una simmetria planare e una $c=c(x)$:

$$\text{I) } J_x = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad \text{Eq.1}$$

$$\text{II) } \frac{\delta c}{\delta x} = -D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta^2 x} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx} \frac{\delta c}{\delta x} \right) \quad \text{Eq.2}$$

Dove la prima è valida per flussi in stato stazionario; la seconda, corrispondente alla scrittura generale, mostra anche come la variazione della superficie Q di scambio di materia dell'elemento infinitesimo dV(x) su cui si individua la concentrazione c(x).

La prima, in particolare, evidenzia come il trasporto di materia in un mezzo continuo ed omogeneo sia determinato in primis da un gradiente di concentrazione della specie in questione e mediato da un parametro D, dipendente da fattori fisico-geometrici, chimici e termodinamici.

Separazione tramite membrane di miscele gassose

La presenza di una forza motrice, combinata con la selezione ad opera di un polimero, di un metallo o di un materiale ceramico nei confronti di penetranti allo stato gassoso, rappresenta il principio di funzionamento di tutti i processi di separazione di gas provenienti da miscele tramite membrane (Membrane gas separation). Tipicamente essa si esplica dal punto di vista operativo nella differenza tra flussi di composti diversi attraverso una sottile barriera membranosa a base polimerica. Perché si instauri un flusso, va innanzitutto assicurata la forza motrice di cui sopra ai due lati della membrana, e la sua entità sarà intimamente legata alle caratteristiche del materiale stesso, del penetrante considerato e delle condizioni operative. Altri fenomeni chimico-fisici di cui si parlerà più avanti, condizionano inoltre l'effettivo passaggio delle molecole da una fase gas all'altra, per via dell'interposizione costituita dal mezzo solido.

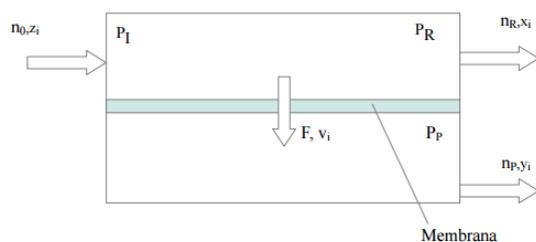


Figura 1: Schema dei flussi nel trasferimento di materia attraverso una membrana: o) feed; R) retentato; P) permeato. Error! Bookmark not defined.

Si possono così distinguere una corrente di alimentazione all'unità di processo (feed), che deve subire la separazione, e due correnti in uscita: retentato e permeato. La prima

contiene tutto ciò che non ha attraversato la membrana, la seconda quello che al contrario è riuscito a diffondersi e a passare nell'ambiente oltre l'ostacolo solido. Ottenute le due correnti, queste sono mantenute separate, venendo convogliate in canali diversi del modulo, come mostrato nello schema di figura 1.

Di fatto, in ambito industriale, la concentrazione e la purificazione dei composti è una parte fondamentale di molti processi industriali. I costi operativi nonché capitali collegati al problema della separazione non sono trascurabili nella realizzazione del processo; i costi operativi in particolare sono riferiti ai consumi energetici, che possono ammontare anche al 22% dell'energia complessivamente assorbita dall'impianto².

Se nel caso di composti in fase liquida, le tecnologie in atto spesso possono sfruttare convenientemente anche separazioni fisiche, per la facilità con cui

correnti e fasi condensate possono essere gestite, al contrario le miscele gassose sono più difficilmente processabili e forze relative all'inerzia delle specie, come quella di gravità o la centrifuga, non presentano differenze macroscopicamente intercettabili fra molecole diverse.

Di conseguenza, operando con i gas, generalmente ci si porta in condizioni tali da ottenere sistemi con più fasi; un'altra soluzione risponde alla possibilità di realizzare interazioni molecolari selettive basate su affinità di tipo chimico, tramite l'aggiunta di componenti terzi, che permettano così di separare uno o più componenti dal resto della miscela. La terza possibilità prevede un trasferimento di materia interfase che sfrutta la differenza fra concentrazione e concentrazione di equilibrio della specie d'interesse.

Quanto brevemente detto è applicato direttamente o in modo combinato nelle seguenti operazioni unitarie: distillazione criogenica, assorbimento, assorbimento chimico, adsorbimento con variazione di pressione (PSA e VSA, pressure and vacuum swing adsorption) o con variazione di temperatura (TSA).

Commercialmente, tali tecniche sono da tempo assodate e quindi soggette a perfezionamento, costituendo ciò con cui la separazione di gas tramite membrane deve porsi necessariamente a confronto.

Tecnologie comuni in competizione con la Membrane GS³

DISTILLAZIONE CRIOGENICA: poiché i costi di impianto sono elevati, e i costi operativi molto alti per le basse temperature necessarie, risulta conveniente per alte produttività, quindi quando vengono processati elevati volumi di gas.

ASSORBIMENTO FISICO e/o CHIMICO: per medi e alti volumi dati gli elevati costi capitali. L'assorbimento chimico, o con reazione, apporta maggior forza motrice al trasferimento di materia ed è di largo utilizzo quando i composti da separare da miscela hanno carattere nettamente acido o basico. Esso è tuttavia un'applicazione limitata a un certo range di T in funzione delle condizioni ottimali di equilibrio e della tendenza alla degradazione dei composti chimici eventualmente formati.

PSA, VSA e TSA: tecnica conveniente per bassi e medi volumi di miscele, che prevede la loro pressurizzazione e l'adsorbimento su solidi adsorbenti, tipicamente inorganici, dall'elevata area superficiale interna.

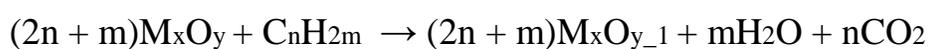
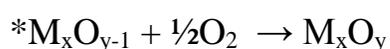
TECNICA DEGLI IDRATI DI GAS e CHEMICAL LOOPING

Queste due tecnologie, recentemente introdotte, sono due vie alternative all'utilizzo delle membrane nell'ambito della cattura della CO₂.

Gli idrati di gas utilizzati per la prima, sono composti contenenti inclusioni, di struttura simile al ghiaccio: essi possono incorporare gas, idrocarburi leggeri e altre molecole di dimensioni ridotte nel loro reticolo cristallino.

La tecnologia a idrati di gas ha buona efficienza per la capacità dei solidi di catturare grandi quantità di gas, specialmente la CO₂ (solubile), per mezzo di legami di van der Waals all'interno di cavità poliedriche formate da legami a idrogeno tra molecole di H₂O presenti.

La combustione via chemical-looping viene predisposta in un'apparecchiatura di due reattori a letto fluidizzato: nel primo avviene l'ossidazione del combustibile, nel secondo, tramite le reazioni * viene realizzata la riduzione. Questa tecnologia vede la possibilità di essere attuata nella presenza di un trasportatore solido di ossigeno, tipicamente un ossido metallico, che viene fatto circolare fra i due reattori.



Competitività della tecnologia a membrana nella Gas Separation

Le separazioni con membrana trovano una conveniente applicazione in processi di piccola scala: per essere gestiti meglio e ripartiti più facilmente in sottocorrenti adatte all'ingresso nei moduli, i volumi non devono essere elevati. Si ottimizza il processo, infatti, aumentando il rapporto fra superficie polimerica disponibile alla penetrazione e volumi di gas.

Dal punto di vista energetico, l'utilizzo di membrane implica bassi costi di movimentazione delle portate, non dovendo essere condotte in testa a colonne o a apparecchiature di elevate dimensioni; oltretutto, per la semplicità dell'operazione e l'assenza di trasformazioni di fase, sono

assenti costi operativi per la condensazione delle correnti o per disporre di forza motrice di tipo termico; non sono altresì previsti l'acquisto e l'uso di solventi. I moduli di membrane risultano resistenti ad alte e basse pressioni, non fragili, e complessivamente affidabili in riferimento agli scopi del processo.

D'altro canto, essi presentano inevitabilmente alcuni limiti. La scarsa applicabilità su larga scala e gli alti costi capitali sono fattori fortemente a svantaggio dell'utilizzo della tecnologia a membrane; in più, un processo a singolo stadio o a due stadi difficilmente è in grado di garantire un'efficienza di separazione totale e non si raggiungono alti livelli di purezza per i componenti separati. Infine, il materiale costituente la membrana che effettivamente realizza la separazione dei gas, va incontro a una serie di problematiche specifiche dettate dalle condizioni operative, dal tempo di utilizzo, dal tipo di polimero che lo costituisce e dalla natura dei componenti presenti nella miscela trattata.

Pertanto, i parametri per l'applicazione di questa tecnologia vanno accuratamente valutati nella scelta e comunque, solo quando nel processo la purezza del composto d'interesse non è un requisito fondamentale. Gli ottimi sui bilanci economici possono portare anche ad una soluzione composta, in cui la separazione con membrane sia preliminare all'utilizzo di una tecnologia fra le precedenti, fornendo quindi dapprima una purificazione poco spinta delle correnti, che viene perfezionata in un secondo momento.

La tecnologia a membrane è infine di recente utilizzo nel campo della separazione dei gas, motivo per cui, rispetto alle altre, risulta ancora poco consolidata e concentra su di sé principalmente studi di sviluppo dei materiali e non di ottimizzazione.

Principali applicazioni della tecnologia a membrane per la Gas Separation

PURIFICAZIONE DI H₂

La separazione di H₂ da alcune miscele gassose, in particolare di idrocarburi pesanti, può presentare alta selettività qualora vengano usate membrane:

ciò si deve principalmente all'inerzia chimica dell' H_2 e alle sue piccole dimensioni, che gli permettono di diffondere nel solido più velocemente degli altri gas.

Questa separazione è necessaria, ad esempio, per recuperare H_2 dalle correnti di spurgo negli impianti per la produzione dell' NH_3 , a valle del processo di produzione di syngas qualora si voglia isolare l' H_2 per successive produzioni, così come a monte di reattori di Hydrocracking o di sintesi che abbiano specifiche particolari in riferimento alle correnti in entrata (ad evitare reazioni parallele e/o avvelenamento dei catalizzatori).

SEPARAZIONE DELL'ARIA

Il trattamento di separazione di alcuni componenti dall'aria tramite tecnologia a membrane è opportuno per quegli utilizzi che non necessitano di gas a elevata purezza.

Uno di questi è l'arricchimento in N_2 : l'aria arricchita di questo inerte infatti viene adoperata in diversi sistemi frigoriferi, nei transitori di svuotamento e riempimento di reattori con miscele a alto rischio di esplosività e in altri settori di nicchia.

Contestualmente all'arricchimento in N_2 , si ottiene una corrente in cui la frazione di O_2 è aumentata e che può essere inviata, tramite ulteriore purificazione, ai reattori di oxy-combustion, reattori in cui il comburente O_2 introdotto è pressoché puro, o implementata in particolari sistemi: un esempio sono quelli presenti sui treni transhimalayani o in ambito medico, in cui la concentrazione di ossigeno è perciò allo scopo di migliorare la qualità dell'aria respirata.

Le membrane vengono spesso utilizzate anche per la disidratazione di correnti gassose, ad esempio, per far abbassare il punto di rugiada dell'aria, permeando selettivamente il vapor d'acqua in essa contenuto come umidità.

PURIFICAZIONE DEL GAS NATURALE

Nell'estrazione di combustibili fossili e vapori a essi associati, a bocca di pozzo è prevista la rimozione dei composti acidi contenuti nelle miscele gassose, specialmente CO_2 e H_2S . Anche nell'upgrade del biogas si mira a concentrare in metano la corrente estratta. Questo trattamento permette di aggiustare alcune caratteristiche della miscela, adeguandole ai parametri

fissati per l'immissione del gas naturale nella rete nazionale: la rimozione dei composti acidi viene attuata quindi per regolare il potere calorifico della miscela, abbassare la sua T di rugiada limitando così le possibilità di condensazione e prevenire la corrosione dei condotti.

Normativa² sui parametri del gas naturale immesso nella rete di distribuzione

Tabella 1.

CO ₂	< 2 %
H ₂ S	< 4 ppm
H ₂ O	< 7lb/MMscf
Dew Point	< -20°C
Heat Value	950-150 Btu/scf

ALTRI CAMPI DI APPLICAZIONE DELLA TECNOLOGIA A MEMBRANE

La tecnologia a membrane trova potenziali utilizzi anche nella separazione tra olefine e paraffine in impianti di raffinaria e nelle pervaporazioni, ovvero nella rimozione di H₂O da solventi di vario genere, come l'etanolo.

Di forte interesse ambientale è il suo potenziale impiego nell'ambito della cattura della CO₂: i moduli a membrana possono essere infatti inseriti sia in punti intermedi della catena di produzione, sia come applicazione "end of pipe", ovvero appena prima che le correnti di scarto vengano rilasciate nell'ambiente.

Capitolo II

La cattura della CO₂

Da circa due secoli, ovvero da quando si può considerare avviata l'industrializzazione, le attività umane, oltre ad impattare l'ambiente e il territorio, hanno un serio effetto anche sul clima. Il surriscaldamento globale, causato dalle sempre più ingenti immissioni dei cosiddetti “gas serra” nell'atmosfera, richiama a ragione la preoccupazione di molti per gli oggettivi cambiamenti che vengono osservati di periodo in periodo; la situazione, descritta come critica, ha fatto mobilitare nel corso degli anni gli organi sovranazionali, che hanno così stabilito limiti sulle concentrazioni medie di inquinanti e di CO₂ nell'aria, così come sulle emissioni tipicamente provenienti da centrali di produzione di energia elettrica e in generale laddove viene utilizzato combustibile fossile. A titolo di cronaca, i quantitativi di CO₂ complessivamente emessi nel 2014 sono stati di circa 36.7 Gt ⁽⁴⁾, e nel febbraio 2016 la concentrazione di CO₂ media nell'atmosfera terrestre, ha toccato per la prima volta le 400 ppm ⁽⁵⁾.

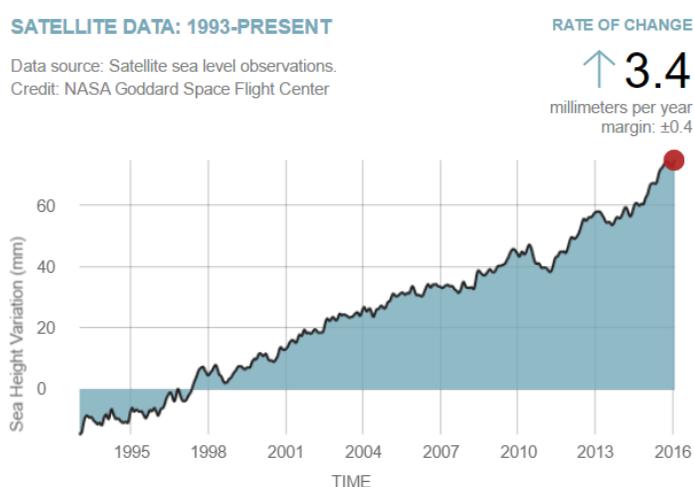


Figura 2. Variazione del livello del mare da osservazioni da satellite a partire dal 1993 al 2016 (Fonte: Nasa⁶)

La figura 2 mostra l'aumento dei livelli del mare, registrato nell'arco di più di 20 anni ⁶; l'innalzamento delle acque è uno dei segnali più evidenti dell'aumento medio delle temperature terrestri, che ha incentivato il

progressivo scioglimento dei ghiacciai polari.

Diventa quindi di grande interesse ambientale limitare la CO₂ liberata; con la sua cattura (CC, Carbon Capture), oltre al rispetto dei limiti prescritti, si ottengono anche dei vantaggi a livello impiantistico e produttivo, quali la movimentazione di minori portate di miscele gassose, con inferiore spesa energetica, la conduzione di alcune reazioni di combustione con rese

maggiori, l'adeguamento dei gas estratti a necessità specifiche di trasporto e trattamento.

La rimozione della CO₂ si considera conclusa quando viene anche realizzato lo stoccaggio del gas (CCS, Carbon Capture and Storage): attualmente si provvede solamente a reinsufflarlo nei giacimenti esausti di gas naturale. L'obiettivo della ricerca in questo senso è lo studio di possibili conversioni dei grandi quantitativi di CO₂ recuperabili come scarto in idrocarburi pesanti, da poter essere nuovamente sfruttati. Questo, preferibilmente, è da raggiungere con le minime spese possibili di energia. Recentemente si è visto che questo composto mineralizza quando si trova in intimo contatto con rocce di particolare composizione e nelle condizioni di sovrappressione tipiche di giacimenti sotterranei, trasformandosi in solido basaltico, persino in tempi brevi (secondo la fonte⁷, il 95% della CO₂ stoccata si converte in meno di due anni).

Separazione con membrane mirata alla CC

La cattura della CO₂ si può esplicitare secondo diverse strategie. Va premesso infatti che gli impianti soggetti alle norme di riduzione di inquinanti e di gas serra sono di ogni genere, da quelli per la generazione di energia elettrica da combustibili fossili o gas metano, a quelli IGCC (impianti a ciclo di gassificazione e combustione integrate), a quelli di produzione di cemento che di composti chimici, sia di base nell'industria chimica primaria, che derivati nei settori secondari. Si può scegliere di intervenire a diversi livelli della filiera produttiva, in base a valutazioni sull'efficacia, l'efficienza e il costo che l'operazione di separazione stessa comporterebbe una volta installata.

Si riconoscono, principalmente, tre tipologie di interventi per la cattura di CO₂: quello che realizza l'ossicombustione (oxo o oxy-fuel combustion), quello per la pre-combustione (precombustion) ed infine quello di post-combustione (postcombustion). Tutte le strategie possono essere condotte tramite la separazione di gas da miscele con tecnologia a membrane.

OSSI-COMBUSTIONE: la separazione di O₂ dalla miscela di aria mira a produrre un'alimentazione molto ricca in O₂ da inviare a camere di combustione; questa operazione, limita notevolmente la portata di inerti in ingresso e in uscita dalla combustione e innalza notevolmente la temperatura a cui avviene l'ossidazione. Essa risulta di grande interesse per la CC in quanto i gas di scarto derivanti dalle ossidazioni totali, sono quasi del tutto privi di inerti dell'aria, specialmente N₂, anche sua forma ossidata di NO_x; contenendo essenzialmente CO₂ e H₂O, i fumi sono facilmente

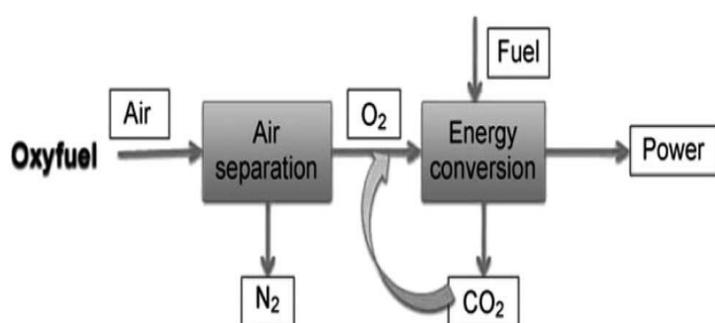


Figura 3: Schema della strategia di ossi-combustione ⁴

destinabili a operazioni di stoccaggio del diossido di carbonio previa eliminazione del vapore d'acqua tramite un abbassamento della temperatura, a provocarne

la condensazione ($T^*_{H_2O}(p) < T^*_{CO_2}(p)$). I problemi dell'ossi-combustione sono principalmente nella gestione del reattore: per mantenere la temperatura di lavoro nella camera di combustione intorno a livelli accettabili, in modo da non compromettere la stabilità dei materiali né provocare il cedimento delle apparecchiature, è necessario ricircolare al reattore i gas di uscita raffreddati (per circa il 60%) e/o introdurre H₂O nella camera di combustione stessa, come mostrato in figura 3.

La separazione per questo scopo è quindi N₂/O₂. Essa non è tra le più facili da realizzare per le caratteristiche chimiche simili dei due gas, in più la specifica sulla selettività è esigente: la concentrazione in O₂ nella miscela in ingresso deve essere di almeno il 95% ⁸. Per raggiungere la purezza di O₂ desiderata all'ingresso del reattore quindi, la separazione di miscele gassose con membrane necessita di una realizzazione in più stadi. Le condizioni termodinamiche in cui la miscela del comburente si trova prima di essere inviata a una camera di combustione dipendono dalle ossidazioni che si devono realizzare e dal layout di impianto, intendendo con ciò sia le unità di processo che elaborano quella portata di gas prima del reattore, che quelle in coda ad esso. Tipicamente, la temperatura non viene di molto innalzata rispetto a quella ambiente data l'esotermicità delle combustioni,

mentre la pressione, che favorisce o meno la conversione all'equilibrio delle reazioni chimiche, è generalmente aumentata anche fino a 40 bar in vista delle trasformazioni successive. Secondo gli autori dell'articolo considerato⁽⁸⁾, tipicamente le temperature sono superiori ai 200°C per la miscela di comburente destinata alla combustione.

PRE COMBUSTIONE

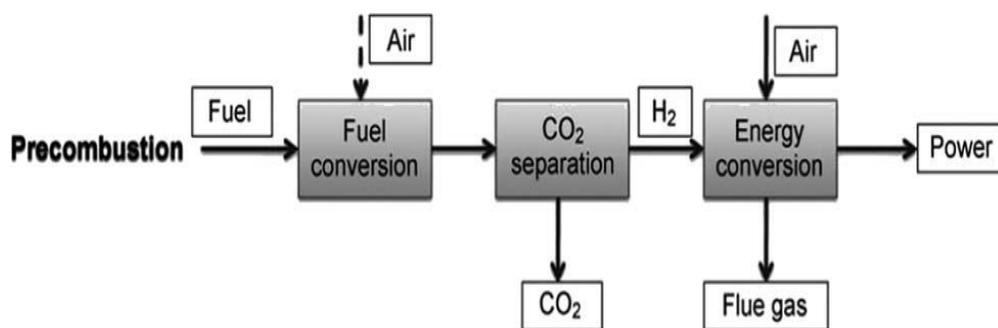


Figura 4: Schema della strategia di pre-combustione⁴

La pre-combustione prevede la separazione della CO₂ da miscele di gas di sintesi, ottenute dalla gassificazione di combustibile di diverso tipo. Il risultato è una miscela di comburenti privata dal prodotto di combustione più stabile. Post reazione, essa è convertita per lo più in H₂O, notoriamente non inquinante. La separazione d'interesse è tipicamente CO₂/H₂: si vedrà più avanti come questa risulti selettiva per l'H₂ in certe condizioni e per la CO₂ in altre, a fronte sia delle elevate differenze cinetiche che di interazione chimica che caratterizzano il trasporto dei due gas attraverso le membrane. La separazione CO₂/H₂ viene favorita dalle alte concentrazioni della CO₂ nei gas di sintesi uscenti dallo shift (circa il 40%, insieme a un 56% di H₂ e H₂S, CO, CH₄, N₂ nella restante frazione). Tuttavia, utilizzare moduli a membrane polimeriche per la cattura della CO₂ in pre-combustione rappresenta un'operazione piuttosto ambiziosa perché richiede temperature di lavoro non inferiori ai 300°C, in accordo con la conduzione delle reazioni di reforming e di shift precedenti, come mostrato in figura 4. Il parametro temperatura infatti non è a favore della stabilità strutturale e chimica dei materiali polimerici presenti nei moduli, con conseguente necessità di un raffreddamento delle correnti gassose da

trattare; la difficoltà nell'integrare questa tecnologia in un impianto di produzione di syngas è quindi evidente.

POST COMBUSTIONE

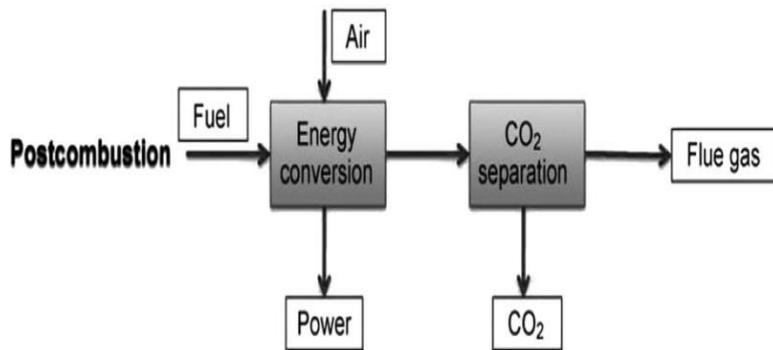


Figura 5: Schema della strategia di post-combustione⁴

L'operazione di separazione è attuata alla fine del processo di combustione e mira a rimuovere selettivamente la CO₂ dai fumi

combusti, prima che siano immessi in atmosfera, come in figura 5. Essenzialmente, si desidera separare CO₂ sia N₂ che da O₂ eventualmente ancora presente (CO₂/N₂ e CO₂/O₂), per portare i livelli di anidride carbonica dal 12%, frazione con cui essa è presente nella maggior parte dei casi, sotto i limiti stabiliti per legge. Per un risultato di questo tipo, occorrono membrane altamente selettive, data la bassa pressione parziale della CO₂ e quindi la limitata forza motrice disponibile per il flusso di materia; le membrane sono poco performanti in questo senso, cosicché questa soluzione si posiziona dietro alle tecniche di separazione note, rappresentando allo stesso tempo la tecnologia di separazione meno costosa e più facilmente implementabile nelle centrali esistenti come retrofit. La tabella seguente riporta dalla review di Kenarsari et al. ³, le composizioni tipiche delle correnti da elaborare con moduli a membrane, secondo le tre strategie possibili.

Tabella 2. Composizione tipica (in % molari) delle correnti di processo entranti nelle unità di separazione relative alle tre strategie di CC

	CO ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂	CO	N ₂	NO _x	SO _x	H ₂ S
Pre-combustione	38	0.14	55.5	-	1.7	3.9	-	-	0.4
Post-combustione	10-15	5-10	-	3-4	20 ppm	70-75	<800 ppm	<500 ppm	-
Ossi-ombustione	<400 ppm	-	-	20.9	-	78	-	-	-

MGS (Membrane Gas Separation) nel Natural Gas Processing

Infine, come accennato sopra, anche la purificazione, nelle procedure di addolcimento, vede possibile l'utilizzo di moduli a membrane per la separazione dei gas, in sostituzione di tecnologie più onerose come l'assorbimento con ammine: esso, ad esempio, richiede, oltre all'utilizzo di un solvente, una pressurizzazione a bocca di pozzo delle correnti estratte, noto l'effetto positivo apportato dalla pressione al trasferimento di materia nell'assorbimento. In questo caso si vuole separare l'anidride carbonica dal metano (CO₂/CH₄), tenendo in conto che una corrente di gas proveniente da pozzo si trova per lo più in condizioni atmosferiche o in leggera sovrappressione. Non solo la MGS viene applicata per la rimozione dei gas acidi, ma anche, in stadi diversi, per la deidratazione delle correnti e la separazione sia degli inerti presenti che degli idrocarburi pesanti; il recupero degli ultimi è oltretutto di interesse per l'industria petrolchimica. Nella tabella 3 tratta dalla review di Adewole et al.⁽⁹⁾, vengono riportate la composizioni della miscela di gas naturale appena estratta, e la composizione stabilita per la stessa miscela dopo upgrading.

Tabella 3.

Componenti principali	Concentrazioni in ingresso (% molare)	Concentrazioni in uscita (% molare)
N ₂ e He	0.21-27.9	3
CO ₂	0.06-42.66	0-3
H ₂ S e altri gas diluenti	0.0-3.3	4-5
CH ₄	29.9-30.1	>75
C ₂ H ₆	0.55-14.22	0-10
C ₃ H ₈	0.23-12.54	0-5
C ₄ H ₁₀ e HC pesanti	0.04-3.0	0-2.5

Tecnologie e strategie attualmente in uso per la cattura della CO2

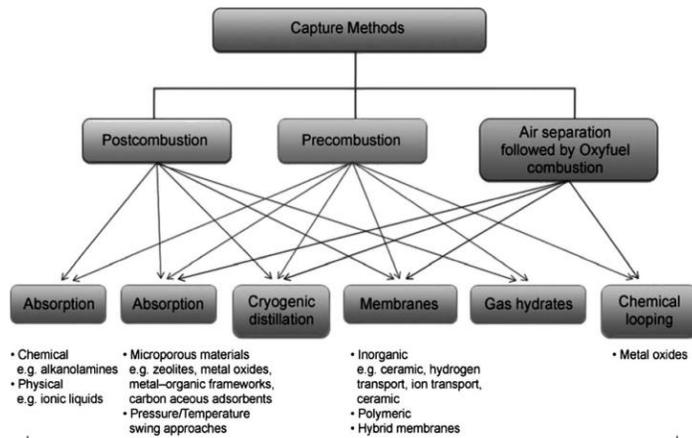


Figura 6: Tecnologie possibili per l'attuazione delle strategie di ossi, pre e post combustione.⁴

Come mostrato in figura 6, nelle tre strategie prima viste, possono essere utilizzate tutte le tecnologie sopra accennate, fatta eccezione per il chemical looping, che non trova adattabilità nella pre-

combustione, e per l'assorbimento e i gas idrati nella ossi-combustione. Al contrario le membrane sono utilizzabili in tutte le tre strategie presentate, non comportando introduzione di composti non prima presenti nelle correnti gassose.

Tecnologia a membrane per la CC

Nell'ambito della CC, le separazioni da realizzare con le citate strategie sono rappresentate nello schema di figura 7 e possono essere riassunte come nella seguente tabella 4, insieme alle condizioni operative tipiche.

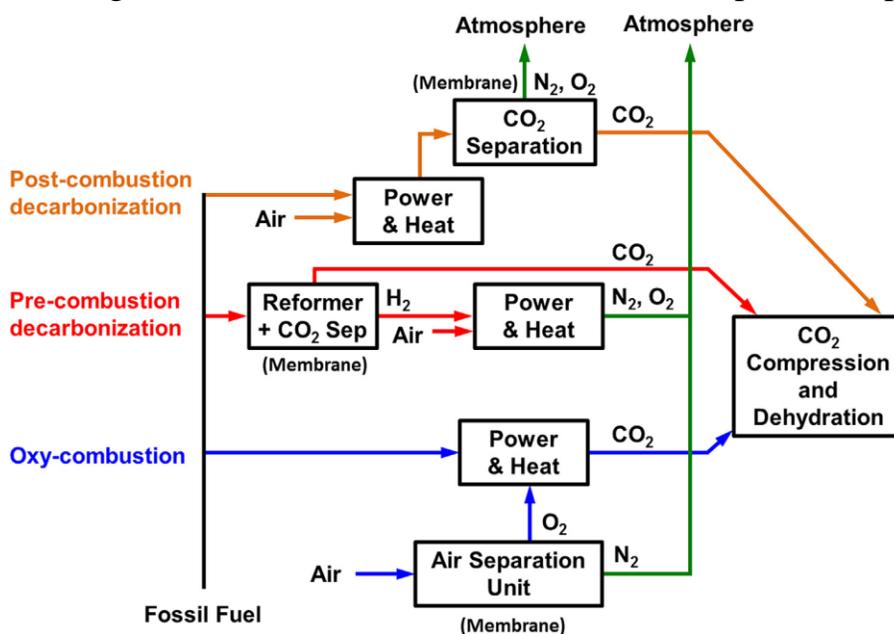


Figura 7: potenziali posizionamenti dei moduli a membrane per la cattura della CO2 in uno schema di processo.³

Tabella 4.

Separazione	T (°C)	P (bar)
O ₂ /N ₂	200	1-2
H ₂ /CO ₂	40	30
CO ₂ /N ₂	40-75	1

I due layout più comunemente impiegati per la separazione con membrane, il modulo a spirale e il modulo a fibre cave, sono mostrati nelle figure 8 e 9.

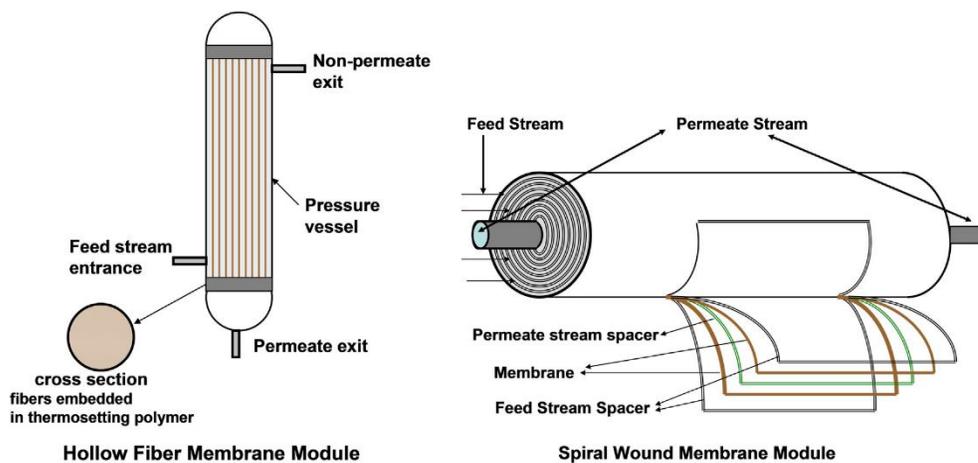


Figura 8: Layout e profilo con struttura interna di un modulo a spirale.³

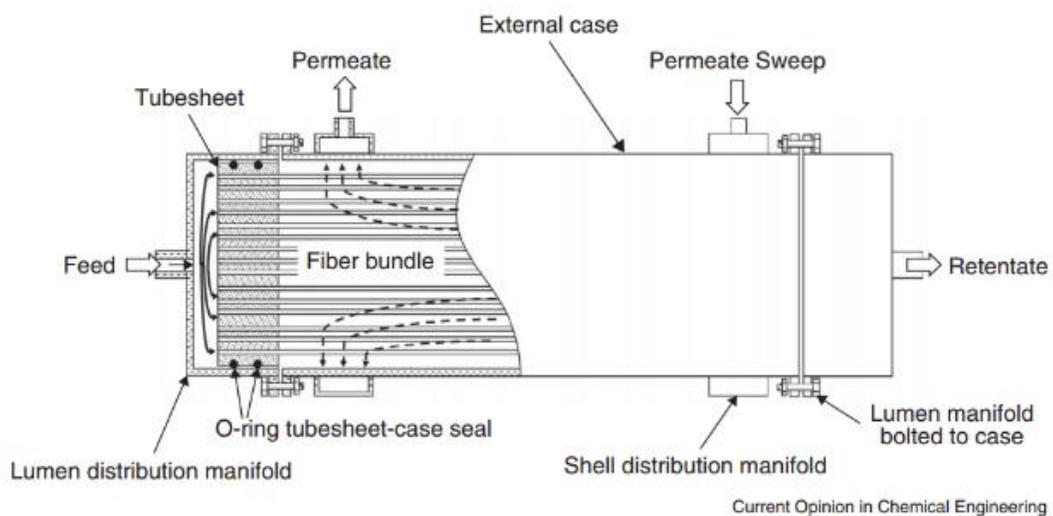


Figura 9. Semi-sezione laterale del layout di un modulo a fibre cave in contro-corrente.

I polimeri da membrana di utilizzo consolidato nella CC

D.F. Sanders et al. / Polymer 54 (2013) 4729–4761

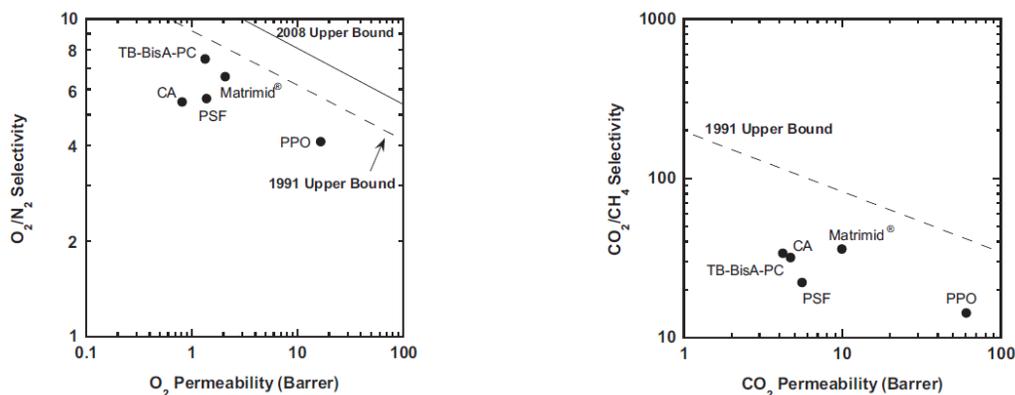


Figura 10. Diagrammi delle performance di polimeri di uso comune nelle separazioni O₂/N₂ e CO₂/CH₄.

Le immagini di figura 10 (2) rappresentano le performance di alcuni polimeri da membrana in due separazioni tipiche della cattura della CO₂: sono policarbonati, poliimmidi, acetati di cellulosa, polisolfoni, polifenilenossidi. Le proprietà di trasporto dei gas attraverso di questi si localizzano al di sotto di rette limite (l'argomento sarà approfondito nei capitoli seguenti) tracciate nel 1991, circa 25 anni fa. Questo a sottolineare quanto l'impiego di tali materiali sia da anni oggetto di studio, al punto che ad oggi, sono stati realizzati e messi in uso moduli a membrana costituiti dai suddetti polimeri.

Nuovi polimeri da membrana

La ricerca nel campo della chimica dei polimeri ha portato all'introduzione di altre categorie di materiali polimerici dalle caratteristiche promettenti per la separazione dei gas con tecnologia a membrana nell'ambito della CO₂. Alcuni di questi sono i polimeri riarrangiati termicamente, i perfluoropolimeri, le poliimmidi e i liquidi ionici operanti a temperatura ambiente.

Capitolo III

Fenomeni di trasporto di gas in membrane polimeriche

Teoria del trasporto di materia in membrane polimeriche¹⁰

Nel fenomeno in esame, imposta una forza motrice in termini di concentrazioni ai lati di una membrana, le singole molecole di gas sono richiamate a oltrepassarla; il percorso investito dal flusso diffusivo si sviluppa tra le catene polimeriche della membrana, e le specie penetranti vengono trasportate fino al lato con potenziale minore. Ma il trasporto di gas attraverso membrane polimeriche, non può essere descritto dalle sole leggi di Fick sopra presentate. Così facendo, si trascurerebbe infatti la presenza della fase solida che si interpone fra le due gassose di permeato e retentato, tra le quali si realizza la diversa ripartizione dei composti di interesse. Perciò la forza motrice indicata dalla legge sul trasporto diffusionale nel polimero, non è la differenza tra le concentrazioni nei bulk delle fasi gassose, bensì quella tra le concentrazioni nelle due interfacce solido-gas. Queste sono stabilite dagli equilibri di solubilità delle specie e descrivibili con coefficienti di partizione delle stesse tra i due mezzi.

La legge di Fick¹ infatti, vale quando definita sulla continuità di un mezzo¹, per cui le concentrazioni nelle fasi gassose separate non sono accomunate dalla stessa legge diffusionale.

La membrana è poi l'elemento che realizza la selezione tra penetranti diversi: in prima analisi, per le molecole che vi si solubilizzano, essa costituisce un setaccio molecolare, ovvero limita o facilita il passaggio dei gas in base a parametri dimensionali e cinetici. In secondo luogo, la possibilità di un gas di attraversare completamente la membrana è fortemente determinata dalle sue interazioni chimiche con le catene polimeriche o anche solo con porzioni di esse.

La natura chimica del polimero è, di conseguenza, un ulteriore selettore per il trasferimento di materia. Per queste ragioni, il modello più appropriato per la rappresentazione fisico-chimica del fenomeno è quello della soluzione-diffusione, introdotto nel XIX secolo da J. K. Mitchell, T.

Graham e S. von Wroblewski: questo sottolinea come la presenza di pori, capillarità o setti microscopici non sia un prerequisito sufficiente affinché la membrana polimerica veda il completo trasferimento di materia da un lato all'altro.

Leggi e variabili di trasporto

L'equazione di flusso alla base della scienza delle membrane viene proposta da Mitchell che osservò come in condizioni stazionarie, il flusso di una sola specie i-esima attraverso una membrana dipendesse sia dallo spessore l della stessa

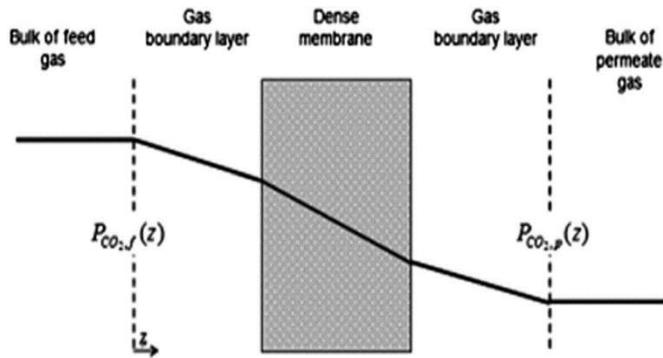


Figura 11. Andamento esemplificativo della pressione parziale di CO₂ nello strato gas-membrana-gas.⁴

che dalla differenza delle pressioni ai suoi lati (pressioni di upstream e downstream):

$$N_i = P_i \left(\frac{\Delta p}{l} \right) \quad \text{Eq.3}$$

Con l'utilizzo delle pressioni parziali (o totali) per esplicitare la forza motrice, il trasferimento di materia attraverso una membrana densa è così descrivibile con una grandezza continua nello spazio in cui esso si realizza, come mostrato in figura 11.

In essa il fattore P_i di proporzionalità lineare è la Permeabilità, caratteristico della specie penetrante.

Dal punto di vista prettamente fisico, per la valenza del modello diffusionale, con la I Legge di Fick, il flusso è espresso con la seguente:

$$N_i = \left(\frac{-D_{i,j}(x)}{i-w} \right) \left(\frac{dC_i}{dx} \right) \quad \text{Eq.4}$$

che integrata restituisce:

$$N_i = \frac{1}{l} \int_{C_1}^{C_2} \frac{D_{i,j}(x)}{1-w} dC = \frac{1}{l} (C_2 - C_1) D_{i,j} \quad \text{Eq.5}$$

dove $D_{i,j}(x)$ è la diffusività locale della specie i-esima nel mezzo j-esimo e $D_{i,j}$ quella media nello spessore l della membrana, che risulta quindi così definita:

$$D_{i,j} = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^{C_2} \frac{D_{i,j}(x)}{1 - w} dC$$

Allora la permeabilità P_i può essere anche espressa come:

$$P = \frac{Nl}{p_2 - p_1} = \left(\frac{C_2 - C_1}{p_2 - p_1} \right) D$$

Nei casi di interesse pratico le pressioni a valle della membrana (downstream), sono trascurabili rispetto a quelle con cui la corrente di feed viene alimentata, così come la concentrazione del composto che si trasferisce. Ciò permettere di semplificare la definizione di Permeabilità come:

$$P_{i,j} = \left(\frac{C_2}{p_2} \right) D_{i,j} \quad \text{Eq.6}$$

Anche nel caso reale di alimentazione di miscele, e non di componenti puri, C_1 e p_1 vengono ragionevolmente trascurati, essendo questa volta p la pressione parziale della specie i -esima e non più la pressione totale.

Definendo il rapporto C/p come coefficiente di solubilità del composto i -esimo nella membrana

$$\left(S_i = \frac{C_i}{p_i} \right) \quad \text{Eq.7}$$

la permeabilità del composto i -esimo nella membrana considerata è esprimibile allora come:

$$P_{i,j} = D_{i,j} S_i \quad \text{Eq.8}$$

dove il coefficiente di solubilità considerato è quello nella miscela di upstream.

Questo risultato mostra come il flusso di materia, qui identificabile in P come normalizzato rispetto a differenza di pressione e allo spessore del film polimerico, dipenda dalla diffusività quanto dalla solubilità del gas nel mezzo. Ciò sottolinea che se un'elevata S_i è indice di un'affinità positiva tra le molecole penetranti e il polimero, che le porta a solubilizzarsi nella membrana e che il polimero stesso sia in grado di accomodare molecole di penetrante (e cioè che ha un altro volume libero, dall'altro questa non assicura da sola che la loro permeazione sia efficace: il loro moto, infatti, deve essere favorito anche da fattori cinetici, espliciti nella $D_{i,j}$).

Selettività

La variabile di trasporto che nello studio delle separazioni riveste un'importanza particolare è la selettività, con la quale è reso evidente il rapporto tra le quantità in cui due composti da ripartire compaiono nella corrente elaborata dall'unità di processo. Nel caso della separazione con membrane, essa è definita come:

$$\alpha_{i,j}^* = \frac{\left(\frac{y_i}{y_j}\right)}{\left(\frac{x_i}{x_j}\right)} \quad \text{Eq.9}$$

dove le y e le x sono rispettivamente le frazioni molari nel permeato e nel feed.

Tenendo conto dell'equazione di Mitchell e della definizione di frazione molare $y_i(j) = \frac{N_i(j)}{N_i+N_j}$, si ottengono le seguenti:

$$\alpha_{i,j}^* = \frac{\left(\frac{N_i}{N_j}\right)}{\left(\frac{x_i}{x_j}\right)} \quad \text{Eq.10}$$

$$\alpha_{i,j}^* = \frac{P_i}{P_j} \left(\frac{p_2 x_i - p_1 y_i}{x_i} \right) \left(\frac{x_j}{p_2 x_j - p_1 y_j} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

Definendo il rapporto tra permeabilità come selettività ideale $\alpha_{i,j}$, si ha perciò:

$$\alpha_{i,j}^* = \alpha_{i,j} \left(\frac{p_2 x_i - p_1 y_i}{x_i} \right) \left(\frac{x_j}{p_2 x_j - p_1 y_j} \right) \quad \text{Eq.12}$$

Tale scrittura evidenzia come il coefficiente di separazione, effettivamente, non è solo correlato alle proprietà del sistema gas-polimero (nel termine di selettività ideale), ma anche alle pressioni delle correnti di upstream e downstream e alle concentrazioni delle specie in esse.

Con l'approssimazione precedente, per cui sia trascurabile la p_1 rispetto alla p_2 , la selettività del caso reale è approssimabile con quella ideale, ovvero:

$$\alpha_{i,j}^* = \alpha_{i,j} \quad \text{Eq.13}$$

Questa assunzione, però, fa sì che implicitamente la performance di separazione di una membrana sia considerata invariante al variare delle composizioni delle correnti; ciò non può essere vero in generale in quanto il flusso del composto i -esimo, effetto di $(x_i - y_i)$, può, a vari livelli, influenzare quello di un qualsiasi altro composto j -esimo attraverso la membrana, anch'esso effetto della differenza $(x_j - y_j)$.

Nel corso della trattazione si faranno valutazioni utilizzando principalmente il coefficiente ideale di ripartizione, facendo riferimento solo in casi particolari a quello reale. Ciò è dovuto innanzitutto alla frequenza con cui questa variabile viene riportata in letteratura, rispetto a quella reale. Bisogna considerare, infatti, che la determinazione sperimentale delle permeabilità di gas in miscela sono notevolmente più complicate di quelle di gas puri e che non esistono apparecchiature commerciali che possono essere facilmente dedicate a tale scopo: motivo per cui solo alcuni gruppi di ricerca vi si dedicano. Oltretutto, per alcune coppie di gas, si osserva un comportamento vicino a quello ideale, in un range di pressioni e composizioni piuttosto ampio, tale da restituire dei valori per le selettività ideali del tutto verosimili.

Per la definizione di permeabilità, $\alpha_{i,j}$ può essere fattorizzato in due contributi: la selettività di diffusione $\alpha^{D_{i,j}}$ e la selettività di soluzione $\alpha^{S_{i,j}}$.

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i D_i}{S_j D_j} = \alpha^{S_{i,j}} \cdot \alpha^{D_{i,j}} \quad \text{Eq. 14}$$

La conoscenza di questi ultimi fattori risulta estremamente utile per pesare gli effetti della diffusività relativa e della solubilità relativa dei gas nel polimero, permettendo eventualmente di riconoscere la natura della spinta che principalmente guida la separazione.

Metodi e unità di misura delle proprietà di trasporto

D La diffusività, nelle unità del SI, è misurata in [m²/s].

Operativamente può essere determinata da prove di permeazione con il metodo del “Time Lag”: il tempo caratteristico dei transitori precedenti al raggiungimento della stazionarietà del flusso di materia viene correlato a D_i secondo l’equazione seguente¹¹, oppure da prove di assorbimento transitorio.

$$L = \frac{1^2}{6} D_o \quad \text{Eq.15}$$

dove D_o è la diffusività, assunta come costante.

S La solubilità, in unità SI, è espressa in [mol/(m³ Pa)].

Le tecniche di laboratorio per la sua determinazione sono principalmente misure di assorbimento all'equilibrio.

P La permeabilità in SI si misura in [mol/(m s Pa)]; nella scienza delle membrane risulta di più pratico utilizzo l'unità Barrer così definita:

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \text{ scmHg})$$

Viene determinata normalizzando con il Δp ai lati della membrana e con lo spessore della stessa i valori di flussi realizzati in stato stazionario.

α La selettività è un parametro adimensionale.

Nel caso ideale, viene calcolata come rapporto fra i flussi dei composti considerati oppure, noto le loro permeabilità nello stesso mezzo, come rapporto fra queste ultime.

Il trade-off permeabilità/selettività

La separazione di gas con membrane dense presenta un limite nell'efficienza: si è infatti più volte riscontrato che non è possibile realizzare alta selettività e contemporaneamente avere elevati flussi di materia, o in altri termini, elevata permeabilità di anche uno solo dei due penetranti considerati. D'altra parte, membrane molto permeabili ai gas non conducono una separazione ottimale, ma tendono a lasciar passare tutti i penetranti circa allo stesso modo. Una correlazione che evidenziasse gli andamenti reciproci di $\alpha_{i,j}$ e P_i , dove i è l'indice del gas più permeabile, è stata proposta da Robeson¹² nel 1998. Egli, raccolti e catalogati i valori di selettività e permeabilità per una fissata coppia di gas attraverso membrane costituite da polimeri diversi, rappresentò tutti i dati su di un grafico $\alpha_{i,j} - P_i$. Le coppie di valori, identificativi del trasporto attraverso una membrana specifica, si posizionano in modo vario su di esso, ma approssimativamente al di sotto di una retta obliqua, battezzata "Upper bound", il limite superiore.

$$\alpha_{i,j} = \frac{\beta_{i,j}}{P_i \lambda_{i,j}} \quad \text{Eq.16}$$

dove $\lambda_{i,j}$ è un parametro del modello che rappresenta l'inclinazione della retta

mentre $\beta_{i,j}$ il posizionamento della stessa rispetto agli assi.

Secondo la teoria di Robeson e Freeman (¹²), i parametri che intervengono nell'equazione per il limite massimo raggiungibile dal trade-off sono correlabili ai diametri cinetici di e dj e ai coefficienti solubilità delle specie, secondo le seguenti:

$$\lambda_{i,j} = \left(\frac{d_i}{d_j}\right)^2 - 1 \quad \text{Eq.17}$$

$$\beta_{i,j} = \frac{S_i^{1+\lambda_{i,j}}}{S_j} \exp\left\{-\lambda_{i,j} \left[b - \frac{f(1-a)}{RT}\right]\right\} \quad \text{Eq.18}$$

Nella seconda equazione, i parametri a e b derivano dal modello delle energie libere e per i polimeri vetrosi sono valori fissati (a= 0.64 e b=11.5); f è un parametro aggiustabile che rappresenta il prodotto fra le energie di attivazione per l'apertura di un buco che permetta a un penetrante di diffondere e per il raggiungimento dell'equilibrio nello spaziamento inter catena. Ad f viene dato il valore di 12600 cal/mol per fittare al meglio l'andamento dell'upper bound con i valori presenti in letteratura.

Il primo limite approssimato da Robeson risale al 1998; con l'introduzione di nuove membrane, negli anni il limite è stato traslato verso selettività sempre maggiori, a indicare come polimeri di frontiera per la separazione siano più performanti dei precedenti, ma pur sempre vincolati dalla relazione esponenzialmente inversa tra permeabilità e selettività.

In figura 12 sono mostrati i posizionamenti delle performance di un elevato numero di membrane, ognuna rappresentata da un puntino, sotto i limiti pratici che contraddistinguono le separazioni calcolati secondo la teoria di Freeman.

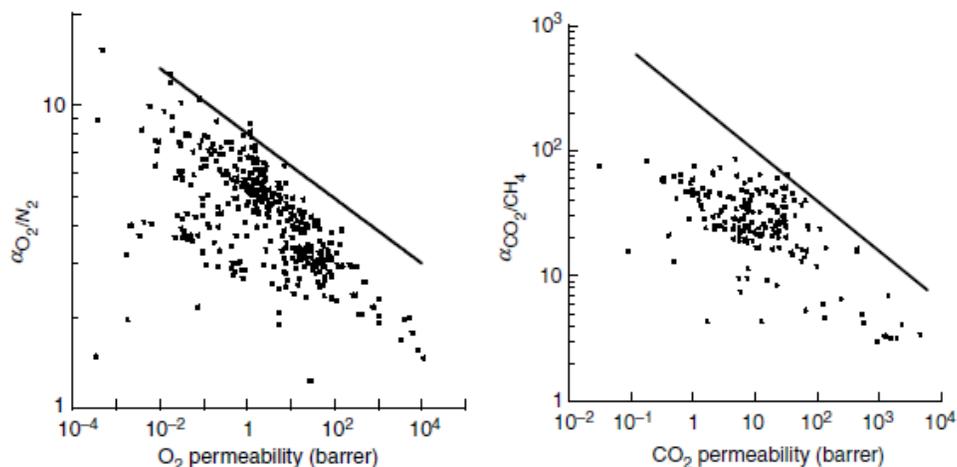


Figura 12. I “Robeson Plot” delle separazioni O2/N2 e CO2/CH4.¹²

Capitolo IV

Proprietà e Caratterizzazione dei materiali per membrane

Con la caratterizzazione del materiale viene innanzitutto definita la chimica delle catene sintetizzate, si individuano i quantitativi degli elementi presenti, i gruppi funzionali presenti con le relative percentuali, le unità ripetute e la massa molare delle stesse.

Mn/Mw e volume molare (o densità)

Secondariamente, vengono misurati il peso molecolare numerico M_n (o ponderale M_w) e la densità o il V molare, grazie all'utilizzo di tecniche gravimetriche di laboratorio. I valori dei pesi molecolari medi delle catene polimeriche sono fortemente dipendenti dal processo di sintesi delle stesse e non sono in alcun modo rappresentativi di proprietà materiali di interesse; il peso molecolare ottenuto da polimerizzazione deve però essere sempre maggiore di un valore minimo per cui sia assicurata la formabilità di un film stabile.

Come mostrato in figura 13, nello stato vetroso il volume occupato dal polimero è suddivisibile in volume occupato dalle catene e volume libero.

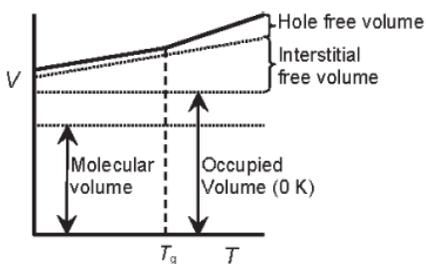


Figura 13. Ripartizione qualitativa del volume libero per materiali polimerici Error! Bookmark not defined.

Il volume occupato è descrivibile in due modi: come quello delle porzioni polimeriche stesse, espresso come V_w , volume di Van der Waals, e quantificato tenendo conto di tutti gli ingombri atomici e di legame; oppure come volume effettivamente occupato, considerando

anche il non efficace impacchettamento tra le catene polimeriche tramite il packing factor.

Quest'ultimo volume, stimato come 1.3 volte il V_w a $T=0K$ secondo la teoria di Bondi (¹⁰), rispecchia il fatto che la materia, anche con agitazione termica nulla, contiene delle zone non occupate, anche per via della distribuzione e del posizionamento casuali delle catene nel solido.

Il volume libero è suddivisibile in volume libero interstiziale e delle cavità. Il primo, funzione quasi lineare della T , descrive l'espansione termica del solido e quindi il reciproco allontanamento delle catene, in situazioni termiche diverse dallo zero assoluto, al quale il volume libero interstiziale coincide concettualmente con lo 0.3 del V_w stimato da Bondi. Infine l'esistenza di cavità è una caratteristica intrinseca dei materiali amorfi, manifesta nel loro stato gommoso mentre a livello microscopico nello stato vetroso.

T_g

Conoscendo la T_g di un polimero, ovvero la sua temperatura di transizione vetrosa, è possibile distinguere fra materiali gommosi o vetrosi: essa costituisce la soglia che individua le due fasi, a pressione nota.

La T_g è definita come la temperatura in corrispondenza della quale, nel corso del raffreddamento del materiale polimerico inizialmente in fase liquida, si ha una variazione nell'andamento del calo del suo volume specifico. Graficamente, essa è individuabile in corrispondenza di un punto angoloso per la funzione $V(T)$.

La T_g non è univoca per ogni polimero: dipende infatti anche dalla velocità di raffreddamento che viene applicata nel caso specifico. Maggiori le dT/dt , più elevate sono le T_g generalmente; di conseguenza la repentina variazione del gradiente di volume specifico occorre a volumi elevati dello stesso e produce un solido amorfo molto espanso a confronto con il volume che occuperebbe nello stato cristallino. Al contrario, raffreddamenti lenti o molto lenti, portano a una solidificazione di quasi-equilibrio del liquido, con formazione di una struttura solida finale caratterizzata da basso amorfismo o comunque pseudo cristallina.

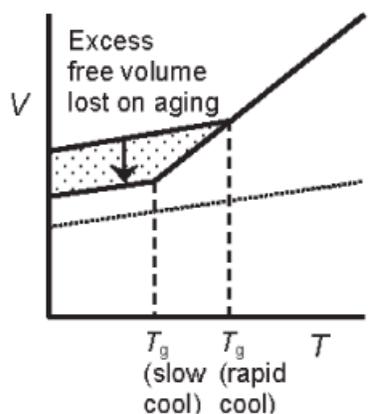


Figura 14. Due possibili raffreddamenti (qualitativi) per un materiale polimerico¹⁴

La figura 14 è esplicativa del fenomeno.

Quando un polimero è a una T minore della sua T_g si trova in fase vetrosa; se la T è maggiore della sua T_g , ma inferiore della sua T di fusione, è in fase gommosa, risultando come un "liquido sottoraffreddato" per l'elevata mobilità delle catene, assimilabile a quella tipica di una fase liquida.

Td (Temperatura di inizio degradazione)

Per i composti organici, viene sempre valutata la temperatura a cui inizia la degradazione configurazionale e quindi chimica della catena polimerica. La T_d è di conseguenza rilevata con tecniche che al variare della T , riconoscono il momento in cui l'identità del polimero, sia a causa di rotture dei legami nella catena carboniosa che per reazioni chimiche catalizzate dalle nuove condizioni termiche (ossidazioni parziali, isomerizzazioni, ...).

Caratterizzazione resistenziale

In vista della messa in funzione dei polimeri studiati, si valutano anche E , G , σ_{max} , i coefficienti di dilatazione lineare e volumetrico per il materiale, a completare nell'aspetto termo-meccanico la conoscenza del quadro tensionale ammissibile.

La trattazione proposta di seguito si concentra sulla caratterizzazione dei polimeri vetrosi, rientrando i PIMs in questa categoria.

Per i polimeri vetrosi, la formazione in film membranosi densi e stabili o in fibre cave avviene generalmente con il metodo di sintesi ad inversione che restituisce strati asimmetrici, con grandi porosità su un lato e nel bulk e una superficie polimerica molto densa sull'altro, come si può vedere nelle immagini di figura 15.

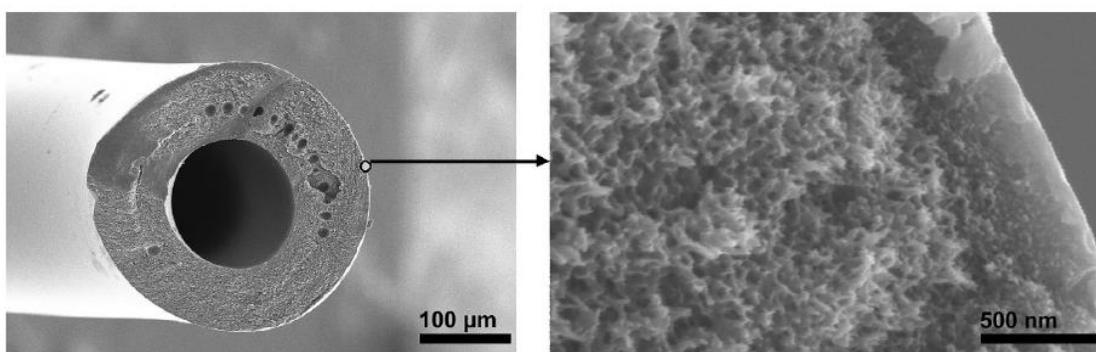


Figura 15. Sezione di una membrana a fibra cava e ingrandimento della superficie esterna al microscopio³

Proprietà strutturali del polimero rilevanti nel trasporto di gas

Per lo studio del trasporto di materia attraverso i materiali polimerici, la caratterizzazione del materiale permette di quantificare il vuoto presente nel film polimerico e la superficie affacciata ai canali interconnessi che vedono il passaggio dei gas; viene anche trovata la distribuzione degli spazi vuoti in termini di dimensioni delle cavità presenti.

FFV

La frazione di volume libero è definita come il rapporto fra il volume specifico (o molare) dei vuoti e il volume specifico (o molare) totale.

$$FFV = (V - 1.3V_w)/V \quad \text{Eq.19}$$

Esso è facilmente calcolabile, applicando ad esempio uno dei metodi dei contributi di gruppo e conoscendo il volume molare \tilde{V} o la densità del polimero.

$$(\rho = 1/v^{\wedge}) \quad \text{Eq.20}$$

Nel dettaglio, il lavoro di Park e Paul sui contributi di gruppo (¹³), permette anche di valutare la relativa grandezza molare della densità, ovvero il volume molare:

$$\tilde{V}_{tot}^* = \sum_{i=1}^n \beta_i V_{wi} \quad \text{Eq.21}$$

dove V_{w_i} sono i volumi di van der Waals occupati dai gruppi di atomi riportati e β_i sono i fattori moltiplicativi dei volumi di van der Waals, a restituire, previa sommatoria, il volume occupato totalmente dall'unità polimerica.

Quando la densità è nota, per il FFV va invece calcolato solo il volume di van der Waals dell'unità ripetuta, per quantificare lo spazio occupato dalla molecola a livello microscopico.

$$\tilde{V}_{w_j}^* = \sum_{i=1}^n \gamma_{i,j} V_{wi} \quad \text{Eq.22}$$

In questa formula, l'indice j è relativo al gas penetrante. Infatti i parametri $\gamma_{i,j}$ per la stima del volume occupato dalla molecola sono ricavati individualmente e quindi tipici di ogni penetrante: secondo questo metodo teorico perciò il volume libero visto da ogni gas nel materiale non è lo stesso.

La determinazione della distribuzione, delle dimensioni medie, massime e minime e delle concentrazione delle cavità viene effettuata con tecniche di vario tipo ([Error! Bookmark not defined.](#)) tra cui la Xe NMR, i metodi a sonda rotante (spin probe methods), la inverse gas chromatography, lo “small-angle X-ray scattering” e la modellazione molecolare, anche se le più utilizzate sono la PALS (Positron Annihilation Lifetime s) e l'adsorbimento di gas a bassa temperatura.

PALS: tecnica che sfrutta il tempo di decadimento di positroni generati da alcuni isotopi come il ^{22}Na quando immessi nel materiale da caratterizzare.

ADSORBIMENTO ISOTERMO DI GAS: principalmente condotto con N_2 , permette di determinare le isoterme di adsorbimento e desorbimento del gas come liquido a 77K all'interno del campione. La quantità di gas adsorbita dal polimero a pressioni crescenti fornisce dati di vario tipo sulle porosità presenti. Degno di nota è il notevole adsorbimento di gas a pressioni relative pressoché nulle: questo infatti segnala la presenza di microporosità nel materiale.

Area della superficie apparente

Nella struttura porosa l'area superficiale potenzialmente disponibile all'interazione con i penetranti viene misurata principalmente con il metodo Brunauer-Emmet-Teller (BET Areas), che si basa sui dati ottenuti dalle tecniche sopra citate, come quelli delle isoterme di adsorbimento. Essa è ottenuta da calcoli effettuati a partire dalla derivazione delle isoterme di adsorbimento, pertanto risulta una grandezza indiretta e poco rappresentativa di una proprietà materiale. Può comunque essere considerata un'altra misura della porosità del materiale, non precisamente correlabile al volume libero totale, ma piuttosto alla distribuzione delle dimensioni dei vuoti che formano lo stesso.

Comportamento con T, p e tempo delle proprietà strutturali

EFFETTO DELLA PRESSIONE

Nella separazione di gas con membrane la differenza tra le pressioni ai lati del film determina gli sforzi a cui la superficie del modulo è sottoposta, definendo la distribuzione delle tensioni interne: conosciute le massime tensioni ammissibili del materiale, il parametro Δp di processo ha così un limite superiore fissato di conseguenza. Generalmente la stabilità strutturale è verificata quando il polimero sintetizzato viene formato come film, per cui vengono scartati dallo studio del trasporto di materia tutti i campioni che non sopporterebbero le prove di permeazione standard e quindi le pressioni di esercizio.

EFFETTO DELLA TEMPERATURA

Rispetto alle condizioni ambientali, l'aumento di T nei materiali polimerici influisce sulle tensioni meccaniche interne e può dar luogo a fenomeni di creep. Dal punto di vista della struttura carboniosa, può modificare le configurazioni tridimensionali delle porzioni polimeriche, incidendo così sul FFV, sulla distribuzione e sulle dimensioni dei pori; innalzandosi ulteriormente, attiva o disattiva interazioni chimiche, modifica l'assetto di alcuni legami, isomerizza e, a alte T , può degradare il polimero. Questo è il caso di molti polimeri vetrosi: il disfacimento delle catene carboniose a $T < T_g$ fa sì che lo stato di polimero gommoso non sia mai effettivamente raggiungibile in quanto si verifica prima la degradazione dello stesso.

Spesso gli effetti della T sono volutamente sfruttati in operazioni di purificazione del polimero, come l'annealing, o per formare le reticolazioni nei "network polymers".

EFFETTO DEL TEMPO

I polimeri la cui configurazione tridimensionale è lontana da quella di equilibrio in date condizioni termodinamiche, tendono a modificarsi avvicinandosi a quella, con l'inevitabile aumento del loro grado di entropia. Ciò avviene in tempi caratteristici degli stessi per cui la velocità di variazione delle disposizioni delle catene polimeriche nello spazio, può essere più o meno netta; in linea di principio, però, quanto maggiore è la distanza dalle condizioni di equilibrio, tanto maggiore è la spinta termodinamica iniziale per il ristabilimento delle condizioni di equilibrio. Come riportato da Sanders et al.², infatti:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{V-V_{\infty}}{\tau} \quad \text{Eq.23}$$

Dove V_{∞} rappresenta il volume specifico dell'equilibrio e τ è il tempo caratteristico di rilassamento del materiale.

Tale fenomeno, definito come invecchiamento (aging), costituisce un problema notevole per i polimeri vetrosi dotati di porosità: infatti, la presenza di vuoti, quando deriva dal metodo di sintesi del composto organico e/o di formazione del film, è un vero e proprio prodotto di non-equilibrio, destinato quindi all'annullamento. Per i polimeri vetrosi si va incontro a una redistribuzione degli elementi di vuoto, al loro restringimento e ad un calo complessivo del FFV.

EFFETTO DI TRATTAMENTI CON SOLVENTI

Solventi organici di vario tipo vengono utilizzati per la rigenerazione del film polimerico alla fine delle prove di adsorbimento e di permeazione: oltre all'espulsione dei gas ancora eventualmente trattenuti, essi inevitabilmente interagiscono con il polimero modificandone la conformazione e quindi le microporosità in esso presenti.

Capitolo V

Correlazioni note fra proprietà strutturali e di trasporto; dipendenza dei parametri di trasporto da fattori di vario genere¹⁰.

Secondo la teoria del volume libero (V_f) nei materiali polimerici, e nei sistemi vetrosi in particolare, la diffusività di un gas può essere espressa secondo la seguente:

$$D = A_0 e^{-\gamma V^*/V_f} \quad \text{Eq.24}$$

dove V^* è il volume del penetrante, A_0 è un fattore pre-esponenziale e γ un fattore che evita il doppio conteggio del volume libero medio nella relazione. Tale espressione è comunemente utilizzata nella sua forma semplificata che utilizza il così detto Fractional Free Volume (FFV), tipicamente determinabile secondo il metodo di Bondi, e che può essere espresso dalla relazione seguente:

$$D = A e^{-B/\text{FFV}} \quad \text{Eq.25}$$

in cui A e B sono specifici della coppia gas-polimero.

D'altra parte i coefficienti di solubilità di un gas in un polimero vetroso sono anch'essi influenzati dal FFV della membrana, ma le variazioni sono di secondo ordine rispetto a quelle sulle diffusività. Per questo motivo, in tali polimeri, la permeabilità è direttamente esprimibile come funzione del FFV:

$$P = A' e^{-B'/\text{FFV}} \quad \text{Eq.26}$$

in cui $A' = SA$.

Variabilità delle proprietà di trasporto

Le proprietà di trasporto sopra descritte non sono univoche una volta scelta la coppia gas-polimero di membrana. Difatti, oltre della natura chimica dei penetranti e delle catene polimeriche, esse risentono in qualche misura dei parametri p , T , composizione delle miscele gassose. Inoltre, essendo i polimeri vetrosi sistemi intrinsecamente fuori dall'equilibrio, le loro proprietà dipendono anche dai trattamenti effettuati sul materiale e possono

essere variabili nel tempo. La trattazione di seguito fa riferimento principalmente a D e S, essendo P e α conseguentemente derivate da queste. Nella sezione finale, viene anticipato in modo generale il concetto di “storia del film polimerico” e i fenomeni a esso correlati di aging e di rigenerazione della membrana tramite solventi.

1. Dimensioni e natura chimica dei gas (dk, Tc)

- Le dimensioni del gas penetrante influiscono sul suo coefficiente di diffusione D nel mezzo considerato. L’ingombro dimensionale della molecola determina infatti la mobilità della stessa attraverso le cavità della membrana polimerica. Una correlazione che viene riportata comunemente in letteratura associa il Log D con il reciproco di d^2 dove d è una dimensione caratteristica della molecola in moto.

$$\text{Log } D = A/dk^2 \quad \text{Eq.27}$$

Le dimensioni tipiche del penetrante sono valutate dal loro valore di diametro cinetico (Breck) o di collisione di Lennard-Jones, rispettivamente d_k e d_{L-J} , ricavati da dati di viscosità per i gas. Altri lavori dello stesso tipo, come quello di Chung et al., presentano correlazioni fra i diametri di collisione dei gas con i loro volumi critici V_C . Questo modello risulta rappresentativo per quei penetranti apolari debolmente interagenti con le macromolecole della membrana e che, allo stesso tempo, siano caratterizzati da una conformazione strutturale approssimativamente simmetrica e da una distribuzione elettronica poco anisotropa.

Una relazione empirica è:

$$D = \frac{\tau}{V_C \eta} \quad \text{Eq.28}$$

in cui τ e η sono parametri specifici del polimero; tuttavia, questa ha validità limitata alle basse concentrazioni del penetrante i , per cui D_i risulti indipendente da x_i .

La natura del gas o del vapore, e nello specifico la sua condensabilità, ricadono sulla solubilità dello stesso nel polimero, che possono essere descritte dalla termodinamica delle soluzioni.

L’equazione di van’t Hoff per la solubilità dei gas mostra la dipendenza esponenziale di S dalla temperatura e dall’entalpia di assorbimento ΔH_s , somma delle entalpie di condensazione ΔH_C e molare parziale di miscelazione ΔH_m .

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_S/RT), \Delta H_S = \Delta H_C + \Delta H_m$$

L'entalpia di condensazione, è riferita al passaggio dallo stato gassoso a quello liquido nel quale i gas si trovano quando in soluzione nel polimero; per i gas a temperatura superiore alla loro T critica, come nel caso in esame, essa si riferisce all'energia associata all'adattamento della densità del gas con quella del polimero in cui si solubilizza. ΔH_C , e quindi l'entalpia di vaporizzazione, dipende sperimentalmente da alcune grandezze che misurano la condensabilità del gas stesso, per cui possono essere derivate delle correlazioni empiriche del tipo:

$$\Delta H_C = -\Delta H_V = -R a_c T_C = -R a_b T_b = -R a_e(\epsilon/k) \quad \text{Eq.29}$$

dove T_c è la temperatura critica, T_b la temperatura di ebollizione normale e ϵ/k il parametro energetico di Lennard-Jones, mentre a_c è un parametro empirico valido per tutti i polimeri.

Per le molecole di inerti e i gas apolari, l'entalpia di miscelazione è trascurabile rispetto a quella di condensazione, per cui la van't Hoff può essere così sviluppata:

$$\ln S = \ln S_0 + a_c T_C = \ln S_0 + a_b T_b = \ln S_0 + a_e(\epsilon/k) \quad \text{Eq.30}$$

La diretta correlazione di tipo esponenziale fra S e T_c è così chiara.

2. Caratteristiche materiali del polimero e spessore del film

La massa molecolare dell'unità ripetuta nel polimero e i pesi molecolari medi non hanno effetti espliciti sulle proprietà di trasporto; in quanto informazioni specifiche del procedimento di sintesi realizzato, sono riportate in letteratura per rendere chiara la "storia" del polimero.

Spessore del film polimerico

Nonostante la proprietà permeabilità P , in quanto flusso di materia normalizzato con lo spessore della membrana, sia per definizione svincolata da questa lunghezza, risultando in via teorica solo dalla scelta della coppia gas-polimero, di frequente le proprietà di trasporto risultano in qualche modo affette dallo spessore.

Infatti, dal punto di vista operativo le membrane sono costituite da solo uno strato attivo molto sottile, submicronico, tipicamente nell'ordine di 100-500 nm, per cui si osservano comportamenti peculiari del polimero, e questi effetti sono notevolmente più rilevanti nel caso di polimeri vetrosi.

3. Effetto della pressione parziale

La pressione parziale del gas nella miscela influisce, come anticipato, sulla concentrazione dello stesso nella fase condensata in cui si trasferisce. L'assorbimento dei gas in sistemi polimerici non necessariamente segue correlazioni lineari tipiche dell'idealità, come la legge di Henry, bensì è in generale descrivibile da: $c_i = f(p_i)$.

Per i polimeri vetrosi di interesse, i dati empirici vengono razionalizzati tramite un modello a tre parametri che giustifica con due modalità coesistenti la non idealità dell'assorbimento, il modello Dual Mode Sorption (DMS): una descrive il fenomeno per le molecole che si solubilizzano nella matrice densa del polimero, l'altra per quelle che si inseriscono negli interstizi fra catene e nelle cavità vere e proprie del materiale.

$$C = k_D p + C'_H b p / (1 + b p) \quad \text{Eq.31}$$

dove k_D è la costante di Henry, C'_H è la capacità di adsorbimento di Langmuir e b è il parametro di affinità di Langmuir.

Il primo addendo esplica così la relazione lineare di idealità fra C e p , mentre il secondo quella caratteristica dei polimeri vetrosi. Per pressioni vicine a $p=0$, la C è linearmente proporzionale a p secondo il coefficiente di solubilità $S = (k_D + C'_H b)$; per alte pressioni invece S è sempre più prossimo alla sola costante di Henry k_D . A pressioni intermedie infine, l'adsorbimento è per lo più descrivibile con l'andamento di Langmuir, poiché la T_g è elevata per la quasi totalità dei polimeri vetrosi, per cui vale $C'_H \gg k_D$ in valore assoluto. Per elevate pressioni parziali, le isoterme di adsorbimento di alcuni polimeri vetrosi presentano un flesso in corrispondenza del quale la

curva assume concavità positiva. Ciò riflette l'attivazione del fenomeno della plasticizzazione, tipico per penetranti molto solubili nel mezzo. Perciò la porzione finale dell'isoterma risulta qualitativamente simile

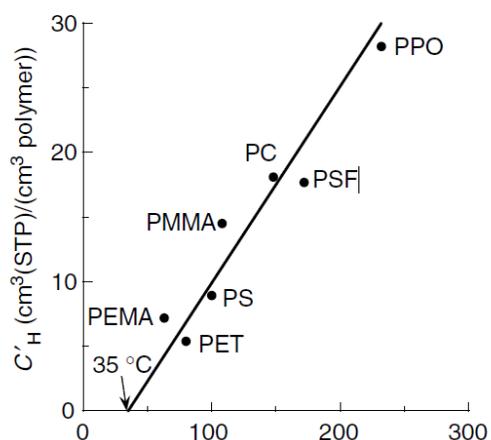


Figura 16. Variazione della C'H con la Tg di diversi polimeri¹²

alle curve di adsorbimento per polimeri gommosi, il quale andamento viene descritto con la correlazione di Flory-Huggins fra l'attività a del penetrante e la frazione volumetrica dello stesso disciolta nel polimero.

Il modello duale considera le costanti k_D e b di equilibrio e quindi funzioni della T e di entalpie di adsorbimento negative secondo la van't Hoff, per cui anch'esse sono correlabili con la T_c dei gas; la costante C'_H è una misura del volume di non-equilibrio che il polimero occupa e qualitativamente è una funzione crescente della differenza $(T_g - T)$. Per cui, a parità di T di rilevazione, polimeri con elevata T_g mostrano anche sperimentalmente maggiori valori per la capacità di adsorbimento di Langmuir (figura 16).

Per i gas che in condizioni normali sono al di sotto della propria T_c , è empiricamente osservabile un andamento inversamente proporzionale fra il C'_H e le dimensioni del penetrante: ciò manifesta come l'adsorbimento con modalità di Langmuir dipenda anche dalle dimensioni della molecola, confrontate con i siti di vuoto disponibili.

- L'influenza sui coefficienti di diffusione D della pressione parziali dei gas, e quindi delle loro concentrazioni nelle miscele in alimentazione, è trascurabile per quelle molecole che tipicamente non sono molto solubili nel mezzo polimerico considerato, quali ad esempio gas leggeri (He, H₂, N₂, O₂ ecc.). Quando però i penetranti sono molto solubili nel mezzo e risultano presenti in esso in elevate concentrazioni, innescano il fenomeno della plasticizzazione, ovvero aumentano la mobilità delle catene polimeriche in modo da dilatare le cavità microscopiche presenti per essere solubilizzati. Questo provoca in generale un aumento degli spazi disponibili per la diffusione (aumento del FFV), così che D cresce linearmente o esponenzialmente con le pressioni parziali dei gas.

$$D = D_0 \exp(\beta w_i) \quad \text{Eq.32}$$

dove w è la frazione ponderale della specie condensabile nel mezzo.

La permeabilità, come prodotto tra S e D , risulta quasi totalmente indipendente da p per gas insolubili o poco solubili nel polimero; per gli altri, segue principalmente la crescita vista anche dalla S con la pressione parziale, accentuata in particolar modo quando a quella si aggiunge il miglioramento della D dovuto alla plasticizzazione.

- La selettività ideale nella separazione di due gas, risulta dal semplice rapporto dei valori di permeabilità a una data p. Non è identificabile un andamento generale per essa con la pressione parziale. Più interessante è invece l'influenza delle pressioni parziali dei gas sulle permeabilità e le selettività ottenibili da prove di permeazione di miscele (di cui si tratta nel 4° e ultimo punto del capitolo).

3. Effetto della temperatura

La temperatura è una variabile nelle equazioni di van't Hoff (o Arrhenius) per D, S e P.

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_S/RT) \quad \text{Eq.33}$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad \text{Eq.34}$$

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT) \quad \text{Eq.35}$$

in cui E_D e E_P sono le energie di attivazione di diffusione e di permeazione; in particolare, per la $P = DS$, si ha: $E_P = \Delta H_S + E_D$.

Conseguentemente la permeabilità è una funzione esponenziale crescente o decrescente della T in base al segno della E_P .

Nelle separazioni in cui i polimeri sono “setacci molecolari”, ovvero permettono o limitano il trasporto di un gas principalmente in base alle dimensioni delle cavità, E_P è positivo, per cui alte T favoriscono la permeabilità dei penetranti. Questo parametro è invece a sfavore quando E_P assume valori negativi a causa di alte entalpie di adsorbimento non compensate dall'energia di attivazione per la diffusione (sempre positiva).

È il caso delle separazione di composti organici volatili da miscele gassose.

Nei polimeri vetrosi, le energie di attivazione sono sufficientemente indipendenti dalla T, mentre fortemente influenzate (E_D e perciò E_P) dalle dimensioni del penetrante e dalla distanza media tra elementi adiacenti di volume libero. L'equazione descrittiva del fenomeno è fornita da Meares:

$$E_D = 0.25 N_0 \Pi d^2 \lambda CED \quad \text{Eq.36}$$

in cui CED è la densità di energia di coesione del polimero, N_0 il numero di Avogadro e λ la lunghezza media per il salto diffusivo.

4. Composizione delle miscele gassose

Le proprietà di trasporto di gas in polimeri, rilevanti nei processi di separazione a membrana, possono dipendere in maniera importante anche dalla composizione delle miscele in alimentazione. Sono infatti principalmente due i fenomeni che intervengono: in primis la competizione tra i diversi penetranti (competitive sorption), unitamente ai fenomeni di plasticizzazione già accennati.

Il primo fenomeno, tipico dei polimeri vetrosi, comporta che la permeabilità di tutti i composti risulti inferiore a quella ideale (misurata per gas puri) per l'effetto di competizione nell'accedere al volume libero disponibile; questo effetto tende ad essere molto più rilevante per gas leggeri e poco condensabili, per cui è spesso associato ad un aumento (anche se modesto) della selettività. Infatti la presenza di un composto gassoso molto più facilmente condensabile e/o solubile nel mezzo condiziona la P e la D dell'altro o degli altri, con successivo discostamento dei risultati della performance di separazione da quelli calcolati conoscendo soltanto i dati dei puri.

D'altra parte effetti di plasticizzazione possono essere osservati quando un componente viene assorbito in modo rilevante, provocando un rigonfiamento importante della matrice e la conseguente perdita di selettività, che nel caso di prove "mixed permeation" sono tipicamente inferiori a quelle ideali. Non essendo disponibili dati di diffusione e di adsorbimento ottenuti da prove con miscele, non è possibile osservare in che misura il calo in $\alpha_{i,j}$ sia dovuto a un peggioramento della selettività diffusionale e in che misura a quello della selettività di solubilità. Inoltre le P_i e $\alpha_{i,j}$ mostrano diversi andamenti con le pressioni parziali dei singoli composti nel feed rispetto al caso dei puri.

5. Storia del film, solventi e aging

Ogni film polimerico realizzato vede un processo di sintesi e tecniche di formazione specifici. Nel corso delle prove sperimentali è sottoposto a permeazioni con gas diversi, in condizioni ampiamente variabili. La storia del film è considerata un'informazione importante nell'analisi delle proprietà di trasporto, proprio per i risultati non sempre allineati che

possono derivare da gruppi di ricerca diversi sulla stessa coppia polimero-penetrante, nelle stesse condizioni operative.

Composti rigonfianti, quali ad esempio alcuni solventi organici, possono essere utilizzati per resettare le proprietà di determinate membrane dopo un certo tempo di funzionamento. Tale procedura consente di migliorare temporaneamente le proprietà di trasporto dei gas (particolarmente D) in quanto dopo la sua rimozione, gli elementi di volume del polimero appaiono aumentati nelle dimensioni. È perciò da tenere in conto che valutare la performance di separazione di un polimero appena dopo la sua rigenerazione con solventi equivale spesso a una sopravvalutazione delle reali potenzialità.

L'invecchiamento della membrana, accennato anche nella sezione 3, influenza anche le proprietà di trasporto dei gas, di pari passo con l'avvicinamento della configurazione strutturale a quella di equilibrio per il polimero. Più repentino l'aging, più elevate sono le variazioni di D e P nel tempo.

Capitolo VI

I PIMs: polimeri a microporosità intrinseca

Negli ultimi anni la ricerca del materiale più performante per la separazione di gas si è focalizzata sullo sviluppo di polimeri vetrosi ad elevato volume libero. Il primo di questi, per quantitativo e dimensione dei micropori, può essere identificato nel PTMSP, ma una notevole innovazione è stata introdotta anche con i PIMs: in essi la microporosità diventa “strutturale”, un risultato unicamente dato dall’architettura rigida delle catene che lo costituiscono.

Definizione di microporosità¹⁴

Secondo la IUPAC, è definita microporosità la presenza di cavità di dimensioni medie inferiori ai 2 nm in un materiale.

Cavità con dimensioni comprese fra i 2 e i 50 nm sono chiamate mesopori, infine sono dette macropori quelle di dimensioni medie maggiori di 50 nm.

Notoriamente microporosi sono dei solidi inorganici cristallini, come le zeoliti, o amorfi e reticolati come la silice e i carboni attivi.

Negli ultimi anni, si è cercato di sintetizzare solidi microporosi a partire da composti organici, quindi intraprendendo la via delle polimerizzazioni. I PIMs costituiscono uno dei migliori risultati ottenuti fino ad ora nella realizzazione delle microporosità per via sintetica.

Lo sfruttamento della loro microporosità interessa varie applicazioni a membrana, ma non solo: la separazione di miscele gassose, le nanofiltrazioni, la realizzazione di membrane composite con funzione di catalizzatori, la realizzazione di sensori a base di composti organici e lo stoccaggio per adsorbimento di gas tipicamente difficili da conservare (come l’H₂)¹⁴.

La microporosità intrinseca

Il concetto di microporosità intrinseca per un materiale viene definito da due docenti e ricercatori delle Scuole di Chimica dei Materiali rispettivamente di Cardiff e Manchester, Budd e McKeown, come “una rete continua di vuoti intermolecolari e interconnessi, che si forma come diretta

conseguenza della forma e della rigidità delle macromolecole costituenti il materiale”¹⁴.

Nei polimeri vetrosi la microporosità o in generale la presenza di vuoti è dovuta a una configurazione di non-equilibrio, come prima accennato.

Il volume libero dei PIMs, però, è solo in parte dovuto al processo di formazione; infatti esso è per lo più intrinseco alla struttura macromolecolare stessa, che non riesce efficientemente ad occupare lo spazio disponibile per la rigidità che la caratterizza e che si oppone alle interazioni chimiche attrattive intermolecolari.

PIMs

Più di una decina di anni fa, venivano pubblicati i primi articoli di presentazione di una nuova classe di polimeri, i Polimeri a Microporosità Intrinseca (PIMs). Questi composti organici sono il frutto di un lavoro di ricerca a cura di Budd, McKeown e Fritsch^{Error! Bookmark not defined.} che inizialmente mirava alla preparazione di polimeri reticolati contenenti unità planari di ftalocianina dotate di porosità atte ad alloggiare atomi di metalli di transizione, la cui attività catalizzante risultava d’interesse per alcune reazioni chimiche.

Ciò che inizialmente si otteneva dalla sintesi era un polimero non dotato di porosità, anzi molto denso a causa delle forti interazioni tra le ftalocianine. Per ovviare al problema, si introdussero unità monomeriche di 5,5’,6,6’-tetraidrossi-3,3,3’,3’-tetrametil-1,1’-spirobisindano (A1) che collegassero fra loro gli anelli di ftalocianina tramite legami covalenti, evitando così la loro adesione planare e inibendo la tendenza della struttura alla compattazione.

Si ottenevano così polimeri reticolati con elevata microporosità.

Ma la curiosità dei chimici e degli studiosi di membrane sopra citati verso nuove forme di microporosità andò oltre: il progetto si spinse verso la sintesi di polimeri microporosi che fossero non reticolati.

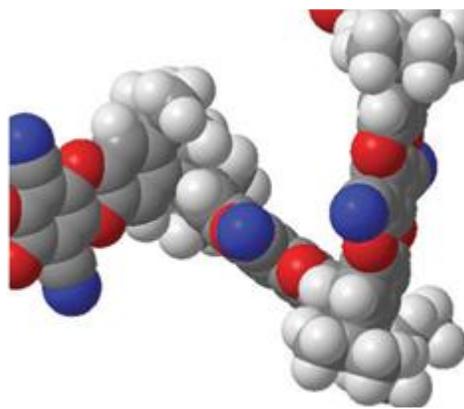


Figura 17. Modello molecolare di un frammento di PIM-1

Venne quindi sintetizzato il primo polimero della specie, ribattezzato PIM-1 (in figura 17¹⁵). Su di esso e sui suoi derivati si è concentrato lo studio di laboratori di ricerca di varie parti del mondo; ad oggi, esistono decine di tipi diversi di polimeri a microporosità intrinseca.

Principale metodo di sintesi dei PIMs

In generale i monomeri precursori sono una coppia di composti organici almeno bifunzionali.

La reazione realizzata è una doppia sostituzione nucleofila aromatica^{Error!} Bookmark not defined.. Uno dei reagenti è un composto organico idrossilato costituiti da anelli carboniosi condensati; l'altro è un monomero aromatico poli-alogenato, generalmente fluorurato o clorurato. La reazione viene condotta a T=65°C per 48 h impiegando K₂CO₃ e DMF; lo schema è mostrato nella figura 18¹⁶.

Dalla reazione si ottiene un'unità di anelli condensati, dalla struttura rigida e non planare, con mobilità rotazionale limitata lungo i legami semplici eventualmente presenti. Questa è successivamente fatta polimerizzare a stadi coinvolgendo altri 5,5',6,6'-tetraidrossi-3,3,3',3'-tetrametil-1,10-spirobisindani e monomeri aromatici alogenati.

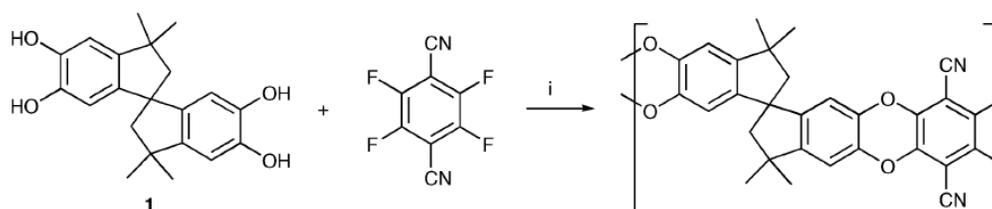
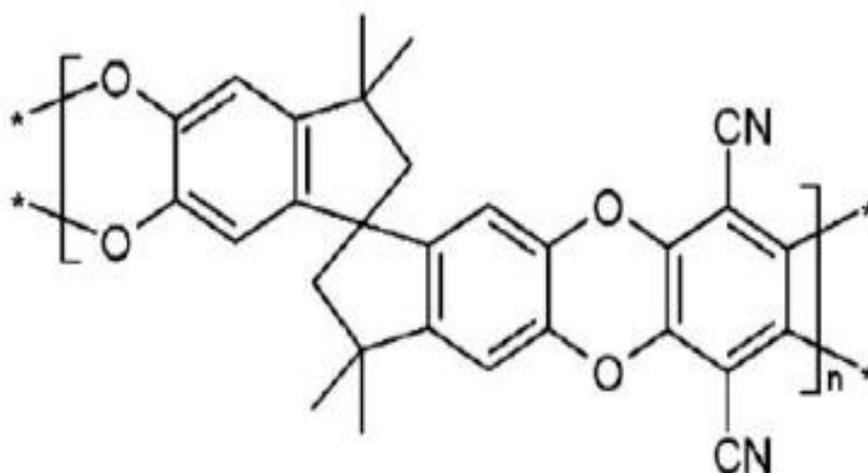


Figura 18. Schema della reazione di sintesi del PIM-1

PIM-1.

- Definizione e struttura chimica



La **Figura 19. Struttura chimica dell'unità ripetuta del PIM-1**

La struttura chimica del PIM-1 è essenzialmente una doppia catena di atomi di carbonio quasi interamente realizzata tramite legami doppi e di risonanza: il polimero risulta “a scaletta rigida” proprio per la stabilità chimica e configurazionale dei legami presenti.

L'anomalia nella linea della catena principale è osservabile nella presenza di un carbonio tetraivalente condiviso da due anelli a cinque atomi (eccettuati i carboni sp^3 dei gruppi metilici laterali): per la simmetria della sua configurazione elettronica

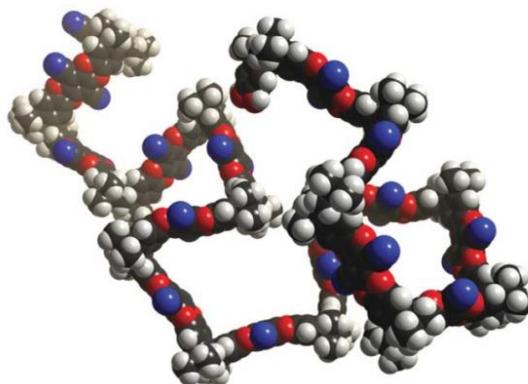


Figura 20. Modello di una macromolecola di PIM-1: si osservi la rigidità della struttura.

(orbitali ibridi sp^3) e la possibilità di rotazione completa lungo i legami σ che esso forma, esso è chiamato spiro-centro. Tutta la struttura, infatti, vede solo attorno a questo carbonio, detto appunto “sito di contorsione”, la possibilità di contorcersi, ingombri sterici delle porzioni laterali permettendo.

- Proprietà chimico-fisiche

Il PIM-1, appena sintetizzato, si presenta solitamente come una polvere gialla fosforescente.

Il suo peso molecolare ponderale, tipicamente, ha valori compresi tra 140000 g/mol e 270000 g/mol [ref^{Error! Bookmark not defined.} e ref¹⁷]. L'indice di polidispersità va appartiene per lo più all'intervallo tra 2 e 2.8 (Mw/Mn).

Le densità misurate sono comprese tra 1.06 e 1.43 g/cm³.

Essa risulta solubile, in contrasto con polimeri a microporosità intrinseca reticolati, ottenuti con lo stesso



procedimento: questa caratteristica è di grande

Figura 21. Film stabile di PIM-1 formato da una soluzione di THF.

rilevanza pratica, in quanto rende il polimero lavorabile e processabile sia a livello di laboratorio, in cui è possibile realizzare film di membrana con solventi quali cloroformio e tetraidrofurano, ma anche dal punto di vista industriale con la produzione ad esempio di membrane a fibre cave. Gli strati sottili di PIM-1 ottenuti sono risultati resistenti, mostrando una R_s (resistenza a rottura) di 0.90 GPa^{Error! Bookmark not defined.}.

Esso presenta una $T_d > 350^\circ\text{C}$ e una T_g ancora più elevata, che pertanto non può essere determinata sperimentalmente^{Error! Bookmark not defined.}.

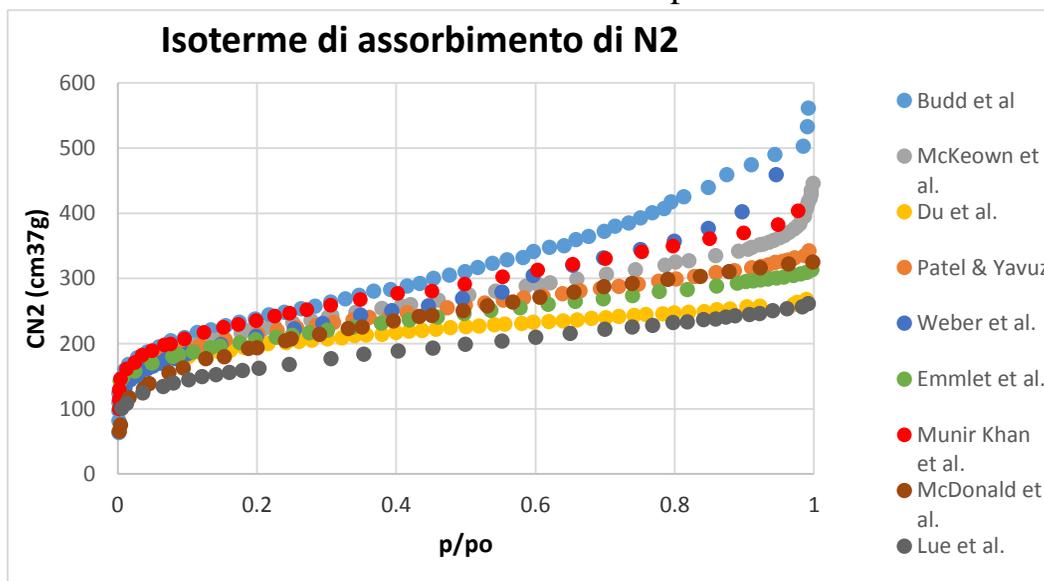
- Caratterizzazione strutturale

L'area superficiale del PIM-1, riportata in letteratura, risulta compresa tra i 700-900 m²/g.

Dai dati riportati da Budd et al.¹⁷, tramite le isoterme di adsorbimento e desorbimento, essa più precisamente si attesta sugli 850 m²/g. Secondo i dati riportati da McDermott, l'area BET del PIM-1 è di 720-780 m²/g; la dimensione dei pori risulta compresa tra 5.2 e 10.7 Å.

Viene rilevata la minima pressione a cui inizia la penetrazione di N₂ (pressione di uptake) ad un valore relativo di 0.01 (p_{min}/p₀). Questo dato è estremamente indicativo della presenza di microporosità nel materiale.

Le isoterme di assorbimento e desorbimento di N2 delle figure 22 e 23 per il PIM-1 sono state ricavate da lavori diversi presenti in letteratura.



Si noti la grande variabilità per le solubilità: alla pressione relativa di 1, a fine assorbimento, si ha la massima escursione di concentrazioni, da 250 a circa 550 cm³/g. Ciò a indicare che i film polimerici di PIM-1, non essendo realizzati in serie, presentano microporosità di vario tipo e sono in grado di accomodare negli interstizi quantitativi diversi di gas, in base alla storia che il film ha avuto.

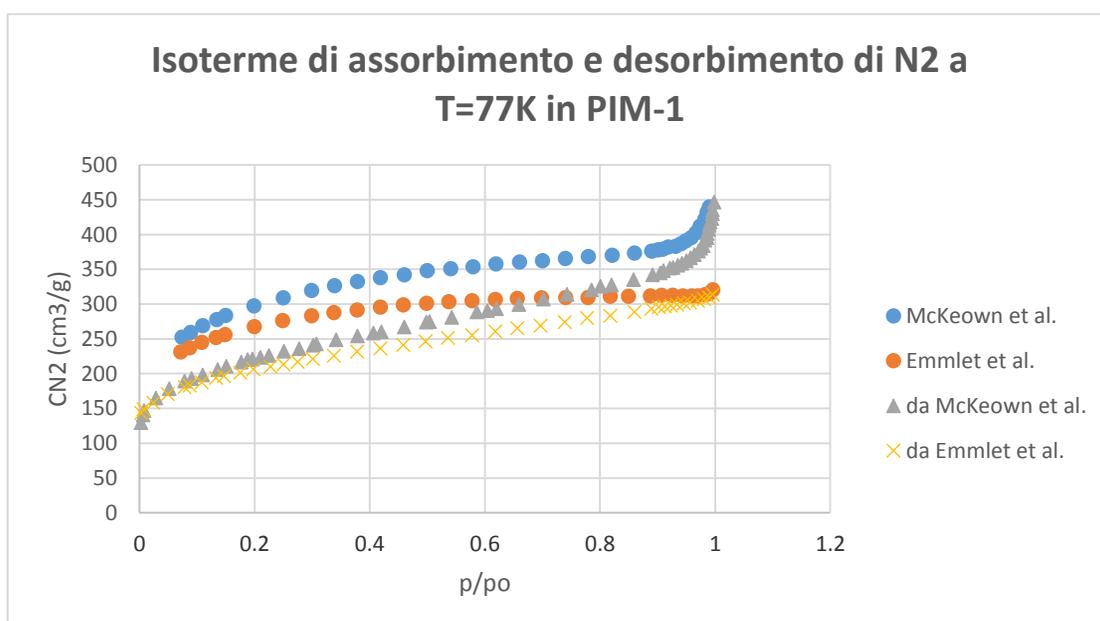


Figura 22. Due curve di assorbimento e desorbimento di N2 a T=77K nel PIM-1.

Nel grafico di figura 24[Ref.¹⁸] viene invece mostrata la distribuzione delle dimensioni dei vuoti nel volume, calcolata con il metodo Horvath-Kawazoe, sia per il PIM-1 che per il PTMSP.

Il poli(1-trimetilsilil-1-propene), ha straordinarie caratteristiche materiali e di trasporto: area superficiale apparente di 780 cm³/g e FFV compreso tra 0.29 e 0.34, nonché elevatissimi valori di permeabilità dei penetranti.

Le aree sottese dalle curve, corrispondenti all'integrazione del dV/dw in ordinata, rappresentano una stima dei volumi dei micropori per i due polimeri: la distribuzione evidenzia per il PTMSP come siano mediamente alte, circa lo 0.03, le frazioni dei pori con dimensioni sotto i 14Å (=1.4nm).

Ciò implica che, anche con una valutazione approssimata, la microporosità rappresenta circa lo 0.24 di tutto il suo volume libero. Questo è un indice della straordinarietà del PTMSP; se per esso si considera un FFV di 0.34, di conseguenza, il volume dei micropori equivale a poco meno dell'8% (0.079 = 0.24*0.33) del volume complessivamente occupato dal polimero.

Si può anche notare però che il PIM-1, nonostante il minor FFV (stimato generalmente intorno allo 0.21) e al minor quantitativo di micro pori, presenti delle porosità di dimensioni notevolmente piccole; in particolare,

ciò viene anche globalmente confermato dal fatto che la dimensione più comune si assesti su un valore nettamente minore della moda delle dimensioni per il PTMSP (0.63 Å per il primo contro 0.85 Å per il secondo).

Ci si aspetta quindi che i flussi di materia attraverso le membrane del PIM-1 siano più ostacolati per la minore frazione volumetrica complessiva di pori.

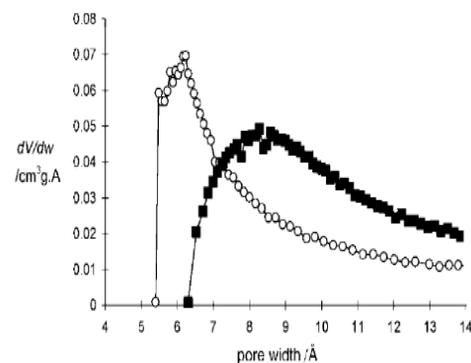


Figura 24. Distribuzione apparente delle dimensioni dei pori nel PIM-1 (segnati vuoti) e nel PTMSP (segnati pieni).

- **Proprietà di trasporto da letteratura**

Sono di seguito presentati alcuni dati di permeabilità per il PIM-1, derivanti da fonti diverse. Essi sono stati scelti in base a condizioni di T e p simili, in

modo da evidenziare come la variabilità nei risultati sia spesso dovuta alla storia del film, tenendo costanti tutti gli altri parametri.

Tabella 5. Alcune proprietà di trasporto per i più comuni penetranti gassosi nel PIM-1 da vari lavori presenti nella letteratura. [Le permeabilità P sono espresse in Barrer, le selettività sono adimensionali]

ref.	P(bar)	T(°C)	P_{CO_2}	P_{CH_4}	P_{N_2}	P_{O_2}	P_{H_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}	α_{O_2/N_2}
Error! Bookmark not defined.]	0.2	30	2300	125	92	370	1300	18,4	25	4,00
^{19]}	1	25	3496	360	238	786	2332	9,7	14,7	3,30
^{20]}	Non data	25	13600	1360	823	2270	5010	10	16.6	2.8
^{21]}	2	35	5919	362	985	985	3365	16	24	4,00
^{22]}	2	35	2300	125	92	370	1300	18	25	0,17

Da Staiger et al.¹⁹, si riportano invece i seguenti valori per diverse grandezze riferite a penetranti tipici e alle loro proprietà di trasporto nel PIM-1:

Tabella 6. Diametri cinetici e temperature critiche di cinque gas leggeri; loro diffusività, coefficiente di solubilità e permeabilità nel PIM-1.

	<i>He</i>	<i>H2</i>	<i>CO2</i>	<i>O2</i>	<i>N2</i>	<i>CH4</i>
d_k (Å)	2.60	2.89	3.30	3.46	3.64	3.80
Tc (K)	5,19	33,20	304,10	154,60	126,20	173,65
D (10⁵ cm²/s)	678,00	4.17	0.12	0.27	0.12	0.04
S (cm³(STP)/cm³atm)	0.01	0.43	22.5	2.20	1.56	7.12
P (Barrer)	1061	2332	3496	786	238	360

Tabella 7. Selettività di permeabilità α^P , di diffusione α^D e di soluzione α^S nel PIM-1 per otto coppie di gas.

	He/N2	He/CH4	H2/N2	H2/CH4	CO2/N2	CO2/CH4	O2/N2	O2/CH4
α^P	4.5	2.9	9.8	6.5	15	9.7	3.3	2.2
α^D	5650	16950	35	104	1	3	2,3	6,7

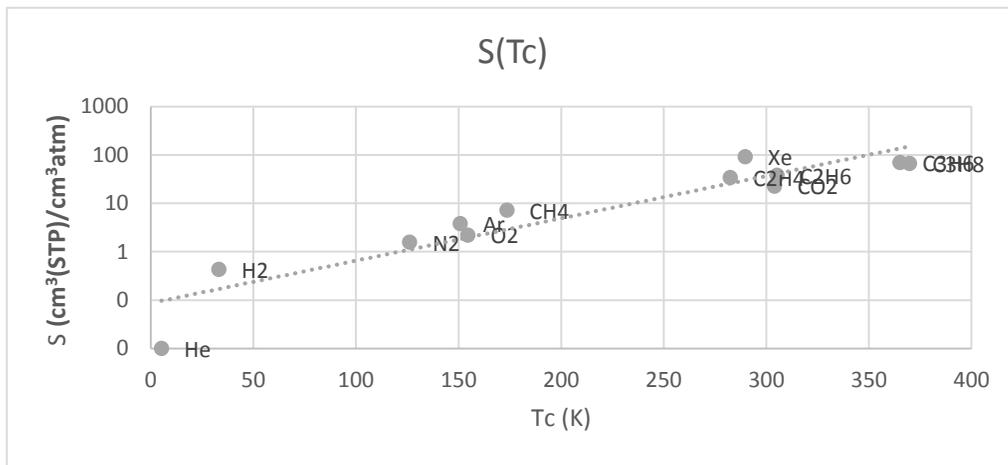


Figura 26. In ascissa: la temperatura critica del penetrante; in ordinata: il coefficiente di solubilità del penetrante nel PIM-1 (scala logaritmica).

α^S	0,01	0,00	0,3	0,1	14	3	1,4	0,3
------------	------	------	-----	-----	----	---	-----	-----

Questi dati evidenziano come le proprietà di trasporto in questo polimero varino in base alla molecola che viene ad interagire con esso: l'andamento osservato nelle permeabilità è $N_2 < CH_4 < O_2 < He < H_2 < CO_2$.

Si osservi come per le Di vale la progressione $CH_4 < N_2, CO_2 < O_2 < H_2 < He$, mentre per il coefficiente di solubilità Si si ha: $He < H_2 < N_2 < O_2 < CH_4 < CO_2$.

Le Di possono essere graficate in funzione dei d_k , mentre Si in funzione delle Tc dei gas, come segue:

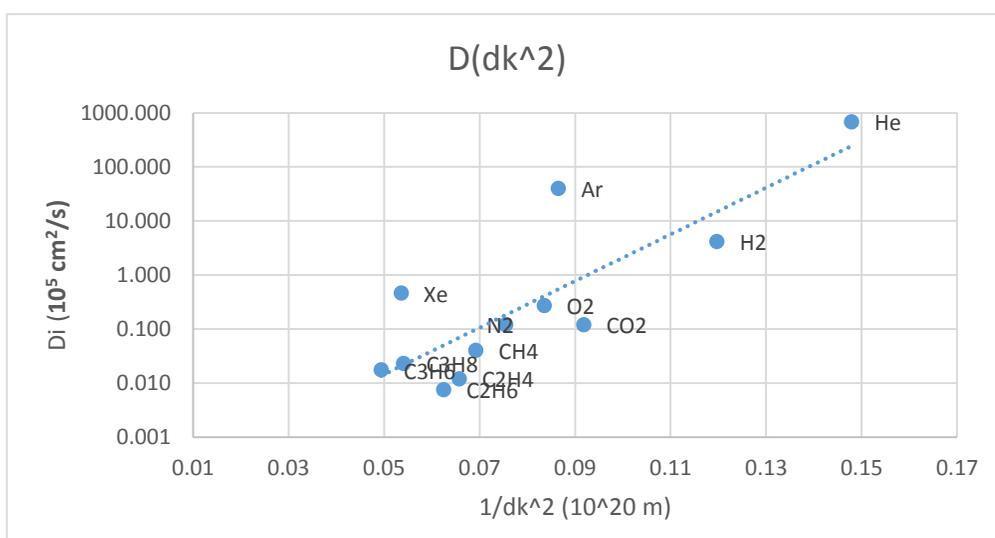


Figura 25. In ascissa: il reciproco del quadrato del diametro cinetico del penetrante; in ordinata: la diffusività Di del penetrante nel PIM-1 in (scala logaritmica)

Ciò a confermare qualitativamente gli andamenti previsti dalla teoria del trasporto in membrane:

$$\text{Log } D = A/ dk^2 \quad \text{e} \quad \ln S = \ln S_0 + a_c T_c$$

Si nota che la solubilità dell'elio è inferiore a quella prevedibile in base alla sua T_c . Confrontando questo gas con l'idrogeno molecolare, di dimensioni altrettanto limitate (2.60 Å il primo e 2.89 Å il secondo), tale discostamento può sembrare ancor più anomalo: va però tenuto in mente che mentre l'He è un gas nobile, mentre l'H₂ è in grado di interagire, anche se debolmente, con i gruppi funzionali del polimero, solubilizzandosi perciò nel materiale molto più efficacemente.

Discostamenti rispetto alle relazioni presentate si hanno per i vapori di composti organici, con masse molecolari quindi apprezzabili e T_c basse, e/o che presentino valori di entalpia molare parziale di miscelazione non più trascurabili rispetto a quelli di condensazione; questi ultimi sono così proporzionali a T_c^2 e non più lineari con T_c come per gli incondensabili e anche le composizioni specifiche del caso di conseguenza influenzano i valori di S . Alcune delle correlazioni proposte sono:

$$\ln S = M + NT_c^2 \quad \text{oppure} \quad \ln S = M^I + N^I (T_c/T)^2 \quad \text{Eq.37}$$

Variabilità con T e p delle proprietà di trasporto

I grafici seguenti, appartenenti alle figure 27, 28 e 30 sono ripresi dall'articolo²³ di Li et al.

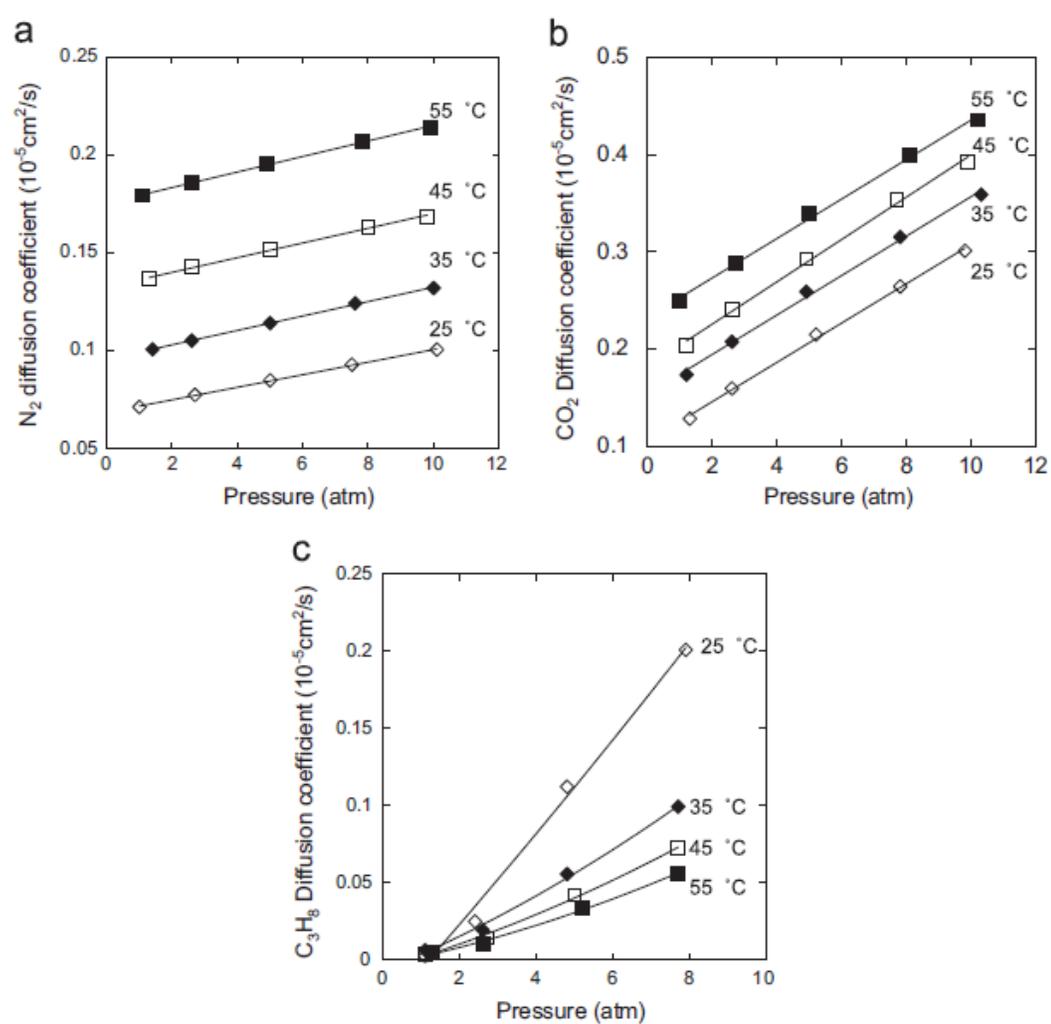


Figura 27.

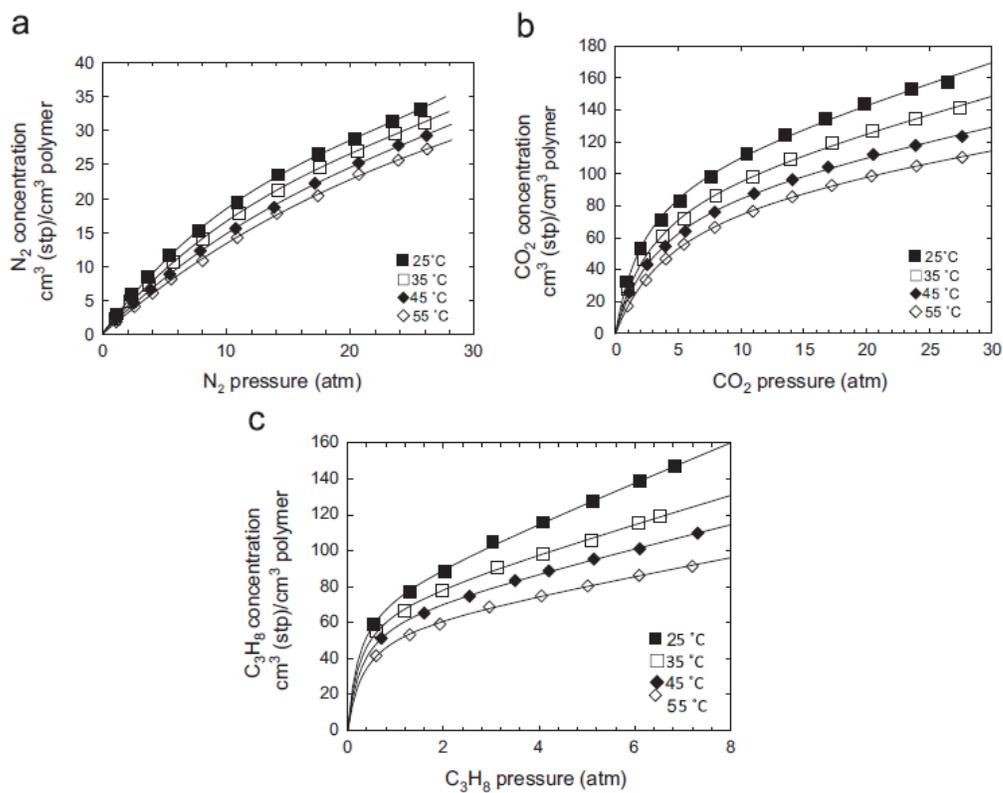


Figura 28.

I grafici delle figure 27, 28 e 30 mostrano rispettivamente le diffusività, le solubilità e le permeabilità per N₂, CO₂ e C₃H₈ al variare della temperatura e delle pressioni parziali (in questo caso totali essendo risultati provenienti da prove sui puri). In ognuno di essi le lettere a), b) e c) indicano i tre penetranti N₂, CO₂ e C₃H₈. Il grafico rielaborato di figura 29 mostra invece i coefficienti di solubilità, sempre al variare di T e p.

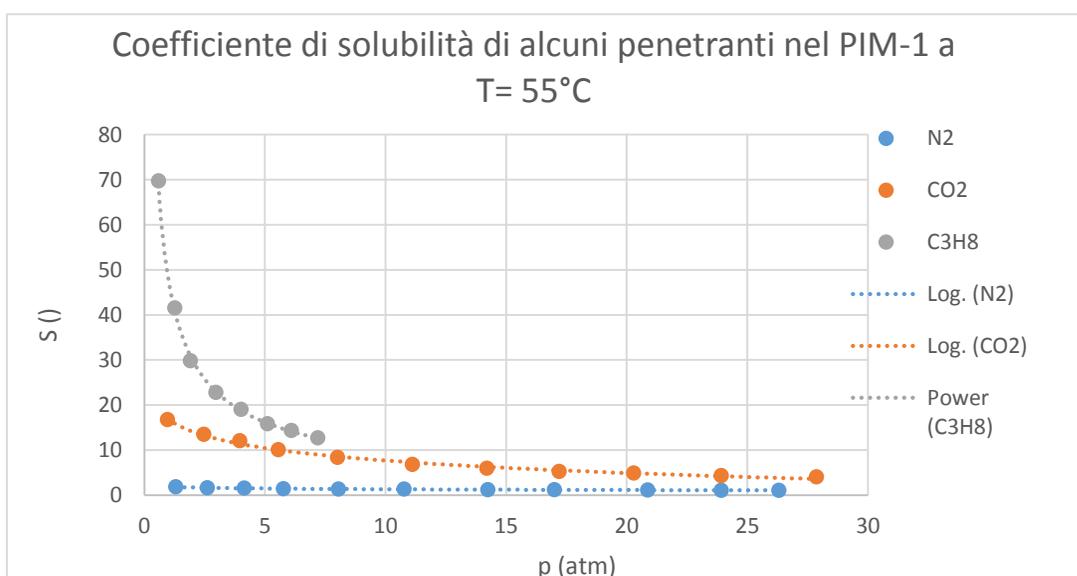


Figura 29.

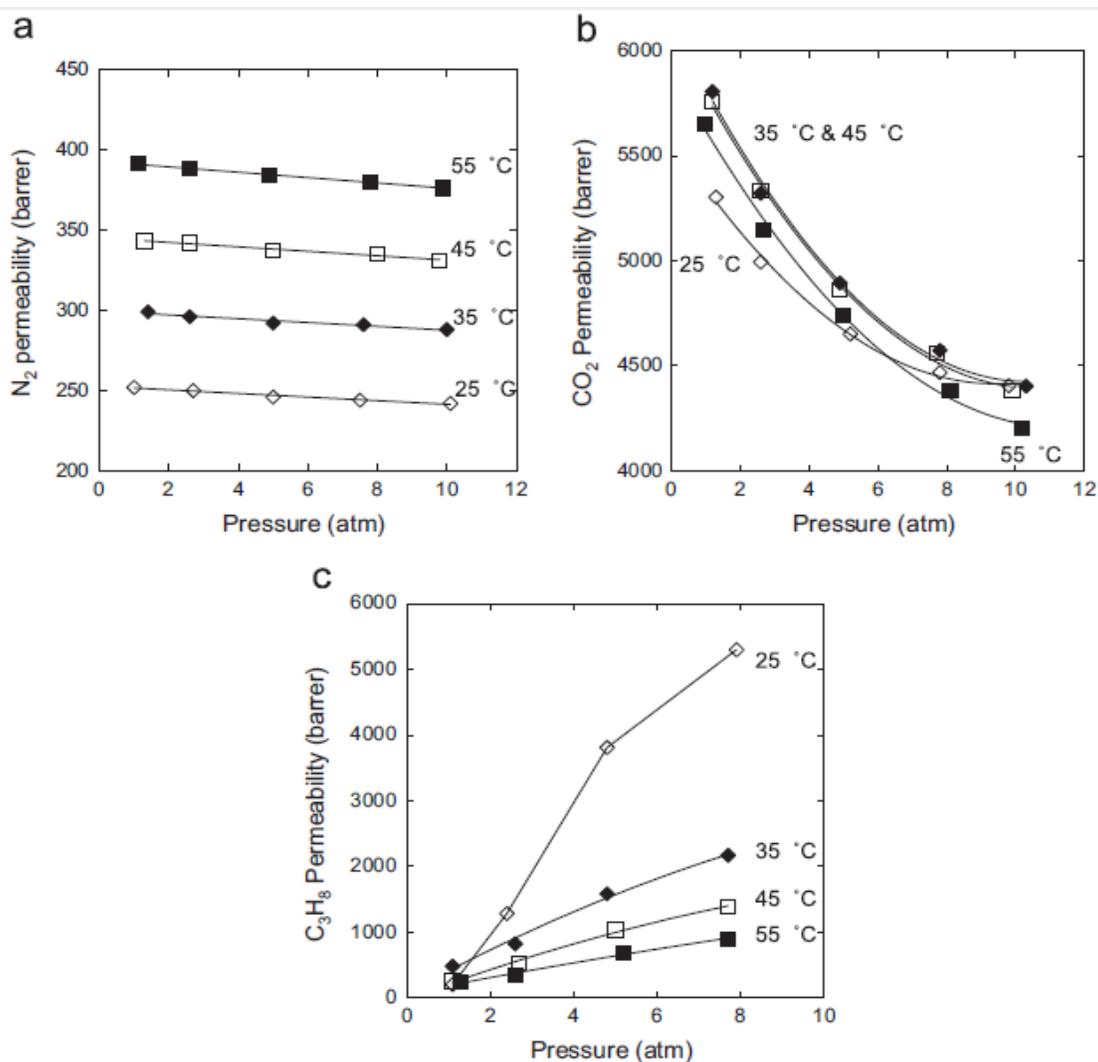


Figura 30.

Figura 27) Per le diffusività, si nota come da 0 fino a 10 atm di pressione parziale, la variazione sia limitata a meno di $0.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ per l' N_2 ; si attesta su poco meno dello $0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ per la CO_2 e ha variazioni massime di $0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ per il propano a $T = 25^\circ\text{C}$, sullo stesso intervallo. La diffusività di quest'ultimo composto, cresce in maniera significativa con la pressione del penetrante, o meglio con l'aumentare della concentrazione di propano stesso, come spesso si osserva sperimentalmente e descrivere con la relazione già introdotta nella sezione di teoria:

$$D_i = D_{0i} \exp(\beta w_i)$$

Poiché la solubilità è favorita a basse temperature, le elevate concentrazioni di propano nel PIM-1 a $T=25^\circ\text{C}$ portano verosimilmente alla plasticizzazione della membrana, con aumenti di diffusività più significativi che alle temperature maggiori.

Figura 27) Le isoterme di adsorbimento dei tre penetranti presentano andamenti qualitativi simili sia con la T che con la pressione: l'aumento di

temperatura sfavorisce la solubilizzazione del gas nel polimero, in accordo con la van't Hoff per S ($S = S_0 \exp(-\Delta H_S/RT)$ in cui ΔH_S è un termine negativo). Sono comunque da notare i diversi valori di concentrazione registrati per una coppia scelta ($T=25^\circ\text{C}$, 10 atm), coerenti con quanto la teoria prevede, in base alla condensabilità dei composti:

$$C_{\text{N}_2} \approx 10 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ di polimero}$$

$$C_{\text{CO}_2} \approx 110 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ di polimero}$$

$$C_{\text{C}_3\text{H}_8} > 160 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ di polimero}$$

(dove $160 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ di polimero è il valore registrato a $p=8\text{atm}$).

Figura 29) Le permeabilità, derivanti dai contributi di D e S, sono funzioni decrescenti della pressione di monte per N_2 e CO_2 come penetranti, mentre crescenti per il propano. Se la CO_2 permea sempre meno la membrana, ma con un flusso linearmente e lievemente decrescente con la pressione, per la CO_2 il calo è notevole (da circa 6000 a poco più di 4000 Barrer). A basse pressioni, le P_{CO_2} sono favorite dalla temperatura, mentre passando a pressioni maggiori, si ha un'inversione del fenomeno guidata dal calo progressivo della S con la T: per cui le permeabilità a $T = 25^\circ\text{C}$, 30°C e 35°C si attestano intorno ai 4400 Barrer, mentre quella a $T=55^\circ\text{C}$ va addirittura al di sotto di questo valore. La permeabilità del propano, al contrario è favorita con la pressione, in modo sempre meno accentuato con la T, in virtù dell'elevata solubilità di cui sopra.

Le figure 30 e 31 sono due grafici in cui la permeabilità viene riportata in funzione del reciproco della temperatura ($1/K$) per i tre gas sopra visti, N_2 , CO_2 , C_3H_8 , in corrispondenza di due valori di pressione (1 bar e 5 bar):

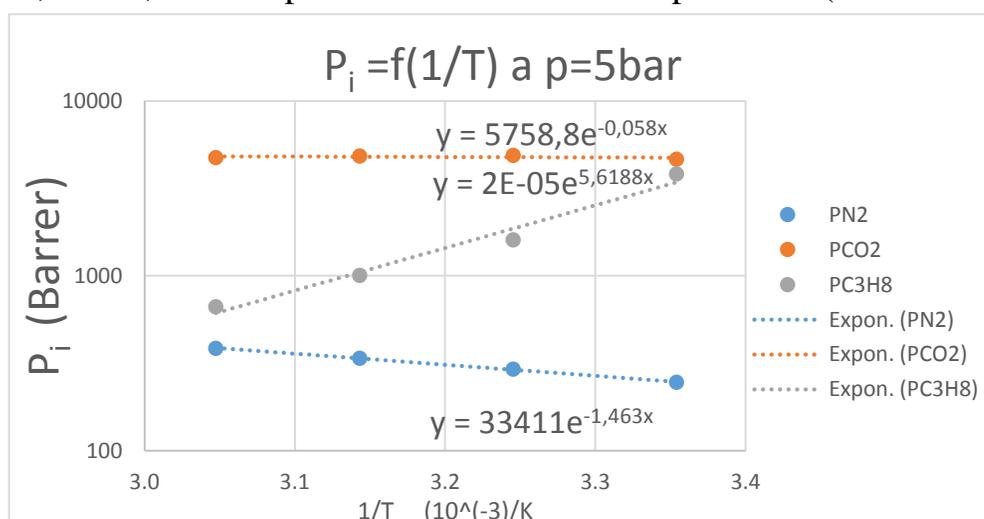


Figura 31.

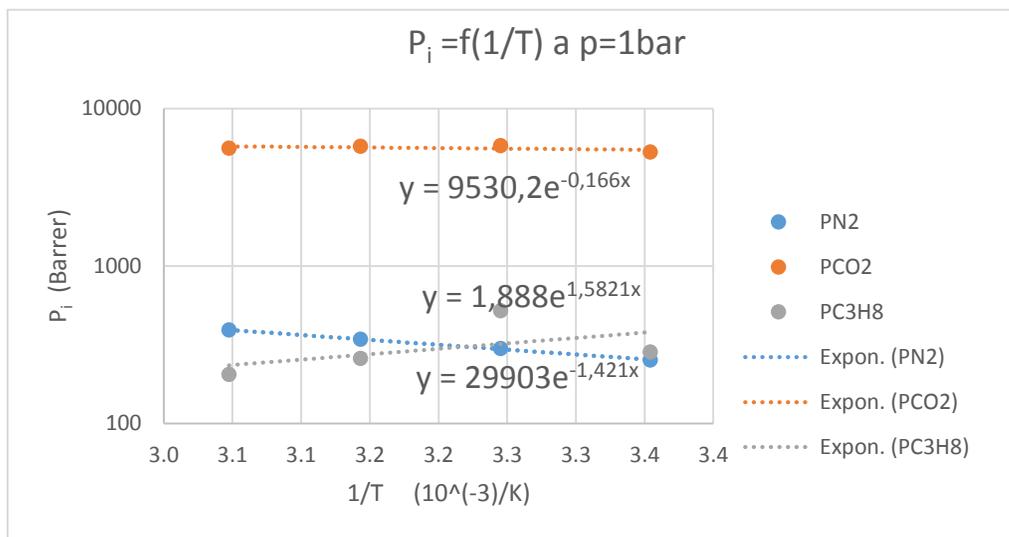


Figura 32.

Come visto nella teoria, gli andamenti della permeabilità con il reciproco della temperatura sono di tipo esponenziale:

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT)$$

Le energie di attivazione della permeazione E_p sono diverse per i tre penetranti, a fissata pressione: positive per CO₂ e N₂ e negativa per C₃H₈. La temperatura perciò favorisce la permeabilità dell'inerte e, in modo meno forte, anche quella della CO₂.

Da queste considerazioni si conclude che le E_D di CO₂ e N₂ (energia di attivazione della diffusione) superano in valore assoluto le entalpie di assorbimento; per la CO₂ la E_D e il ΔH_S sono valori talmente simili in modulo ($E_p/R(p=1\text{ bar})= 0.166\text{ K}$ e $E_p/R(p=5\text{ bar})= 0.058\text{ K}$) che la retta rappresentata, effettivamente una legge esponenziale, è pressoché orizzontale, suggerendo una dipendenza blanda dei flussi di permeazione dalla T. Al contrario, per il propano il valore preponderante di ΔH_S su E_p , fa dipendere la permeabilità prevalentemente dalla solubilità del gas nel PIM-1, così che essa è largamente favorita a T minori.

Per il propano, inoltre, si ha una deviazione dall'andamento di Arrhenius o van't Hoff con la temperatura, a bassa pressione: LogP ha un massimo nell'ascissa corrispondente ai 35°C, per cui la funzione esponenziale risulta approssimata e la permeabilità, passando da 25°C a 35°C cresce. Tale comportamento deriva dalla bassa concentrazione del penetrante nel flusso di alimentazione: la diffusione, il cui coefficiente è in prima approssimazione costante a pressione data, è il fenomeno determinante

nella permeabilità, facendola aumentare con la temperatura; l'aumento progressivo di T tuttavia sfavorisce la solubilità del propano nella membrana molto più di quanto favorisca la diffusione, per cui l'effetto complessivo è un calo di permeabilità.

Nei grafici seguenti viene mostrato il particolare comportamento di permeazione dei gas della coppia H_2/CO_2 in funzione della temperatura, e l'andamento delle selettività, per le opposte separazioni H_2/CO_2 e CO_2/H_2 , con la stessa variabile. I parametri necessari per rappresentare la legge di van't Hoff per le PCO_2 e PH_2 sono stati ottenuti da dati riportati in letteratura [ref²⁴].

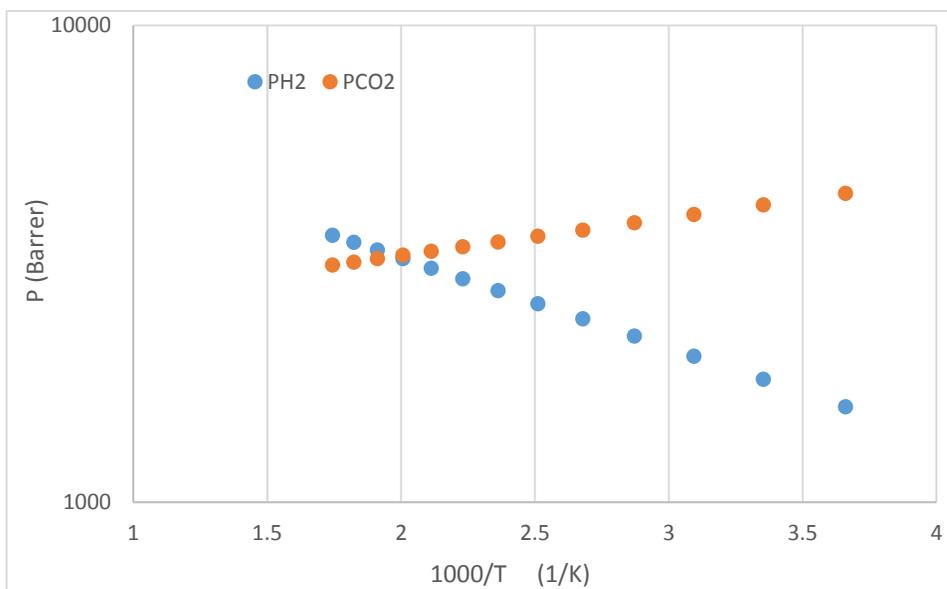


Figura 33.

L'aumento di temperatura (spostamento verso valori minori sull'asse delle ascisse), in accordo con le considerazioni sopra fatte, provoca l'incremento della permeabilità dell'idrogeno e il calo di quella dell'anidride carbonica. Le variazioni sono però esponenziali, quindi talmente rilevanti che, stando ai parametri qui impiegati, intorno a una $T \approx 500K$, i flussi in stazionario di CO_2 sono minori di quelli che si instaurano per H_2 .

Ciò porta all'inversione della selettività, come mostrato in figura 34: la membrana di PIM-1 risulta per lo più permeabile alla CO_2 a T basse, mentre lascia

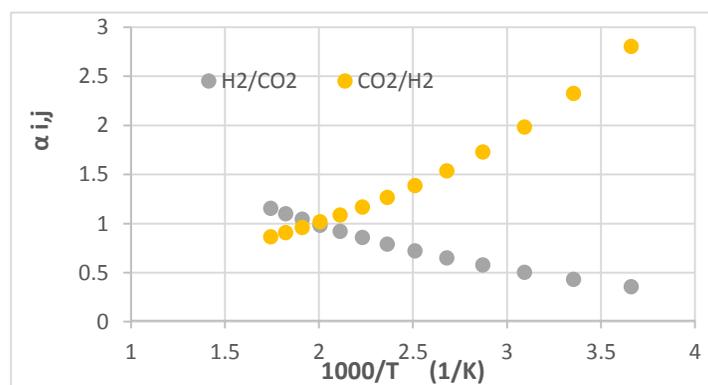
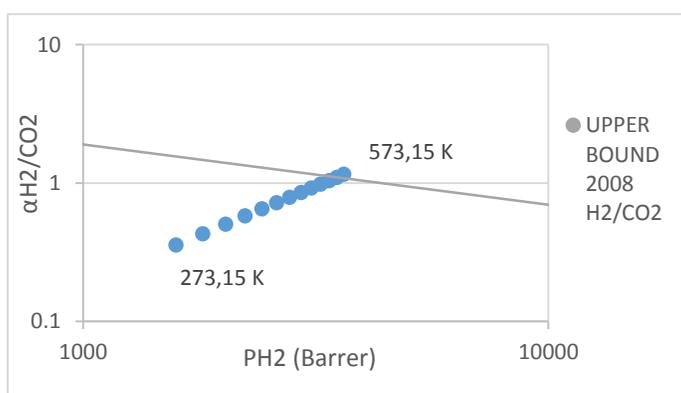


Figura 34

passare in quantitativi maggiori l'idrogeno quando la spinta cinetica per la diffusione è fortemente incrementata dalla T.

Nelle figure, sono riportati i "Robeson Plot" per le due separazioni opposte tra H2 e CO2, ovvero quella in cui è di interesse far permeare attraverso la membrana l'H2 e quella in cui si desidera che la CO2 abbia permeabilità maggiore. La serie in azzurro rappresenta le coppie (PH2, $\alpha_{H2/CO2}$) i cui valori sono stati calcolati, con l'Arrhenius di cui sopra, nell'intervallo discreto di temperature (0÷350)°C; quella in arancione, è costituita dalle coppie (PCO2, $\alpha_{CO2/H2}$), valutate nello stesso intervallo di temperature.

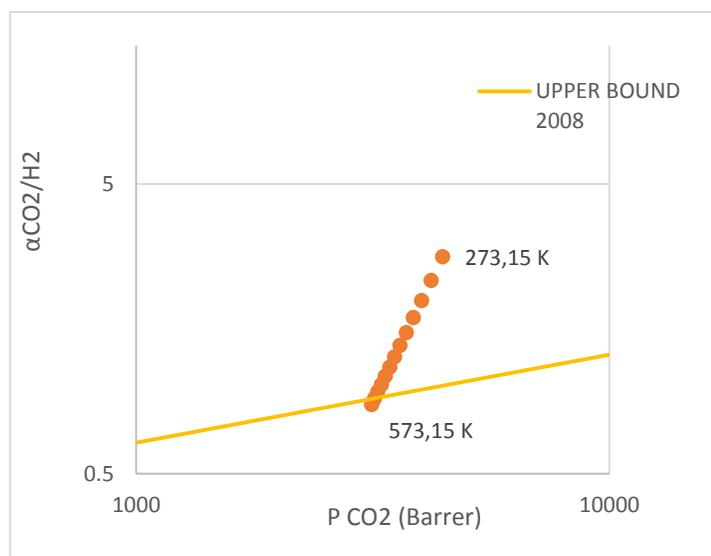


In grigio e giallo, sono riportati gli upper bound riferiti alle due serie.

Figura 35.

Si osserva che l'aumento della T sposta in alto a destra le coppie (PH2, $\alpha_{H2/CO2}$), mentre nella direzione opposta le coppie (PCO2, $\alpha_{CO2/H2}$).

Ma questi spostamenti, oltrepassano i limiti noti per



le separazioni: se nella

H2/CO2 la temperatura sembra farci passare oltre l'upper bound, realizzando sia selettività che produttività maggiori (e ciò è desiderato), nella CO2/H2 il limite viene apparentemente oltrepassato in modo anomalo. Infatti, non tanto il calo combinato di $\alpha_{i,j}$ e P_i , ma piuttosto è la presenza, già a temperatura ambiente, di coppie di dati oltre il limite esistente a non essere accettabile. Tale anomalia viene approfonditamente contestualizzata da Rowe, Robeson et al. [ref²⁵]: l'upper bound è

suscettibile di variazione con la temperatura. Perciò per la difficoltà crescente nel separare l'anidride carbonica dall'idrogeno quando questo parametro aumenta, il limite viene abbassato, ovvero si accetta il fatto di non poter accedere a certi valori di permeabilità e selettività. Nel nostro caso, le coppie della serie ($PCO_2, \alpha CO_2/H_2$) che si trovano oltre l'upper bound, sono in realtà ancora al di sotto dello stesso, la cui corretta posizione, in condizioni di bassa T, è data approssimativamente dalla traslazione verso l'alto della retta qui raffigurata.

La storia del film: solvente di processo e di rigenerazione, tempo di invecchiamento

Vengono qui sotto riportate le caratteristiche strutturali del PIM-1, sia come polvere da sintesi che come film formato, rilevate dopo diverse tipologie di trattamento del polimero stesso [ref.²⁶]

Tabella 8

	Condizione	Area BET (m^2/g)	volume dei pori (cm^3/g)
Film	come formato	600	0.42
	trattato con DMF	650	0.42
	trattato con metanolo	730	0.48
Polvere	trattato con dietilere	830	0.64
	trattato con metanolo	770	0.55
	trattato con acetone	730	0.52°
	trattato con DMF	730	0.49a
	PIM-1*	768	0.70

Dove: a= volume derivato a $p/p_0= 0.99$

*= indica un campione ottenuto da precipitazione da THF a metanolo.

I dati sopra mostrati permettono di intuire meglio il concetto di storia del film polimerico. Partendo dalle due condizioni più lontane per il PIM-1, come polvere e come solido, si nota che i valori trovati per l'area della superficie apparente e per i volumi occupati dai pori sono abbastanza differenti. Le caratteristiche dei campioni in polvere sembrano in particolare più promettenti per quanto riguarda la frazione di volume libero e la microporosità: ciò suggerisce che il procedimento di formatura della membrana coinvolge inevitabilmente dei passaggi che portano all'occlusione o al restringimento delle cavità intrinseche con l'impossibilità di sfruttarle a pieno in sede di processo.

Secondariamente, si vede come anche il condizionamento effettuato con solventi diversi porti a una modificazione delle caratteristiche microscopiche del materiale: un volume libero maggiore è dovuto all'effetto del metanolo e del dietilere.

Di seguito si riportano le caratteristiche e l'effetto previsto di alcuni solventi di uso comune rimasti come residui da preparazione di film di PIM-1, da un articolo di Zhang et al. [ref²⁷], in cui la previsione viene effettuata con modelli di simulazione atomistica, i quali risultati sono in linea con quelli sperimentali riportati anche da Budd et al¹⁸.

Proprietà fisiche dei solventi residui

Tabella 9

solvente	massa molecolare (g/mol)	volume di van der Waals (Å ³)	Vc (cm ³ /mol)
CH₃OH	32.04	36.82	118,00
CHCl₃	119.38	70.55	239,00
H₂O	18.01	19.24	55.9

Tabella 10. Densità, FFV, coefficienti di solubilità S [$10^3 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^3 \text{ cmHg}$] e coefficiente di diffusione D ($10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$) per H_2 nel sistema PIM-1/Solvente.

Membrane/solvente	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	FFV(%)	Sexp	Dexp
PIM-1/CH ₃ OH	1.07	44.88	6.6	5000
PIM-1/CHCl ₃	1.09	44.27	6.9	2900
PIM-1/H ₂ O	1.09	43.67	2.7	1000

Le densità del PIM-1 sono di poco variabili: si osserva che il trattamento con metanolo alleggerisce il campione polimerico, lasciandolo in qualche modo rigonfiato, e quindi più ricco di micropori, rispetto a quello non trattato “as cast”. L’aumento del FFV apportato dai solventi è notevole, ricordando che tipicamente quello del PIM-1 non trattato vale circa 0.21. Esso, ottenuto per la dilatazione residua delle cavità inter-catena, migliora le diffusività dei penetranti, nonché le loro solubilità, essendo il polimero in grado di accomodare effettivamente maggiori quantità di gas nei suoi spazi liberi.

Un parametro spesso non riportato è la velocità di rimozione dei solventi; essa è in realtà determinante per le proprietà materiali, e quindi le performance di trasporto e separazione del polimero. Infatti, una lenta rimozione delle molecole estranee lascia il tempo alle catene polimeriche del PIM-1 di riarrangiarsi sulla scia degli urti e delle sollecitazioni meccanico-fisiche che i gas in movimento esercitano sulle macromolecole del polimero. In modo opposto, una rimozione rapida che avviene per l’imposizione di un elevato gradiente di pressione parziale dall’esterno, provoca un trasferimento di materia verso le interfacce quasi istantaneo e il polimero non si riassetta, ma è “congelato” nella stessa struttura dilatata a cui il solvente intrappolato precedentemente lo costringeva.

Il metanolo, primo nel miglioramento delle proprietà di trasporto per gran parte dei gas nei PIMs, viene spesso scelto come solvente rigeneratore per le membrane e il trattamento che ne fa utilizzo può essere preso come riferimento per un confronto delle performance nel trasporto di materia in polimeri, anche di classi diverse.

L'aging

La variazione di volume libero dovuta all'invecchiamento è un fenomeno comune a tutti i polimeri vetrosi e in particolare per i polimeri ad alto volume libero quali quelli microporosi. Per il PIM-1, un interessante lavoro di Harms et al.¹⁵ riporta come tramite spettroscopia di profondità basata sulla durata di annullamento positronico (PALS), si possano indagare gli spessori e i FFV in funzione del tempo di invecchiamento, a partire dalla preparazione del film. Dai dati ottenuti, viene osservato come l'aging si completi definitivamente entro 3 mesi per campioni con spessore inferiore a 1 μm , mentre esso continua per molti mesi, quando gli spessori realizzati sono maggiori di 1 μm . Da questo studio emerge che il volume libero diffonde, come fosse una specie dotata di massa propria, verso le superfici libere del film, finché il materiale non riassume, in tempi caratteristici, la configurazione più prossima all'equilibrio.

Alcuni dati riguardanti il fenomeno derivano da Staiger et al.¹⁹. La densità del PIM-1 dopo le prove di permeazione risulta aumentata a 1.16 g/cm^3 dal valore iniziale di 1.12 g/cm^3 , segnalando così un calo di FFV del 20%.

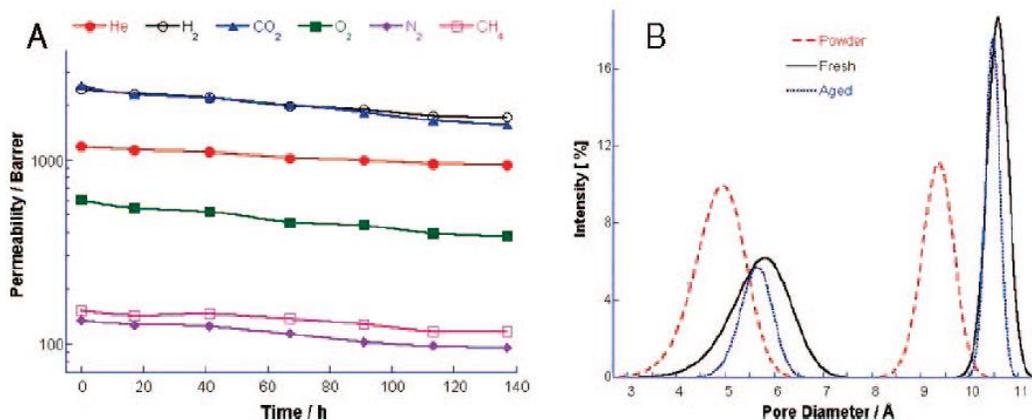


Figura 37.

Il grafico A nell'immagine 36 di seguito riportata è indicativo dell'invecchiamento fisico: ogni penetrante ha un calo nella permeabilità poiché la scomparsa e/o la riduzione dimensionale dei micropori ha effetti sulle proprietà di trasporto dei gas indistintamente.

La figura B riporta le distribuzioni delle dimensioni dei micropori (da PALS) del PIM-1 nelle tre condizioni di polvere da sintesi (powder), di film appena formato (fresh) e di film invecchiato (aged). Con l'aging, si riduce la varietà delle dimensioni dei micropori, fatto visibile

nell'assottigliamento delle "campane", diminuisce la frazione di pori di piccole dimensioni e aumenta notevolmente quella relativa a diametri medi maggiori (i.e. 10.5 Å). Quest'ultimo effetto può essere ricondotto, nell'ambito della diffusione del volume libero verso l'esterno, a un collasso transitorio tra più micropori.

In un articolo di Lau e Nguyen et al.²⁸, "La fine dell'invecchiamento", si cerca di ovviare al problema, affinché non vengano perse con il tempo la bassa densità dei film e l'elevata permeabilità che distingue i polimeri a elevato FFV. In questo lavoro si riportano gli andamenti delle permeabilità di CO₂ con il tempo (in giorni) per i polimeri PIM-1, PTMSP e PMP [poli(α -metil-2-pentene)] così come formati. L'articolo riporta anche i risultati di permeazione ottenuti da film costituiti dagli stessi polimeri, a cui è stato addizionato un composto ultraporoso (PAF), che per la sua struttura rigida mantiene stabile nel tempo la microporosità di non-equilibrio del polimero vetroso impedendo la sua ricompattazione.

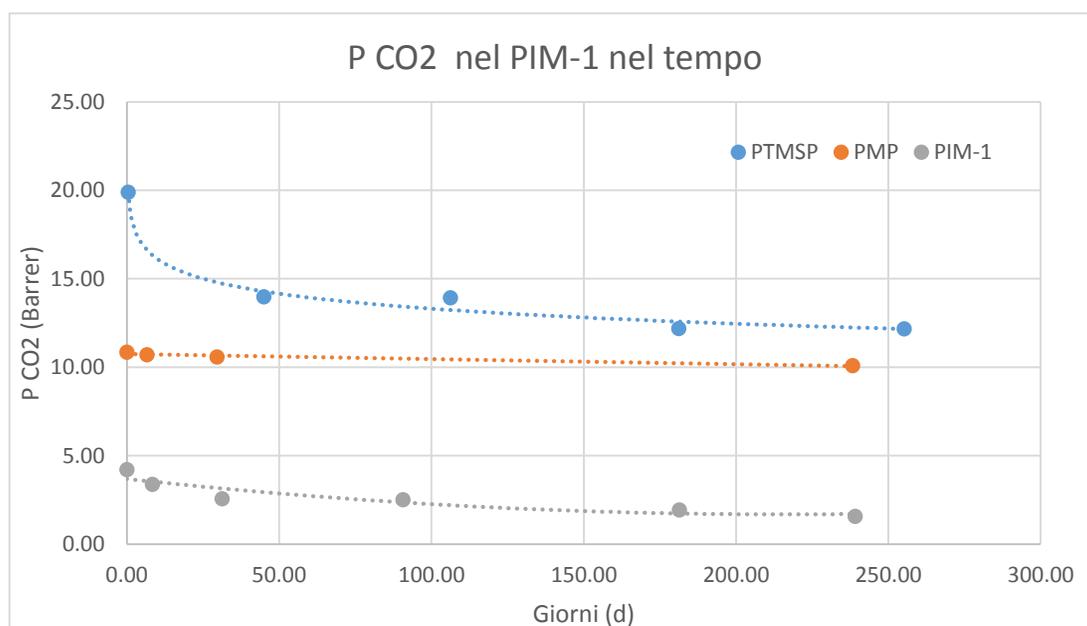


Figura 38.

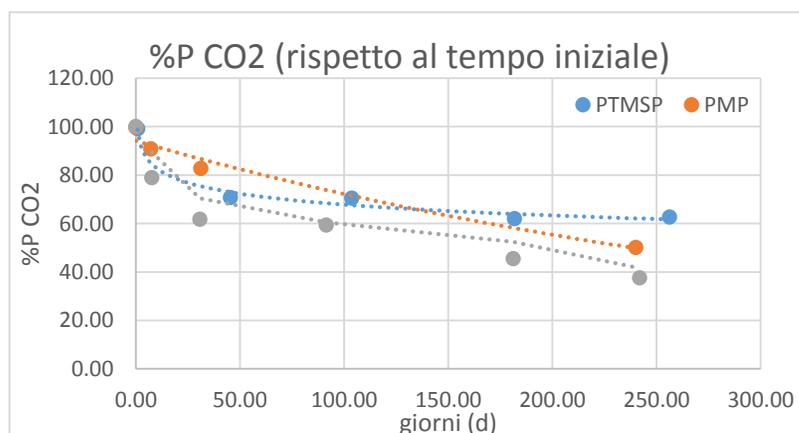


Figura 39.

ALTRI PIMs

I polimeri a microporosità intrinseca fino ad ora sintetizzati sono numerosi. Essi derivano da sintesi specifiche, ovvero che in partenza impiegano monomeri diversi dagli A1 e B1 visti per il PIM-1; possono però essere anche ottenuti per modificazione delle catene di PIMs già formati.

Contestualmente alla sintesi del PIM-1, Budd e McKeown¹⁷ riportano il tentativo di sintesi di una serie di PIMs, numerati dal 2 al 6, ottenuti, insieme al capostipite, dalla combinazione dei monomeri A1, A2, A3 con B1, B2 e B3. Questi cinque PIMs sono risultati tuttavia insolubili nei solventi tipicamente usati in laboratorio e per questo l'analisi delle loro proprietà di trasporto non può essere effettuata; vengono comunque sotto riportate alcune delle loro caratteristiche materiali [ref.¹⁶].

Tabella 11

	Monomero A	Monomero B	Mw (x10 ⁻³ g/mol)	Mw/Mn	Area BET
PIM-2	A1	B2	36	4.3	600
PIM-3	A1	B3	171	3.1	560
PIM-4	A2	B1	5	1.9	440
PIM-5	A2	B2	15	1.7	540
PIM-6	A3	B2	a	A	430

a) polimero troppo insolubile per i solventi usati in GPC.

PIM-7

Il PIM-7, prodotto con monomeri contenenti unità fenaziniche ottenibili dal bis-catecolo, risulta invece solubile e formabile in film stabili.

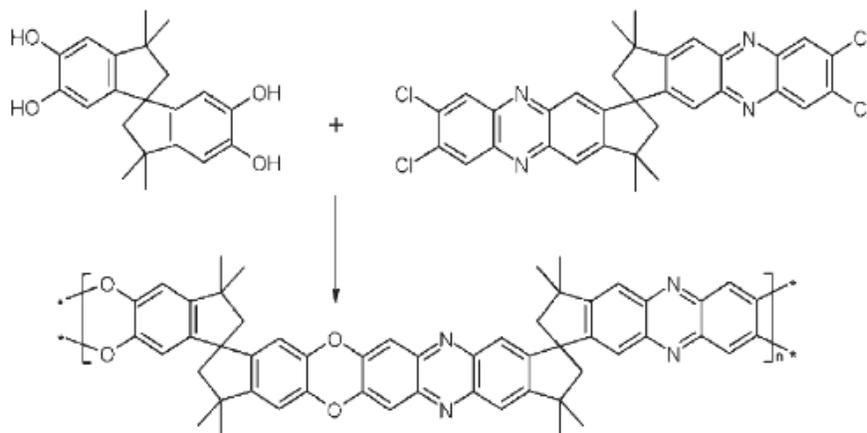


Figura 40. Schema di sintesi del PIM-7; reagenti e condizioni:
 K_2CO_3 , DMF, $T=150^\circ C$

Le proprietà di trasporto di vari gas vengono spesso saggiate sul PIM-7, perché, insieme al PIM-1, possiede buone caratteristiche che lo rendono potenzialmente applicabile nei processi di separazione a membrana.

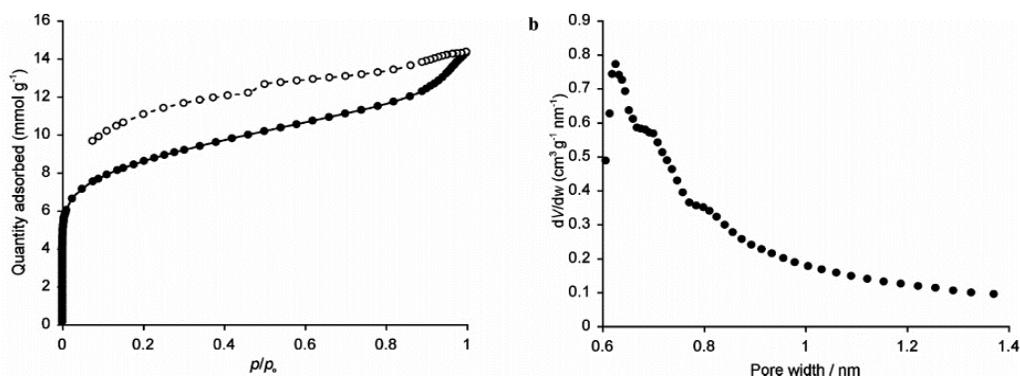


Figura 41. (a) Isotherme di assorbimento di N2 per un campione in polvere di PIM-7. (b) Distribuzione apparente delle dimensioni dei pori. Da [ref.19]

L'area BET viene determinata a partire dalle isoterme di assorbimento al valore di $680 \text{ m}^2/\text{g}$. [ref. 29]

gas	Px (Barrer)	Dx (10^{-8} cm^2/s)	Sx ($10^{-3} \text{ cm}^3/$ $\text{cm}^3 \text{ cmHg}$)	$\alpha_{x,N2}$ Px/PN2
O2	190	62	31	4.5
N2	42	16	26	1.0

He	440	900	5	10
Ar	100	30	33	2.4
Xe	26	0.37	700	0.6
H₂	860	1100	8	20
CO₂	1100	21	520	26
CH₄	62	5	120	1.5

Modifiche sulla struttura base

Per migliorare la performance di molti polimeri da membrana nel campo della cattura della CO₂, si è cercato di sviluppare ancora di più le affinità chimiche fra il penetrante di maggior interesse nella rimozione (la CO₂ stessa) e le porzioni di catene polimeriche a contatto con gli interstizi e le cavità del volume libero. Notoriamente l'N₂ e gli ossidrili hanno interazioni con l'anidride carbonica, soprattutto per le disposizioni elettroniche non omogenee che caratterizzano i composti in questione e per il loro carattere di acidi-basi di Bronsted.

Vengono quindi sviluppati molti procedimenti chimici per dotare di questi gruppi funzionali, altamente interagenti con la CO₂, anche i polimeri a microporosità intrinseca; lavori diversi hanno portato a incorporare nelle catene, previa formazione di legami covalenti, unità come il tetrazolo, la triazina, le ammine primarie, secondarie e terziarie, gruppi ammidici e gruppi idrossilici.

Apportare tali modifiche ai PIMs, significa, in certi casi, dover rinunciare ad alcune sviluppate caratteristiche strutturali, come le elevate aree superficiali, o ridurre le possibilità di accesso del penetrante nelle porosità presenti per sopraggiunte ostruzioni delle stesse, causate dall'ingombro sterico di gruppi laterali sostitutivi.

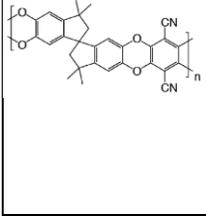
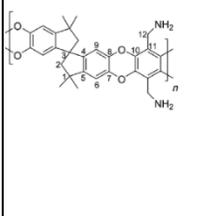
L'osservato peggioramento di tali proprietà, strettamente legate alle interfacce disponibili per l'interazione e al volume libero del polimero stesso, e quindi in definitiva alla capacità di solubilizzazione della CO₂, denota una classe di modifiche come invasiva, nonostante ne risultino polimeri comunque facilmente processabili e le permeabilità e selettività di trasporto ne escano incrementate. I suddetti interventi di manipolazione

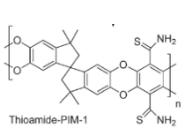
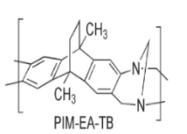
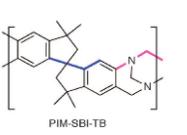
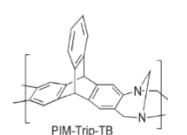
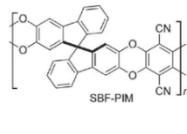
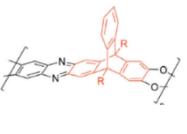
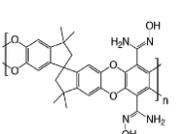
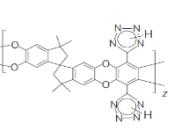
chimica sono soprattutto delle post-modificazioni dei nitrili legati agli anelli benzenici: essendo gruppi facilmente uscenti, sono altrettanto facilmente sostituibili con tetrazoli, gruppi tioammidici, azidi e funzionalità anche poli-idrossilate.

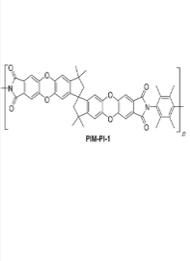
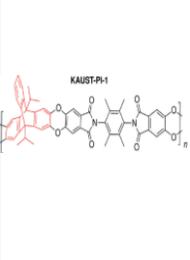
Al contrario, modifiche che lasciano per lo più invariate le caratteristiche strutturali del materiale polimerico, introducendo comunque gruppi funzionali d'interesse, sono dette non invasive. Esse sono meno comuni: alcuni gruppi funzionali dei monomeri, per lo più laterali, vengono trasformati tramite ossidazioni e riduzioni condotte in modo selettivo.

Nella tabella seguente vengono presentati polimeri a microporosità intrinseca di vario genere ed alcune loro proprietà: l'Area BET e la permeabilità di CO₂. Rispetto al capostipite, la variante che alcuni di essi presentano è ottenuta solo dalla sostituzione dei nitrili con altri gruppi funzionali; altri, sintetizzati a partire da monomeri a soli anelli condensati, non contengono il tipico spirocentro nelle unità ripetute; i PIMs-“TB” vengono preparati impiegando la base di Troger; infine i PIM-PIs e i KAUST-PIs sono intermedi tra polimeri a microporosità intrinseca e le poliimmidi, poiché le loro strutture presentano porzioni in cui la doppia catena termina per l'introduzione di un solo legame σ tra unità adiacenti.

Tabella 11.

	Polimero	A BET (m ² /g)	P CO ₂ (Barrer)	Ref.
	PIM1	850	2300	Error! Bookmark not defined.
	amine-PIM-1	1270	1890	30

 <p>Thioamide-PIM-1</p>	thioamide-PI M-1	263	1120	31
 <p>PIM-EA-TB</p>	PIM-EA-TB	1028	5100	32
 <p>PIM-SBI-TB</p>	PIM-SBI-TB	745	2720	32
 <p>PIM-Trip-TB</p>	PIM-TRIP- TB	899	9709	33
 <p>SBF-PIM</p>	PIM-SBF	803	10400	33
 <p>T-PIM1</p>	T-PIM1	862	1549	34
 <p>AOPIM</p>	AOPIM	531	1153	21
 <p>TZPIM</p>	TZPIM	30	3000	37

	PIM-PI1	680	1100	35
	KAUST-PI-1	750	2389	35

Questi dati, che non vogliono essere rappresentativi di tutte le tipologie di PIMs finora ottenute, chiariscono come sia la chimica, e quindi le strutture macromolecolari che ne derivano, ad avere un ruolo chiave nella scienza delle membrane. Nella stessa classe di polimeri, anche unità ad un primo sguardo simili, possono presentare proprietà materiali e di trasporto anche molto differenti.

Negli esempi sopra riportati, si osserva come la modificazione dei nitrili comporti la netta diminuzione dell'area della superficie apparente, senza però necessariamente incidere sulla PCO₂.

Laddove la struttura mantiene lo spirocentro e non presenta gruppi laterali di notevole ingombro sterico, l'Area BET ha valori simili a quelli del PIM-1; inoltre questa grandezza risulta molto elevata (oltre i 1000 m²/g) per i PIMs contenenti l'unità eterociclica derivante dalla base di Troger.

Infine, la presenza di atomi di azoto, che non siano legati a idrogeni, potrebbe essere uno dei maggiori fattori responsabili delle elevate permeabilità di CO₂ osservate nei PIMs con tale caratteristica.

Alcune notevoli performance dei PIMS

Nelle separazioni O₂/N₂, H₂/N₂ e H₂/CH₄, quattro dei PIMs sopra presentati presentano combinazioni ottimali di permeabilità e selettività. Essi si posizionano così oltre gli upper bounds del 2008 definiti per ogni separazione, individuando per le stesse nuovi limiti superiori: gli upper bounds 2015 [ref.³⁶].

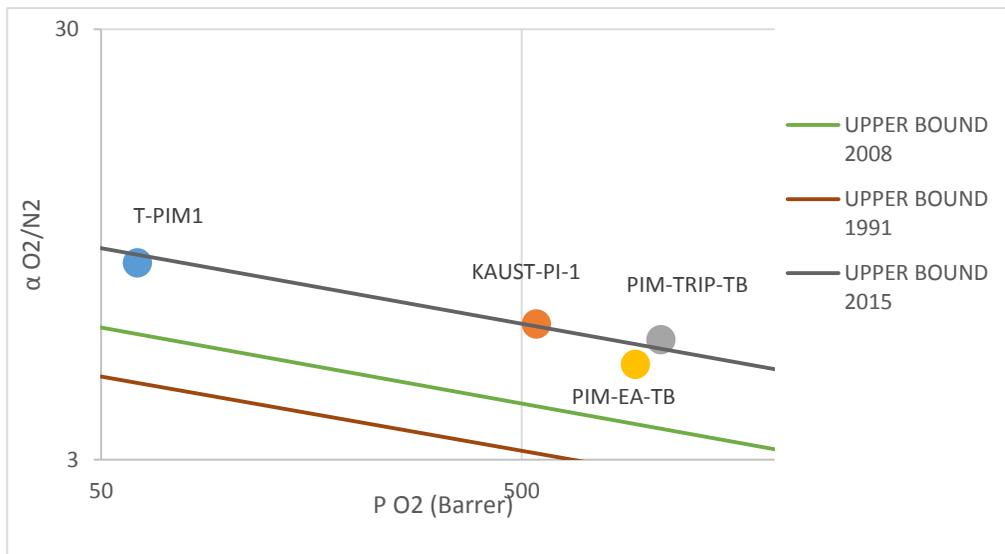


Figura 42.

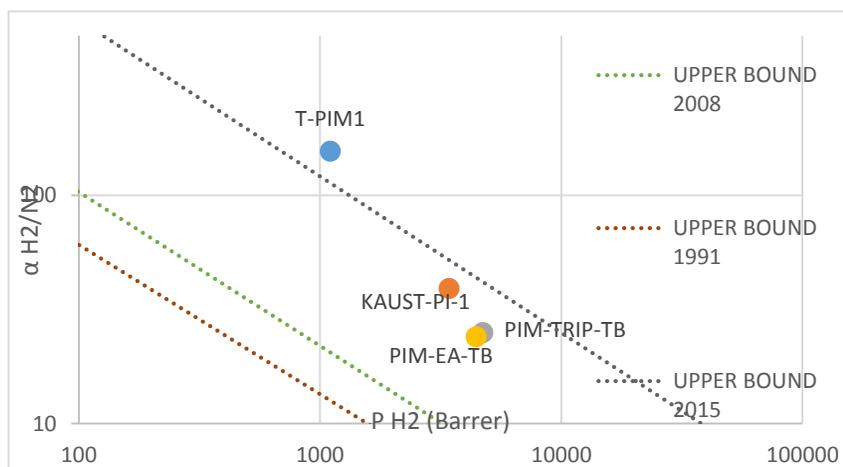


Figura 43.

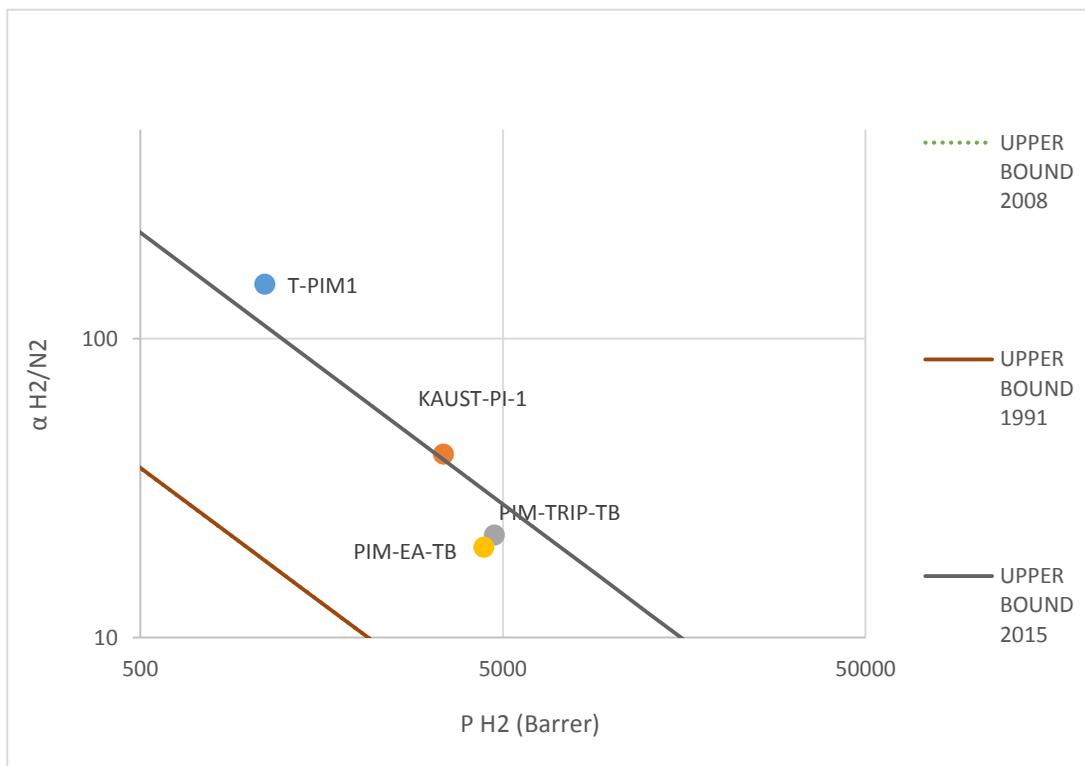


Figura 44.

Le proprietà fin qui mostrate per il PIM-1 e i suoi derivati pongono questa innovativa classe di polimeri sullo stesso piano dei migliori polimeri di tutta la categoria dei polimeri vetrosi microporosi. Come si vedrà più

approfonditamente nel capitolo successivo, i PIMs vantano permeabilità dei penetranti su valori tipicamente medio-alti, ma solo in alcune separazioni performano con elevate selettività. Essi presentano tuttavia alcune problematiche non trascurabili, comuni in realtà a tutti i materiali dotati di volume libero, prima fra tutte quella dell'invecchiamento fisico.

Perciò la ricerca studia soluzioni per limitare tali fenomeni e migliorare l'efficacia nella selezione e nella produttività, avvalendosi delle più diverse tecniche. A partire dai PIMs, difatti, sono stati ottenuti co-polimeri, nanocompositi, composti nanostrutturati e miscele (blends): ciò è mirato allo studio di materiali nuovi e all'analisi delle loro proprietà di trasporto, con l'idea che questi possano superare i materiali classici grazie all'unione di qualità e caratteristiche derivanti da contributi diversi.

Capitolo VII

Analisi e rielaborazione dei dati

Di seguito viene proposto un confronto tra polimeri di varia natura impiegati tipicamente per la separazione di gas con membrane, che coinvolge sia le caratteristiche materiali che le proprietà di trasporto.

In un secondo momento il confronto si concentra sulla stessa classe dei PIMs, per poter osservare eventuali somiglianze fra polimeri strutturalmente affini e cogliere le possibili differenze.

La scelta dei materiali coinvolti nel confronto è stata fatta tenendo conto che, in primis, per contestualizzare la performance del PIM-1, è opportuno conoscere le performance dei polimeri di uso comune nella separazione a membrane, a prescindere dal tipo di microporosità da essi presentata e dalla reticolazione più o meno presente.

In aggiunta, sono stati considerati anche dei polimeri particolarmente eccellenti nel trasporto di materia, come il PTMSP, che sono pertanto tra i più investigati nel campo della ricerca, ma che tuttavia non trovano largo utilizzo nel processo per problematiche di tipo applicativo (aging,..).

Infine, nella seconda sezione destinata al confronto, si è attinto dalla letteratura che tratta PIMs, da quelli maggiormente noti e più studiati a quelli di nuova sintesi.

Va specificato che la ricerca delle proprietà per le numerose coppie polimero-gas dalla letteratura, non ha trovato una sola fonte di riferimento, scelto il materiale da membrana. Ciò è dovuto alla grande quantità di articoli e reviews presenti nella letteratura. Quello che si è perciò cercato di fare è stato, in particolare per le proprietà di trasporto, scegliere alcune condizioni che dovessero figurare come costanti implicite dietro ad ogni valore riportato. Questo tentativo viene fatto con l'intento di cercare più accuratamente i dati dalla letteratura, ma soprattutto, per normalizzare il più possibile i risultati ottenuti: la scelta di una base comune, permette di proporre dati più uniformi e limita il loro discostamento dai valori reali.

Il confronto si propone di essere, così, ragionevole; non si dimentica, in ogni caso, che nello studio delle membrane esistono innumerevoli cause di

variabilità e disuniformità tra dati, tra cui quelle più difficilmente controllabili come le esposizioni e la storia del film polimerico.

In entrambe le sezioni, si considerano:

- l'intervallo di pressioni di riferimento tra 1 atm e 4 atm;
- le temperature in un intorno dei 30°C ($\pm 5^\circ\text{C}$);
- possibilmente, le condizioni del materiale che ha subito, prima della prova, un trattamento con un alcol leggero (metanolo o etanolo).

Nonostante l'abbondanza di informazioni dalla letteratura, spesso alcuni lavori non riportano tutte le caratteristiche o le proprietà di trasporto dei gas nel materiale testato; dove mancanti, sono state valutate secondo metodi teorici.

Le selettività: nelle tabelle seguenti, ove le selettività siano riportate, esse sono sempre quelle ideali, ricavate quindi da prove di permeazione di gas come puri. Quando non riportate dagli autori, sono state valutate semplicemente come rapporto tra le permeabilità riportate, secondo la definizione teorica.

Densità e FFV: frequentemente non riportate, sono state valutate secondo l'approccio teorico dei contributi di gruppo di Park e Paul et al. [ref.13].

Nella tabella successiva sono riportate le fasi di calcolo necessarie per trovare le densità e il FFV(j) per otto polimeri coinvolti nell'analisi successiva. In seguito viene invece mostrato il procedimento di suddivisione dell'unità strutturale del PIM-7, conforme al metodo dei contributi di gruppo, per la valutazione del suo \tilde{V}_w^* .

Tabella 12.

polimero	M_{molare} (g/mol)	\tilde{V}_{tor}^* (cm ³ /mol)	$\tilde{V}_w^*(N_2)$ (cm ³ /mol)	$\tilde{V}_w^*(CO_2)$ (cm ³ /mol)	FFV(N ₂)	FFV(O ₂)	C_{molare} (mol/cm ³)	densità (gr/cm ³)
TZPIM	558	487,3062	361,4042	361,6664	0,348369	0,347391	0,002052	1,145071
KAUST-PI-1	792	762,4118	624,8205	626,8414	0,220209	0,216276	0,001312	1,038809
AOPIM	526	548,5783	398,9319	408,4642	0,375118	0,343027	0,001823	0,958842

PIM-EA-TB	276	297,9195	231,5547	227,0283	0,286605	0,312257	0,003357	0,926425
PIM-SBI-TB	342	343,5825	268,1925	268,9601	0,281104	0,277448	0,002911	0,995394
T-PIM1	648	526,4536	371,7848	370,3464	0,416017	0,421517	0,0019	1,230878
amine-PIM-1	440	441,2396	354,1392	355,5709	0,24595	0,240933	0,002266	0,997191
thioamide-PIM-1	528	460,0355	364,9916	366,2746	0,2604	0,255985	0,002174	1,147738

Calcolo del V_w^* per il PIM-7

Come mostrato nella figura, l'unità ripetuta del PIM-7 è stata suddivisa in gruppi di atomi schedati da Park e Paul¹³. Poiché non è stato possibile riconoscere fra questi tutti quelli ottenuti dalla suddivisione della catena, per alcuni di loro si è applicata, probabilmente in modo improprio, la composizione di più frazioni.

Un esempio ricorrente è quello dell'unità tipica dei PIMs, (qui segnata in rosso), contenente lo spirocentro. Secondo la scheda a cui si fa riferimento, questo gruppo di atomi è dotato di due soli legami che lo possano collegare alla catena polimerica in cui è inserito; nella maggior parte delle strutture in esame, tuttavia, questo gruppo si inserisce nel polimero stringendo ben 4 legami: ciò equivale anche a dire che nella realtà il gruppo dello spirocentro contiene due atomi di idrogeno in meno rispetto a quelli contenuti nello stesso gruppo secondo il modello []. Per tener conto di ciò, e perciò non conteggiare i volumi da essi rappresentati nella catena, i contributi da essi apportati sono stati sottratti nella logica semplicistica di una somma algebrica, il cui intento era evitare di sopravvalutare il volume occupato. Lo stesso è stato fatto per le coppie di idrogeni del gruppo amminico, non effettivamente presenti.

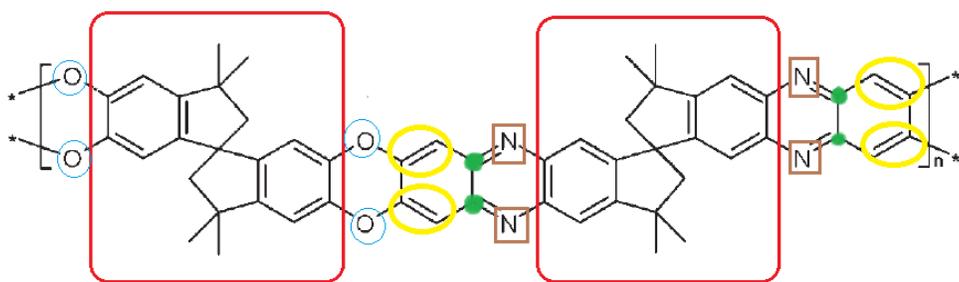
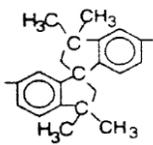


Figura 45.

Per il PIM-7 quindi si ha:

Tabella 13.

gruppo	quantità	Vw* (cm ³ /g)	Yn2	Yco2
-O-	4	5,5	2,43	2,68
>C<	4	3,3	1,82	1,35
-NH2	4	7,44	1,59	1,57
-H (da sottrarre)	8	3,44	(-)0,52	(-)0,513
-C=C-	4	10,06	0,788	0,751
	2	168,6	1,17	1,17

I risultati delle sommatorie per N2 e CO2 sono:

$$Vw^* (N_2) = 536,72512 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$Vw^* (CO_2) = 534,12968 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Il numero limitato di frazioni riportate in letteratura, nonché le approssimazioni fatte nel calcolo, danno luogo a incertezze nelle

valutazioni delle densità e dei FFV, che quindi ricadranno inevitabilmente anche sull'analisi successiva.

Spesso anche le Aree BET non sono riportate, soprattutto quelle relative a dei polimeri comunemente usati, che vengono caratterizzati dal volume dei pori. Per l'impossibilità di valutare questa grandezza per via teorica, nel gruppo 1 di polimeri, visto lo scarso numero di essi per cui è fornita in letteratura, è stata tralasciata del tutto.

Sezione 1: relazioni fra proprietà fisiche e di trasporto

I polimeri scelti per il primo gruppo rientrano nelle categorie di:

- PIMs: PIM-1, PIM-7
- Acetati di cellulosa: CA-2.45
- Polisolfoni: PSF
- Polifenilenossidi: PPO
- Policarbonati: TB-BisA-PC
- Poliimmidi: Matrimid, 6FDA-6FpDA
- Polimeri a ultra-elevata permeabilità: PTMSP, Teflon AF2400
- Polimeri riarrangiati termicamente: TR-4

Tabella 1): Caratteristiche fisiche (ρ , FFV) – permeabilità di due gas scelti: N₂ e CO₂

Tabella 14.

	polimero	ρ (g/cm ³)	FFV (N ₂)	FFV (CO ₂)	PN ₂ (Barrer)	PCO ₂ (Barrer)
a)	PIM-1	1,09	0,15	0,15	92	2300
b)	PIM-7	1,16	0,218 **	0,221	42	1100
c)	Matrimid	1,24	0,17	0,17	0,32	10
d)	CA-2.45	1,28	0,18	0,18	0,15	4,8
e)	PSF	1,25	0,14	0,14	0,25	5,6

f)	PPO	1,04	0,18	0,18	0,17	61
g)	TB-BisA-PC	1,00	0,09	0,09	0,18	4,20
h)	PTMSP	0,75	0,34	0,34	6590	25909
i)	6FDA- 6FpDA	1,50	0,18	0,18	0,20	56,25
l)	Teflon AF2400	1,74	0,33	0,33	790,00	3900,00
m)	TR-4	1	0.243	0.243	0.4107495	9,82

**FFV calcolato col metodo dei contributi di gruppo [ref.13]

Nei due grafici seguenti, le permeabilità di N2 e CO2 vengono presentate in scala logaritmica in dipendenza dal reciproco del FFV.

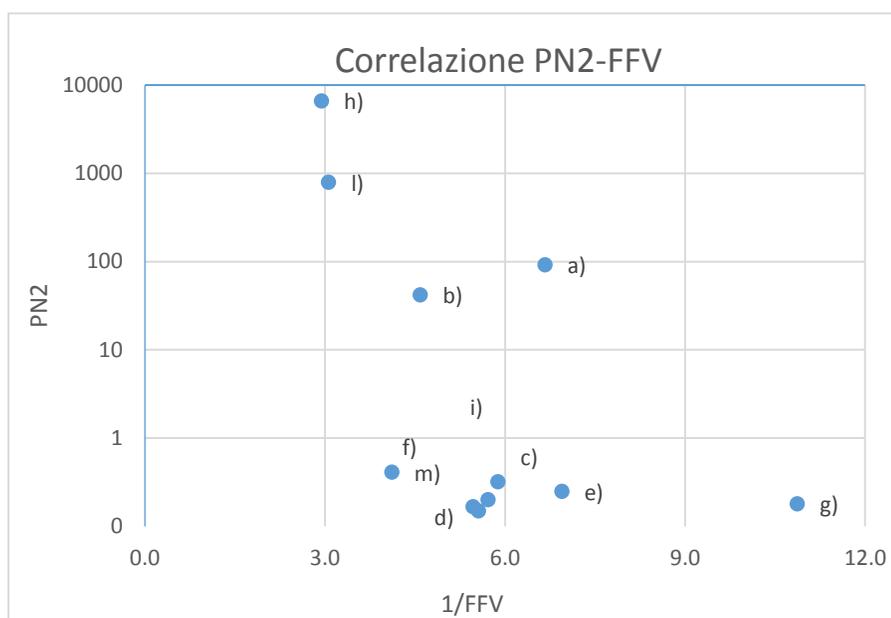


Figura 46.

Qualitativamente i dati confermano la correlazione che esponenzialmente lega le P_i a $1/FFV$

$$(D = A e^{-B/FFV}).$$

Per i polimeri Matrimid, CA-2.45, PSF, PPO, 6FDA-

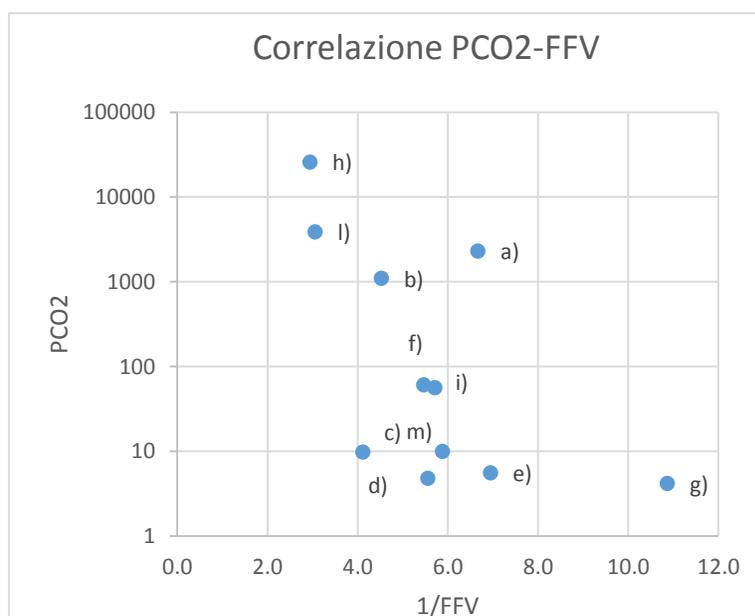


Figura 47.

6FpDA, TR-4 (punti c, d, e, f, i, m) le elevate frazioni di volume libero non forniscono tuttavia dei coefficienti di permeabilità per l'N2 altrettanto elevati, come la correlazione prevedrebbe. Nel grafico adiacente i polimeri che si allontanano dalla nota relazione sono in numero inferiore (c, d, e, m). Si noti come il gas CO2 abbia permeabilità maggiori che l'azoto nei polimeri qui presentati: in generale esse sono di circa un ordine di grandezza maggiori delle PN2, e per i due PIMs (a,b) quasi di due ordini di grandezza.

Gruppo 2: I polimeri sono tutti a microporosità intrinseca, le cui strutture sono mostrate nel capitolo precedente.

Si prende sempre a riferimento il PIM-1 in qualità di capostipite.

Tabella 15.

	polimero	ρ (g/cm ³)	FFV (N ₂)	FFV (CO ₂)	Area BET	PN₂ (Barrer)	PCO₂ (Barrer)
0)	PIM-1	1,09	0,15	0,15	760	92	2300
a)	amine-PIM-1	0,997	0,246	0,241	270	230	1890
b)	thioamide-PIM-1	1,148	0,2604	0,256	263	37	1120
c)	PIM-EA-TB	0,926	0,287	0,312	1028	380	5100
d)	PIM-SBI-TB	0,995	0,281	0,277	745	215	2720
e)	PIM-SBF	1,056	0,298	0,304	803	554	10400
f)	T-PIM1	1,231	0,416	0,421	862	54	1549
g)	KAUST-PI-1	1,039	0,220	0,216	750	107	2389
h)	PIM-TRIP-TB	1,14	0,23	0,251	899	629	9709
i)	AOPIM	0,959	0,37	0,343	531	33	1153

l)	TZPIM	1,33	0,348	0,347	30	100	3000
m)	PIM-PI1	1,15	0,232	0,232	680	47,00	1100
n)	PIM-PI3	1,26	0,226	0,226	471	23,00	520
o)	PIM-PI4	1,26	0,228	0,228	486	16,00	420
p)	PIM-PI7	1,19	0,223	0,223	485	19,00	510
q)	PIM-6FDA-OH	1,22	0,23	0,23	225	0,42	263
r)	PIM-PMDA-OH	1,18	0,2	0,2	190	0,26	198

In corsivo: valori calcolati con il metodo dei contributi di gruppo.

Per N₂ e CO₂, sono riportate le permeabilità in funzione sia di 1/FFV che della superficie dell'area apparente, dato disponibile per ogni polimero del gruppo 2.

Nel grafico (PN₂-1/FFV) in particolare, non è effettivamente riconoscibile l'andamento previsto nella teoria, per l'elevato scattering dei dati. Questo è molto probabilmente dovuto alle incertezze contenute nei valori di FFV calcolati.

Invece è qualitativamente osservabile una buona corrispondenza di tipo esponenziale tra permeabilità e area delle superfici e si osserva come i PIMs l) e f), che più si discostano dalla linearità osservata tra il Log(PN₂) e l'Area BET, sono anche lontani dal trend generale delle (PN₂-1/FFV).

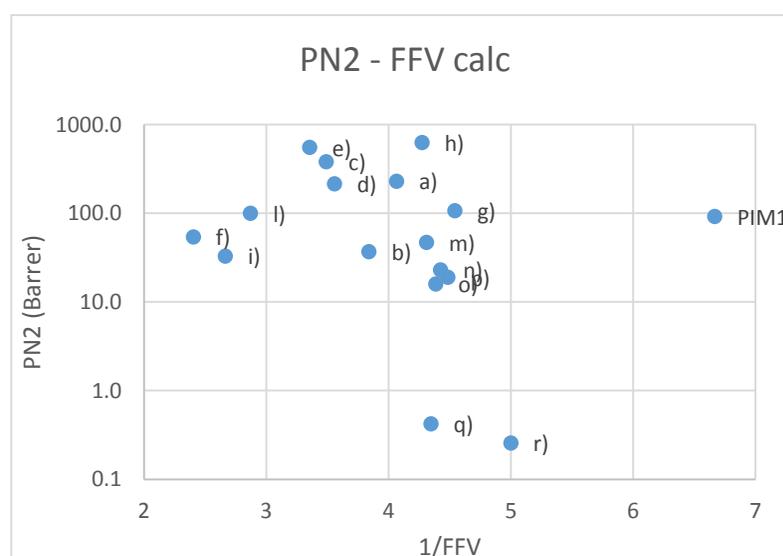


Figura 48.

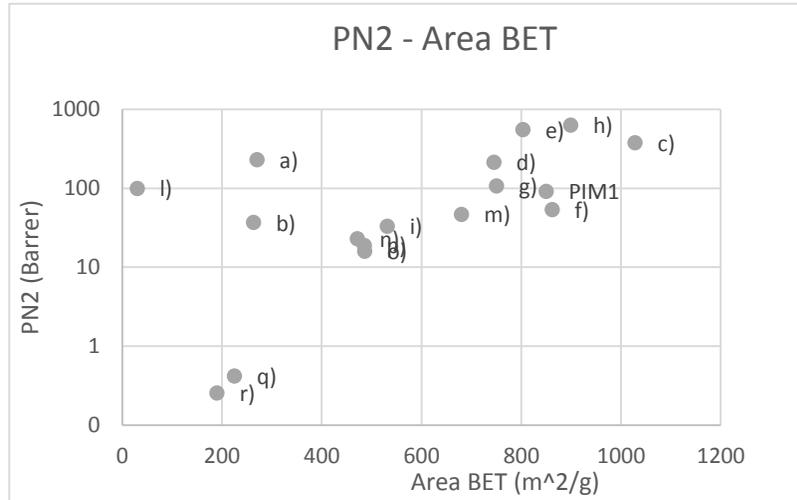


Figura 49.

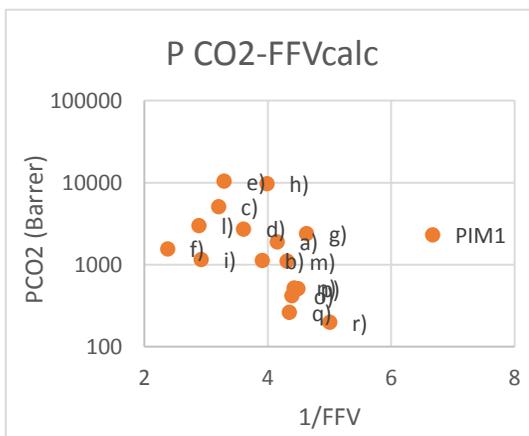


Figura 50.

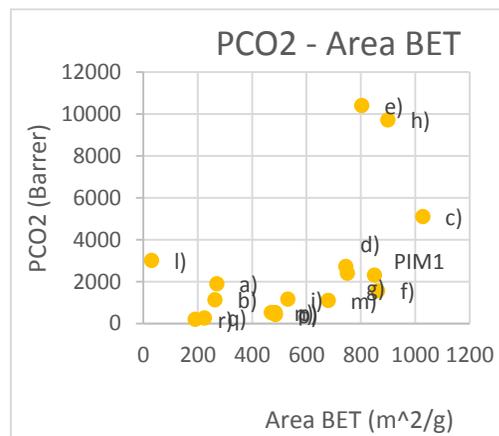


Figura 51.

Le stesse osservazioni valgono anche per la PCO₂: in questo caso oltre alle prevedibili aumentate permeabilità (nessuna sotto ai 100 barrer), rispetto agli andamenti osservati c'è meno scattering.

Il coerente aumento nelle permeabilità di gas diversi con l'area della superficie apparente sottolinea che l'indicazione apportata da questa grandezza materiale è indicativa, anche se in modo non rigoroso, della capacità del polimero di accomodare nei suoi interstizi specie di dimensioni molto contenute: segnala perciò la presenza di volume in eccesso nel materiale. Significativa, in tal senso, è la linearità che sussiste tra le leggi

di potenza delle permeabilità di N₂ e CO₂ negli stessi polimeri, come mostrato nel grafico seguente.

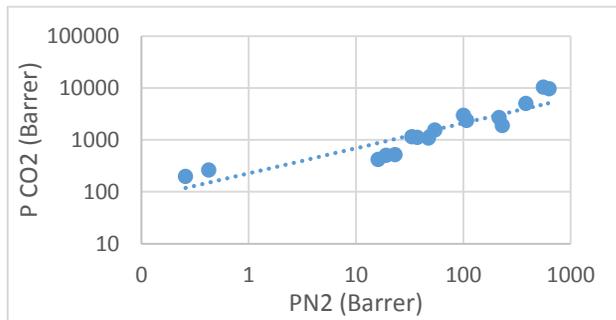


Figura 52.

Complessivamente, il gruppo 2, contenente soli PIMs, vede permeabilità appartenenti a un range più limitato di valori, fatto particolarmente evidente per la CO₂. Ciò sottolinea ancora una volta come la permeabilità di CO₂ sia determinata in maniera consistente dalla solubilità di questo gas nel polimero: tutti i PIMs sono delle “ottime soluzioni” per l’anidride carbonica; in particolare, laddove siano intervenute particolari modificazioni di natura chimica, si sono ottenute interazioni tali che l’effetto risultante è un coefficiente di permeabilità che supera i 10000 Barrer (caso del PIM-SBF e del PIM-TRIP-TB).

In più, il posizionamento del punto identificatore del PIM-1 sulla destra dei grafici che riportano il FFV, è significativo: il capostipite dei PIMs presenta alte permeabilità sia per N₂ che CO₂ (rispettivamente 5000 e 10000 Barrer), nonostante il limitato FFV da valutazioni sperimentali.

Queste considerazioni rimangono in ogni caso relative ai numeri sopra mostrati: non si esclude infatti che le fonti di errore nella fase di ricerca e valutazione delle proprietà possano essere state più di quelle finora riconosciute.

Sezione 2: I diagrammi di Robeson

In questa sezione i due gruppi di polimeri definiti sopra vengono analizzati solo nelle proprietà di trasporto; diagrammando permeabilità e selettività per coppie di gas da separare nell’ambito della cattura della CO₂ per ogni polimero, si osserva la loro varia distribuzione sul diagramma di Robeson.

GRUPPO 1

Tabella 16.

	polimeri	<i>PCO2</i>	<i>PCH4</i>	<i>PN2</i>	<i>PO2</i>	<i>PH2</i>	$\alpha_{CO2/H2}$
a)	PIM1	3496	360	238	786	2332	1,5
b)	PIM-7	1100	62	42	190	860	1,3
c)	Matrimid	10	0,3	0,3	2	18	0,6
d)	CA-2.45	5	0,1	0,1	0,8	12	0,4
e)	PSF	5	0,2	0,2	1,4	14	0,4
f)	PPO	61	4,3	0,2	16	61	1
g)	TB-BisA- PC	4	0,1	0,2	1,4	//	//
h)	PTMSP	25909	13782	6590	14943	8920	2,9
i)	6FDA- 6FpDA	56	1	3	13	//	//
l)	Teflon AF2400	3900	600	790	1600	3300	1,3
m)	TR-4 a 300*C	9	0,1	0,4	2,6	36	0,3

// dati non trovati

Tabella 17.

	$\alpha_{CO2/CH4}$	$\alpha_{CO2/N2}$	$\alpha_{O2/N2}$	$\alpha_{H2/CO2}$	$\alpha_{CO2/H2}$
a)	9,7	14	3,3	0,7	1,5
b)	17	26	4,5	0,8	1,3
c)	36	31	6,6	1,8	0,6
d)	32	32	5,5	2,5	0,4
e)	22	22	5,6	2,5	0,4
f)	14	15	4,1	1	1
g)	32	23	7,8	//	//
h)	1,9	4	2,3	0,3	2,9
i)	41	18	4,4	//	//

l)	6,0	5	2,0	0,8	1,3
m)	111	30	7,1	3,7	0,3

I valori di permeabilità e selettività sono stati diagrammati per le coppie CO₂/CH₄, CO₂/N₂, O₂/N₂ e H₂/CO₂.

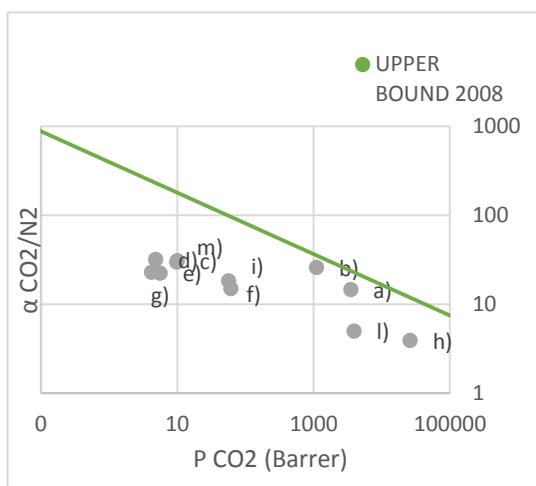


Figura 53.5

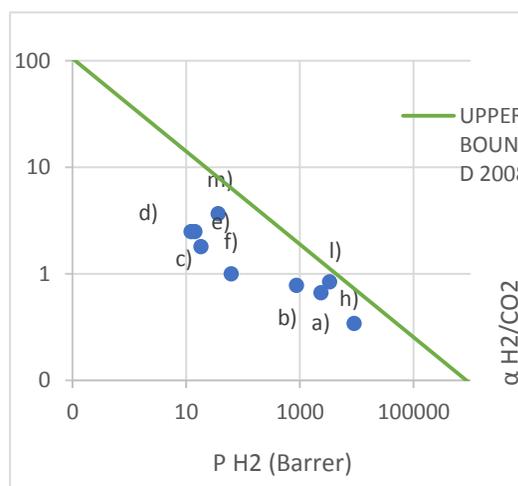


Figura 54.

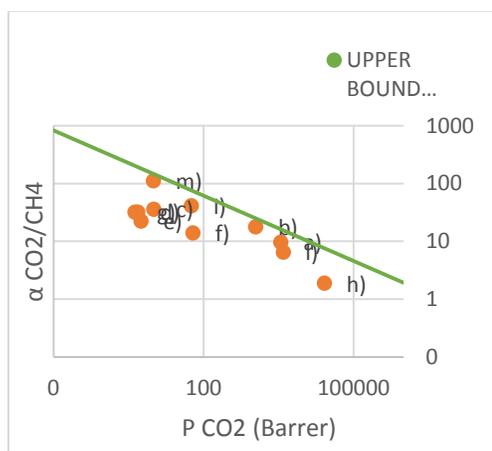


Figura 55.

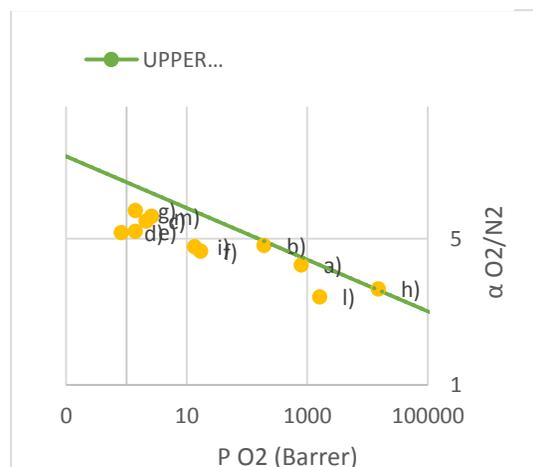


Figura 56.

Con la dovuta conservatività, derivante dalla consapevolezza della presenza di possibili incertezze sulle misure sperimentali, si osserva che il trade-off di cui Robeson parla esiste anche per i valori qui riportati: per ogni coppia, alte selettività vincolano le permeabilità, e viceversa.

$$\alpha_{i,j} = \frac{\beta_{i,j}}{P_i^{\lambda_{i,j}}}$$

Per le coppie CO₂/CH₄ e H₂/CO₂, il punto m) si discosta molto dal limite visivo costituito dal resto dei punti: esso corrisponde al polimero TR a 300°C.

Per la coppia CO₂/CH₄ un buon compromesso tra permeabilità di CO₂ e selettività nei confronti del metano è dato sia dal polimero 6FDA-6FpDA

(i) che dal PIM-7 (b), quest'ultimo si posiziona anche alla minima distanza dall'upper bound del 2008. Si noti anche come questa, fra le quattro separazioni, sia quella in cui la tecnologia a membrane realizza la sua massima selettività (il TR lascia passare circa 100 volte di più la CO₂ che il CH₄ ad esempio).

Nella separazione H₂/CO₂, caratterizzata in generale da elevata difficoltà nell'ottenere la permeazione preponderante di un gas rispetto all'altro (la massima selettività raggiunta è di 3.7), altre due soluzioni valutabili nei casi in cui la specifica è sulle selettività sono i polimeri d) ed e), ovvero i polisolfoni e gli acetati di cellulosa, che però danno permeabilità in CO₂ poco maggiori di 10 barrer.

La separazione CO₂/N₂, d'interesse nella post-combustion, vede nei PIMs dei materiali adatti per i moduli: in particolare il PIM-7 si avvicina ai limiti dell'upper bound. L'acetato di cellulosa, il Matrimid e il polimero TR, sebbene siano molto più selettivi nei confronti della CO₂ che dell'N₂, pagano però con basse permeabilità (di circa due ordini di grandezza inferiori rispetto a quella del PIM-7).

La coppia O₂/N₂ può essere separata con selettività di circa 4 anche dai due PIMs, che quindi nel panorama dei polimeri da separazione di gas si pongono, in questo caso al centro del trade-off, grazie alle permeabilità di 190 e 786 barrer (PIM-1 e PIM-7).

GRUPPO 2

La tabella delle proprietà viene suddivisa: nella prima parte sono mostrate le sole permeabilità dei gas, nella seconda le selettività dei polimeri nei confronti delle coppie di penetranti, precedute dalle relative P_i poste in ascissa.

Tabella 18.

	polimeri	<i>P</i>CO₂ <i>(Barrer)</i>	<i>P</i>CH₄ <i>(Barrer)</i>	<i>P</i>N₂ <i>(Barrer)</i>	<i>P</i>O₂ <i>(Barrer)</i>	<i>P</i>H₂ <i>(Barrer)</i>
a)	amine-PIM-1	18900	303	230	895	3070
b)	thioamide-PI M-1	1120	56	37	140	610
c)	PIM-EA-TB	5100	572	380	1630	7310

d)	PIM-SBI-TB	2720	406	215	657	2110
e)	PIM-SBF	10400	754	554	1950	5240
f)	T-PIM1	1549	50	54	368	2666
g)	KAUST-PI-1	2389	105	107	627	2389
h)	PIM-TRIP-TB	9709	905	629	2718	8039
i)	AOPIM	1153	34	33	147	912
l)	TZPIM	3000	136	100	//	//
m)	PIM-PI1	1100	77	47	150	530
n)	PIM-PI3	520	27	23	85	360
o)	PIM-PI4	420	20	16	64	300
p)	PIM-PI7	510	27	19	77	350
q)	PIM-6FDA-OH	263	0,4	0,4	2	259
r)	PIM-PMDA-OH	198	0,3	0,3	1	190

Tabella 19.

	polimeri	PCO2 (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$	$\alpha_{CO2/N2}$	PO2 (Barrer)	$\alpha_{O2/N2}$	PH2 (Barrer)	$\alpha_{H2/CO2}$
a)	amine-PIM-1	1890	6,3	8.2	895	3.9	3070	1,6
b)	thioamide-PIM-1	1120	20	30	140	3.8	610	0,5
c)	PIM-EA-TB	5100	8,9	13	1630	4,3	7310	1,4
d)	PIM-SBI-TB	2720	6,7	1,9	657	12	2110	0,8
e)	PIM-SBF	10400	14	19	1950	3,5	5240	0,5
f)	T-PIM1	1549	31	29	368	6,8	2666	1,7
g)	KAUST-PI-1	2389	23	22	627	6,0	2389	1,0
h)	PIM-TRIP-TB	9709	11	15	2718	4,3	8039	0,8
i)	AOPIM	1153	34	35	147	4,5	912	0,8
l)	TZPIM	3000	22	30	//	//	//	//
m)	PIM-PI1	1100	14	23	150	3,2	530	0,5
n)	PIM-PI3	520	19	23	85	3,7	360	0,7
o)	PIM-PI4	420	21	26	64	4,0	300	0,7
p)	PIM-PI7	510	19	26	77	4,1	350	0,7

q)	PIM-6FDA-OH	263	29	24	1,9	0,2	259	0,8
r)	PIM-PMDA-OH	198	26	29	1,2	0,2	190	0,9

// dato non trovato

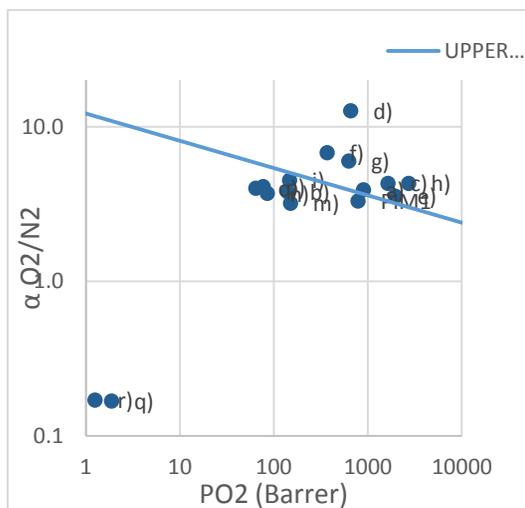


Figura 57.

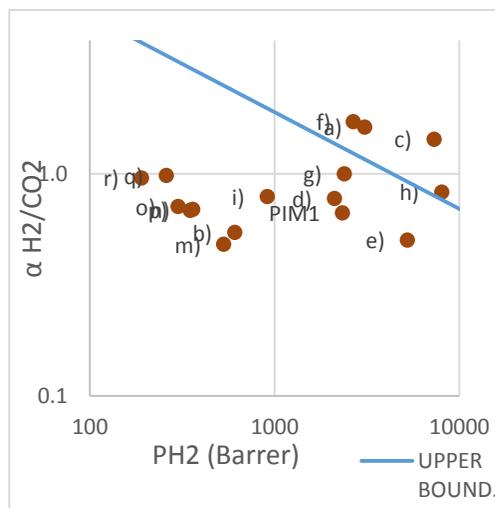


Figura 58.

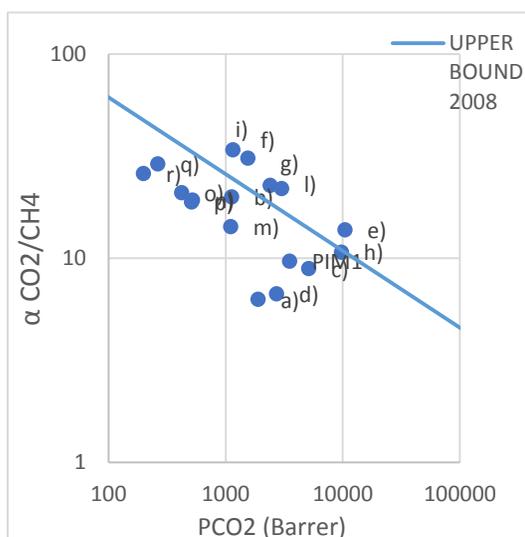


Figura 59.

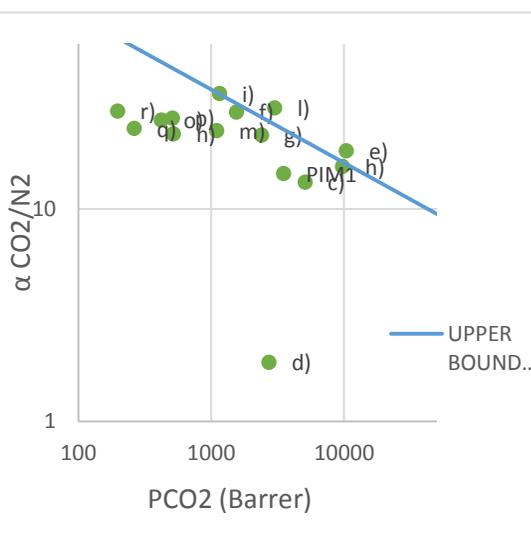


Figura 60.

La prima informazione che emerge in modo rilevante dai quattro Robeson Plot è che anche gli UpperBounds del 2008 per le separazioni di interesse per la cattura della CO2 sono stati superati da parte di alcuni PIMs.

Nella CO2/CH4, l'ottima combinazione di selettività e permeabilità ottenibile con i polimeri g), f), i) e l), nel caso di condizioni operative che non ostacolino tali proprietà di trasporto, è plausibilmente adattabile alle

separazioni in cui si richiede un elevato grado di purificazione della miscela, per la selezione spinta che questi operano. Generalmente, per

questa strategia di Carbone Capture, può essere preferibile optare per l'efficienza nella separazione, e quindi realizzare meno stadi, per ottenere ad esempio le concentrazioni di CO₂ minime in vista dell'immissione del metano nella rete di distribuzione; ciò dipende comunque da valutazioni economiche e impiantistiche del caso e in particolare considerando, per l'esempio fatto, che processare in questo modo elevati volumi di gas richiederebbe membrane di grandi superfici.

Nella O₂/N₂, in cui ben sette PIMs fra i quattordici scelti si portano oltre l'upper bound, non si può non notare la straordinaria combinazione di P_{O_2} e α_{O_2/N_2} per il PIM-SBI-TB (657 Barrer, 12.70). Nello specifico, eccezionale è il valore della selettività, per una separazione generalmente molto difficile a causa delle caratteristiche dimensionali simili dei due gas. Per l'adattamento migliore possibile alle condizioni operative tipiche dell'ossi-combustione, la scelta di un polimero a microporosità intrinseca potrebbe vertere sulle alte selettività, considerando che la purezza minima richiesta di O₂ per questo tipo di combustione si attesta sul 95%. Va in ogni caso osservato, che membrane con selettività pari a 13 possono risultare, in toto, ancora poco convenienti rispetto a tecnologie associate.

Nella CO₂/N₂, solo i polimeri PIM-SBF, AO-PIM e TZ-PIM si trovano oltre l'upper bound del 2008. Tra questi, il PIM-SBF assicurerebbe, quando implementato in moduli a membrana, la maggiore produttività ma con minore selezione dei penetranti. Questo comportamento tuttavia, a fronte di valutazioni impiantistiche e economiche, potrebbe essere preferito per il trattamento delle elevate portate volumetriche di fumi provenienti dalla camera di combustione, contestualmente alla realizzazione di una serie di moduli per raggiungere gli obiettivi di separazione.

Nella H₂/CO₂ infine, si osserva la già accennata difficoltà nella separazione: le selettività non arrivano al valore di 2, per la maggior parte dei PIMs riportati nel diagramma, anzi, esse hanno valori inferiori all'unità, a indicare che la separazione favorita, nelle condizioni di $T \approx 30^\circ\text{C}$ e pressioni nell'intorno dei 2-3 bar a cui i dati fanno riferimento, è quella opposta: CO₂/H₂. Come visto, è possibile migliorare la H₂/CO₂ innalzando la temperatura: le alte temperature delle correnti di gas di sintesi sarebbero a favore della separazione, tuttavia possono verificarsi dei

problemi sulla stabilità chimica e configurazionale dei moduli stessi, osservabili di caso in caso. Per questo motivo, in linea di massima, la separazione di gas con tecnologie a membrane prevede che vengano effettuati dei raffreddamenti sulle correnti di processo, per il raggiungimento delle condizioni operative ottimali.

Capitolo VIII

Separazione di gas con tecnologia a membrane nel caso reale

La permeazione trans membrana di una miscela di gas invece che di una singola specie corrisponde alla realtà del processo di separazione. Per le applicazioni che mirano alla cattura della CO₂, in particolar modo, non è possibile trascurare le interazioni che simultaneamente più penetranti hanno con la membrana stessa. Le separazioni che rientrano in questo caso, tre volte su quattro, vedono l'impiego di moduli per il trattamento di miscele contenenti anidride carbonica.

Gli effetti da essa causata, quali la plasticizzazione, il rigonfiamento della struttura e la soluzione preferenziale di specie presenti in miscela portano, tendenzialmente, all'incremento generalizzato dei flussi di materia degli altri penetranti, derivante in modo più o meno variabile dai possibili miglioramenti delle D_i e/o delle S_i . Ad ogni modo, le condizioni reali mostrano come le separazioni siano sì possibili ma con meno efficienza, a causa delle diminuite selettività.

I Dati riportati in letteratura

I dati di “mixed permeation” presenti in letteratura sono molto pochi, a indicare che solo un numero esiguo di gruppi di ricerca ha a disposizione strumenti adatti e accurati per fare prove che notoriamente comportano molte più difficoltà di quelle con i gas puri.

Tra i pochi dati presenti in letteratura, ricorrenti sono le prove di laboratorio su PIMs che indagano la separazione di CO₂/CH₄: lo scopo è capire come si influenzano tra loro due gas condensabili, per comprendere quali possano essere le migliori condizioni, soprattutto in termini di composizione del feed, per condurre tale separazione. La tabella e i grafici ($\alpha_{i,j}, P_i$) sotto riportati da Swaiden et al.²¹ : le permeabilità per PIM-1 e AO-PIM sono ottenuti da prove con miscele 50:50 di CO₂ e CH₄. Viene comunemente

scelta tale composizione perché essa si avvicina molto a quella della corrente di processo entrante in un'unità di upgrading del biogas.

Tabella 20. Dati di permeabilità e selettività per il PIM-1

pCO_2 (atm)	PCO_2 pure (Barrer)	PCO_2 mixed (Barrer)	PCH_4 pure (Barrer)	PCH_4 mixed (Barrer)	α_{CO_2/CH_4} pure	α_{CO_2/CH_4} mixed
2	5935	5605	353	412	16	13
5	5343	4966	343	489	15	9
7	5099	4854	340	519	14	9
1	5026	4498	333	530	14	8

Tabella 21. Dati di permeabilità e selettività per AO-PIM.

pCO_2 (atm)	PCO_2 pure (Barrer)	PCO_2 mixed (Barrer)	PCH_4 pure (Barrer)	PCH_4 mixed (Barrer)	α_{CO_2/CH_4} pure	α_{CO_2/CH_4} mixed
2	1157	832	33	35	34	23
5	990	815	32	35	30	23
7	939	815	30	36	31	22
10	903	786	28	38	30	20

Le proprietà di trasporto relative alla permeazione di una sola specie penetrante, indisturbata, e relative al caso di miscele in alimentazione sono evidentemente diverse. Il caso “mixed”, per ogni pressione parziale in esame, presenta PCO_2 e α_{CO_2/CH_4} inferiori alle rispettive determinati in condizioni ideali; la PCH_4 tuttavia è migliorata: l'effetto della plasticizzazione da CO_2 del film polimerico favorisce perciò la permeazione del metano.

Di seguito, i grafici mostrano la variazione percentuale nelle permeabilità (figure 60 e 61) e nella selettività (figura 62) in funzione delle pressioni parziali; il diagramma di figura 63 è il Robeson Plot per la separazione CO₂/CH₄.

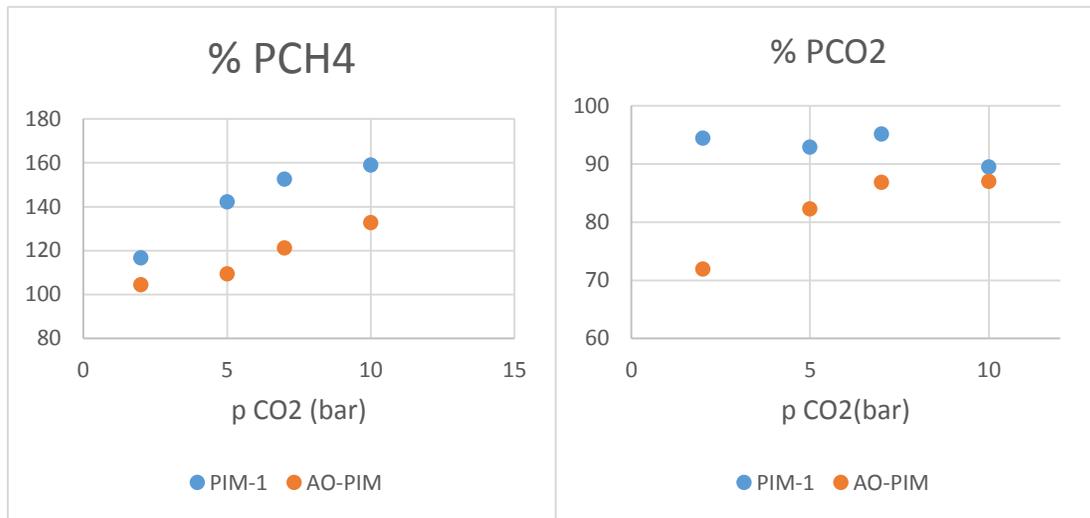


Figura 61.

Figura 62.

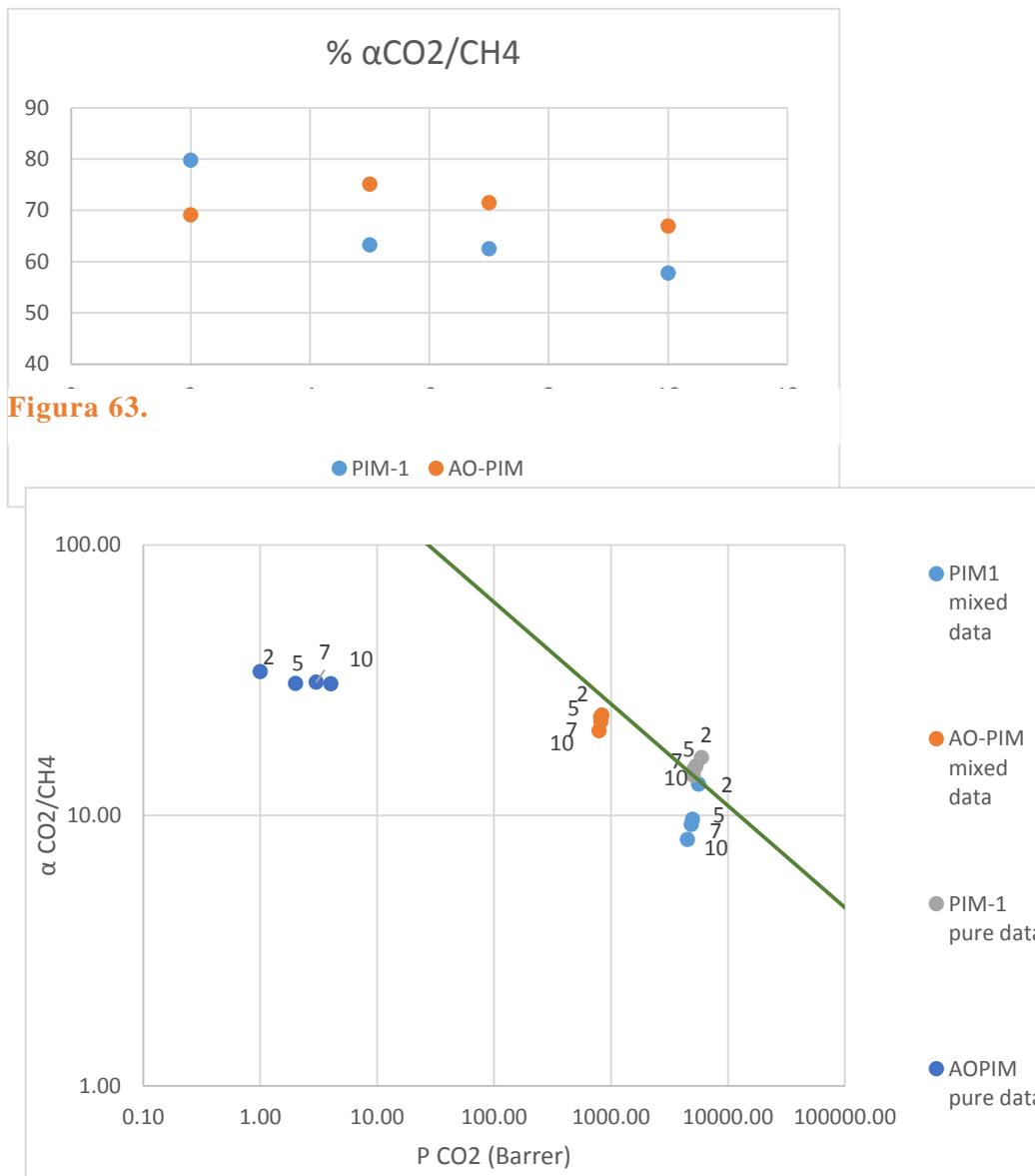


Figura 6. Robeson Plot per la separazione CO2/CH4.

Nel Robeson Plot, si osserva come la crescente pressione parziale (riportata in bar nelle etichette dei dati) allontani i punti identificativi delle due membrane dalla zona di lavoro ideale in alto a destra (alte permeabilità e selettività).

Data la composizione della miscela da processare, la frazione molare dell'anidride carbonica in essa è fissata e l'unico modo per far calare la sua pressione parziale è operare a pressioni totali basse; ciò può voler dire, in alcuni punti del processo, dover depressurizzare le correnti, dissipando la loro energia interna e dovendo richiedere ricompessioni successive delle stesse qualora unità a valle di quella di separazione debbano lavorare a pressioni maggiori.

Il secondo set di dati riportato si riferisce al PTMSP, dal lavoro di Du-Park-Robertson³⁷. Essi descrivono le selettività per le coppie CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ del polimero, sia nel caso ideale (pure permselectivities) che in quello di miscele.

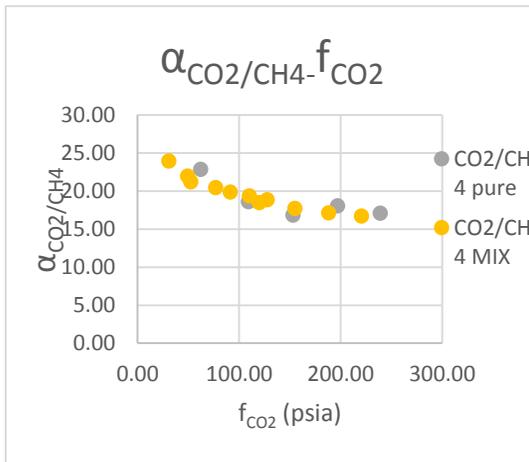


Figura 65.

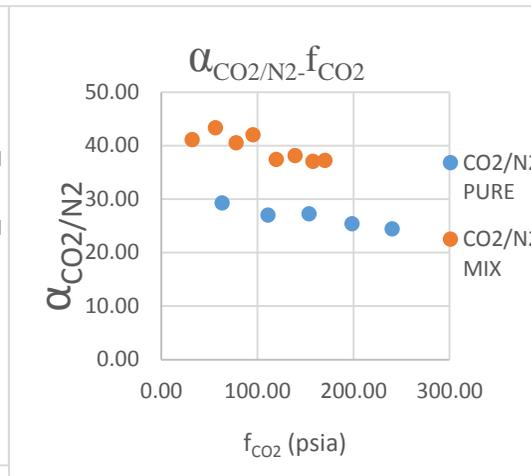


Figura 66.

A differenza dei PIMs, il PTMSP non sembra influenzato dalla composizione varia della miscela: oltretutto è notevole il miglioramento di circa dieci punti delle selettività per la coppia CO₂/N₂ nelle condizioni più vicine alla realtà.

Tali risultati possono derivare sia dall'elevato volume libero che dalla maggiore dimensione media delle cavità dello stesso: più vuoto è disponibile, meno il penetrante si trova a interagire con le porzioni polimeriche, richiamato come è dal gradiente della concentrazione e trovandosi al contempo di fronte ad un percorso di cavità interconnesse abbastanza spazioso da assicurargli un tragitto poco ostacolato.

Nel caso specifico del metano, le dimensioni inferiori rispetto a quelle della CO₂, gli permettono una diffusività maggiore, che avrebbe avuto anche nel caso di permeazione come gas singolo. Il fenomeno dell'aumento delle dimensioni delle cavità con la plasticizzazione ad opera della CO₂ risulta abbastanza ininfluenza sulla diffusività della più piccola molecola di metano.

Nel caso di separazione da N₂, la CO₂ nel PTMSP gioca un ruolo centrale: la plasticizzazione apportata dilata i vuoti già presenti, ma le crescenti concentrazioni di CO₂ nel polimero condizionano in qualche modo il trasporto dell'azoto molecolare, per la non indifferente possibilità di interazione chimica e reazione nel bulk della membrana stessa.

Perciò la CO₂ in soluzione cattura in un certo qual modo l'N₂ in fase di trasporto, evitando che raggiunga il downstream e provocando di conseguenza un calo nella sua permeabilità.

CONSIDERAZIONI FINALI E CONCLUSIONE

Il comportamento materiale dei PIMs e le proprietà di trasporto dei gas attraverso di essi sono stati studiati partendo dalle informazioni presenti nella letteratura della scienza della membrana. Nonostante si tratti di polimeri di recente sintesi e sviluppo, in virtù dell'elevato potenziale per lo sviluppo di membrane per la separazione di gas, il materiale reperibile sull'argomento è molto abbondante, sia in termini di reviews che di articoli di nuova data che toccano gli aspetti più vari; dalle applicazioni particolari, alla preparazione e alla caratterizzazione di derivati e "blends" degli stessi, al raggiungimento di obiettivi di performance in condizioni specifiche, ecc..

Sulla separazione di gas con obiettivo la cattura della CO₂ tuttavia le informazioni sono un po' più circoscritte: questa applicazione è infatti solo una delle tante a cui i PIMs sono stati sottoposti in termini di ricerca e sviluppo.

I dati raccolti hanno comunque permesso di disegnare un quadro che, sebbene generale, è rappresentativo delle proprietà materiali e di trasporto per questa nuova categoria di polimeri vetrosi microporosi: ciò, sempre a partire dalle sole informazioni note e pubbliche sul piano scientifico, coerentemente con il taglio compilativo di questo lavoro di tesi triennale.

In conclusione, l'analisi critica dei dati riportati, permette la contestualizzazione della performance potenziale dei PIMs per future implementazioni, parametrizzandola, in termini solo di produttività realizzabile e efficienza nella separazione delle correnti gassose, con le tipiche performance di polimeri più noti e maggiormente in uso.

Da questa emerge che la classe dei polimeri a microporosità intrinseca, in certe separazioni, rappresenta un'alternativa valida, e quindi ottimizzabile, a polimeri tipo gli acetati di cellulosa (nella O₂/N₂). I limiti che ne scoraggiano l'applicazione sono in parte specifici di questo materiale innovativo, ma per lo più appartengono a tutta la categoria dei polimeri vetrosi: l'aging e il trade-off tra permeabilità e selettività in primis.

Il chiaro miglioramento delle proprietà di trasporto dei PIMs per i gas coinvolti nella Carbon Capture, a fronte di alcune modifiche introdotte nella chimica delle strutture (gruppo 2 analizzato), è un'indicazione incoraggiante: lo sviluppo di questa classe di polimeri da membrana dovrebbe continuare a seguire questa via già aperta, prendendo esempio da tentativi che hanno avuto successo precedentemente. A favore dei PIMs, è

inoltre la facilità con cui film di tali polimeri possono essere formati a diversi livelli di scale up.

In conclusione, questa qualità, insieme a molte altre viste nel corso della trattazione, prima di tutte la grande affinità per la CO₂, hanno reso i polimeri a microporosità intrinseca estremamente attrattivi per separazioni finalizzate alla Cattura della CO₂.

Tuttavia la rilevanza del problema del cambiamento climatico, impone una necessità immediata di soluzioni pratiche, motivo per cui, oltre alle performance, non possono essere tralasciati aspetti tecnici e operativi: per i PIMs, al pari di altri polimeri da membrana, questi non vengono ancora testati né ottimizzati, poiché tali materiali nelle separazioni non risultano ancora “rivali eccellenti” delle tecnologie in uso.

RIFERIMENTI

¹Fick A., On liquid diffusion, *Journal of Membrane Science*, 100 , 33-38 (1995)

² Sanders D, Smith Z., Guo R. et al., Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review, *Polymer* , 54, pp. 4729-4761 (2013)

³ Wang J., Russell A., Yang D., Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture, *RSC Adv.*, 3, pp. 22739–22773 (2013)

⁴Zeebe R., Ridgwell A., Zachos J. et al., Anthropogenic carbon release rate unprecedented during the past 66 million years, *Nature Geoscience*, 9, pp.325-329 (2016)

⁵Biello D., CO2 Levels for February Eclipsed Prehistoric Highs, *Scientific American*, March 2016

⁶ <http://climate.nasa.gov/>

⁷Matter J., Stute M., Snæbjörnsdóttir S. et al., Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions, *Science*, Vol. 352, pp. 1312-1314 (2016)

⁸ Wall T., Liu Y., Spero C., et al., An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development *Chem. Eng. Res. Des.*, 87, pp. 1003–1016 (2009)

⁹ Adewole J.K., Ahmad A.L., Ismaila S. et al., Current challenges in membrane separation of CO2 from natural gas: A review, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, pp. 46–65 (2013)

¹⁰Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman B. D. and Pinnau I., Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers, *Membranes for Gas and Vapor Separation*, chap. 1

-
- ¹¹ Frisch H. L., The time Lag in diffusion (1957)
- ¹² Robeson L.M., Freeman B.D., Paul D.R. et al., An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis, *Journal of Membrane Science*, 341, pp. 178–185 (2009)
- ¹³ Park J.Y., Paul D.R., Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, *Journal of Membrane Science*, 125, pp. 23–39 (1997)
- ¹⁴ McKeown N. B. and Budd P. M, Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based Materials, *Macromolecules*, 43, pp. 5163–5176 (2010)
- ¹⁵ Harms S., Rätzke K., Faupel F. et al., Aging and Free Volume in a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1), *The Journal of Adhesion*, pp.608–619 (2012)
- ¹⁶ Ghanem B., McKeown N. B. et al., Polymers of Intrinsic Microporosity Derived from Bis(phenazyl) Monomers, *Macromolecules*, 41, pp.1640-1646 (2008)
- ¹⁷ Budd P. M., Ghanem B., Makhseed S. et al., Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution processable, organic nanoporous materials, *Chem. Commun.*, pp. 230–231 (2004)
- ¹⁸ Budd P. M., McKeown N. B., Ghanem, B. et al., Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1, *Membr. Sci.*, 325, pp. 851-860 (2008)
- ¹⁹ Staiger C., Pas S., Hill A. et al., Gas Separation, Free Volume Distribution, and Physical Aging of a Highly Microporous Spirobisindane Polymer, *Chem. Mater.*, 20, 2606–2608 (2008)

-
- ²⁰Bezzu, Carta, A spirofluorene-based polymer of intrinsic microporosity with improved performance for gas separation, *Adv. Mater.*, 24, pp.5930-5933 (2012)
- ²¹ Swaidan R., Ghanem B., Litwiller E. et al., Physical Aging, Plasticization and Their Effects on Gas Permeation in “Rigid” Polymers of Intrinsic Microporosity, *Macromolecules*, 48, pp. 6553–6561 (2015)
- ²² Ma X., Swaidan R., Belmabkhout Y. et al., Synthesis and Gas Transport Properties of Hydroxyl-Functionalized Polyimides with Intrinsic Microporosity, *Macromolecules*, 45, pp. 3841–3849 (2012)
- ²³ Li P., Chung T.S., Paul D.R., Temperature dependence of gas sorption and permeation in PIM-1, *Journal of Membrane Science*, 450, pp. 380–388 (2014)
- ²⁴ Thomas S., Pinnau I., Du N. et al., Pure- and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1), *Journal of Membrane Science*, 333, pp. 125–131, (2009)
- ²⁵ Rowe B., Robeson L., Freeman B.D. et al., Influence of temperature on the upper bound: Theoretical considerations and comparison with experimental results, *Journal of Membrane Science*, 360, pp. 58–69 (2010)
- ²⁶ Jue M., McKay C., McCool B. et al , Effect of Nonsolvent Treatments on the Microstructure of PIM-1, *Macromolecules*, 48, 5780–5790 (2015)
- ²⁷ Zhang L., Fang W. and Jiang J., Effects of Residual Solvent on Membrane Structure and Gas Permeation in a Polymer of Intrinsic Microporosity: Insight from Atomistic Simulation, *J. Phys. Chem. C*, 115, pp. 11233–11239 (2011)

²⁸ Lau C., Nguyen P., Hill M. et al., Ending Aging in Super Glassy Polymer Membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 1 – 6

²⁹ Budd P., McKeown N. B., Fritsch D., Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): High Free Volume Polymers for Membrane Applications, *Macromol Symp.*, 245–246, 403–405 (2005)

³⁰ Mason C., Maynard-Atem L., Heard K. et al., Enhancement of CO₂ Affinity in a Polymer of Intrinsic Microporosity by Amine Modification, *Macromolecules*, 47, pp. 1021–1029 (2014)

³¹ Mason C., Maynard-Atem L., Al-Harbi N. et al., Polymer of Intrinsic Microporosity Incorporating Thioamide Functionality: Preparation and Gas Transport Properties, *Macromolecules*, 44, pp. 6471–6479 (2011)

³² Carta M., Croad M., Malpass-Evans R. et al., Triptycene Induced Enhancement of Membrane Gas Selectivity for Microporous Träger's Base Polymers, *Adv. Mater.*, 26, 3526–3531 (2014)

³³ Bezzu G., Carta M., Tonkins A. et al., A Spirobifluorene-Based Polymer of Intrinsic Microporosity with Improved Performance for Gas Separation, *Adv. Mater.*, 24, pp. 5930–5933 (2012)

³⁴ Ghanem B., Swaidan E., Ma X. et al., Energy-Efficient Hydrogen Separation by AB-Type Ladder-Polymer Molecular Sieves, *Adv. Mater.*, 26, pp. 6696–6700 (2014)

³⁵ Swaidan R. J., Ghanem B., Swaidan R. et al., Pure and mixed gas propylene/propane permeation properties of spiro- and triptycene-based microporous polyimides, *Journal of Membrane Science*, 492, 116–122 (2015)

³⁶ Swaidan R., Ghanem B. and Pinnau I., Fine-Tuned Intrinsically Ultramicroporous Polymers Redefine the Permeability/Selectivity Upper

Bounds of Membrane-Based Air and Hydrogen Separations, *ACS Macro Lett.*, 4, pp. 947–951 (2015)

³⁷ Du N., Park H., Robertson G. et al., Polymer nanosieve membranes for CO₂-capture applications, *Nature Materials J*, vol.10, May 2011

BIBLIOGRAFIA: altri articoli consultati

- Scholes A., Stevens G., Kentish S., Membrane gas separation applications in natural gas processing, *Fuel*, 96, pp. 15–28 (2012)
- Lin H., Freeman B. D., Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures, *Journal of Molecular Structure*, 739, pp. 57–74 (2005)
- Powell C., Quiao G., Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *Journal of Membrane Science*, 279, pp. 1–49 (2006)