

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MATERIALI
DICAM*

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE in INGEGNERIA CHIMICA E DI PROCESSO LM 22

TESI DI LAUREA

in

Termodinamica per l'Ingegneria Chimica M

**Determinazione delle performance di membrane composite per la
purificazione di gas**

Candidato
GIULIO RISALITI

Relatore:
Chiar.mo Prof. MARIA GRAZIA DE ANGELIS

Anno Accademico 2020/2021

Sessione III

INDICE

1. Introduzione

1.1. Motivazioni

1.2. Generalità sulle membrane e loro applicazione nell'industria

1.3. Materiali per le membrane

1.3.1. Polisulfone

1.3.2. Metal organic frameworks MOFs

2. Effetti delle proprietà del gas e del polimero sui parametri di trasporto di materia

2.1. Definizione dei principali parametri

2.2. Effetto del gas sulla diffusività e solubilità

2.3. Effetto della membrana sulle proprietà di trasporto

2.4. Effetto della temperatura

3. Analisi dei dati di letteratura

3.1. Prove di permeazione per membrane in polisulfone

3.2. Altre prove di caratterizzazione dei parametri di trasporto per membrane in polisulfone

3.3. Membrana a matrice mista

4. Materiali e metodi

4.1. Materiali usati

4.2. Metodi di preparazione delle membrane

4.2.1. Metodi di preparazione delle soluzioni

4.2.2. Trattamento termico

4.3. Metodi di caratterizzazione dei campioni

4.3.1. Microscopia elettronica a scansione (SEM)

4.3.2. Misure di permeazione gas

5. Risultati e discussione

5.1. Preparazione delle membrane

5.2. Caratterizzazione delle membrane

5.2.1. Microscopia elettronica a scansione

5.2.2. Prove di permeazione per membrane in polisulfone

5.2.3. Prove di permeazione per membrane a matrice mista

5.3. Analisi dei dati ottenuti e confronto

5.3.1. Variazione del coefficiente di permeabilità e suoi contributi relativi

5.3.2. Variazione della selettività ideale

6. Conclusioni

7. Bibliografia

1. Introduzione

1.1 Motivazioni

Il lavoro di tesi sperimentale descritto in questo elaborato ha come scopo lo studio e la ricerca di nuovi materiali utili per la separazione di miscele gassose attraverso l'utilizzo delle membrane. I materiali utilizzati per la sintesi delle membrane sono stati scelti, come viene descritto in maniera più puntale nel corso del testo, in base alle loro proprietà. La matrice polimerica è rappresentata dal polisulfone (PSf), polimero già ampiamente utilizzato nelle tecnologie a membrana, mentre il materiale disperso è costituito da *Zeolitic Imidazolate Framework-8* (ZIF-8), che costituisce, insieme agli altri MOF, un possibile orizzonte futuro per lo sviluppo di nuovi materiali per la produzione di membrane adatte al suddetto scopo. Come molti altri lavori che contribuiscono ad arricchire la letteratura scientifica, le motivazioni che spingono la ricerca di nuovi materiali sono da ricercare nelle miglione che questi possono portare, partendo dalla sostituzione di processi tradizionali con soluzioni più ecologiche e meno impattanti sull'ambiente, meno costose e di più facile utilizzo. In ogni caso, considerando le tecniche e i metodi qui descritti, questo lavoro può rappresentare solo lo stadio iniziale di una ricerca più approfondita e, qualora venga evidenziato che questo non possa portare alcuni frutti, resta comunque la dimostrazione che ulteriori analisi condotte su membrane a matrice mista così composte non si renderebbero necessarie.

1.2 Generalità sulle membrane e loro applicazione nell'industria

Ormai, a circa 40 anni dalla loro prima applicazione industriale, le membrane costituiscono una nuova importante frontiera nello sviluppo industriale. Dagli anni Ottanta ad oggi, la separazione di gas tramite membrane ha trovato numerose

applicazioni, alcune già ampiamente utilizzate come la separazione di azoto dall'aria e la rimozione di CO₂ dal gas naturale e altre in via di sviluppo o più di nicchia. Tutte le membrane utilizzate commercialmente oggi sono in materiale polimerico e separano miscele di gas attraverso il meccanismo di soluzione-diffusione. I processi a membrana rappresentano, o hanno la potenzialità di rappresentare, un'alternativa sostenibile e modulare ai più tradizionali processi di separazione che spesso risultano essere altamente energivori, inquinanti e molto costosi. Si stima infatti, che per molte applicazioni di separazione di gas, il mercato possa tollerare alti costi per i materiali costituenti le membrane, molte applicazioni già esistenti sopportano un costo di 50 \$/m² [1]. Le potenzialità sono molteplici e le applicazioni altrettante; a quelle già attualmente in uso, come quelle sopra citate o come la separazione dell'idrogeno dagli idrocarburi leggeri nelle raffinerie e la separazione N₂/Ar negli impianti di produzione dell'ammoniaca, se ne aggiungono altre emergenti, come la separazione CH₄/H₂, importante nella futura transizione energetica oppure la separazione dell'ossigeno dall'aria o ancora la cattura di anidride carbonica dalle più disparate miscele. Oltre a queste possibilità se ne aggiungono altre, un po' più ambiziose e sicuramente non applicabili nel breve termine, di separazione dei vapori con il fine di rimpiazzare le distillazioni.

1.3 Materiali per le membrane

1.3.1 Polisulfone

La stragrande maggioranza delle membrane attualmente prodotte per scopi commerciali è costituita essenzialmente da pochi materiali polimerici come l'acetato di cellulosa, il polisulfone e le poliimmidi. Infatti, anche se sono state fatte numerose ricerche per l'utilizzo di nuovi materiali, sono molto pochi i polimeri attualmente utilizzati nell'industria. Per far sì che un materiale possa essere utilizzato efficacemente in ambito industriale deve avere delle caratteristiche essenziali. È proprio per questo motivo che è stato scelto il polisulfone come matrice per la

preparazione di membrane in questo lavoro. Il PSf, oltre alle sue proprietà di separazione di materia, è un polimero che si presta particolarmente bene ad essere fabbricato su scala industriale, è possibile produrlo come membrana sottile e lo si può impacchettare a formare moduli con una grande area. Infatti, i processi industriali odierni richiedono aree comprese tra i 1000 e i 500000 m² [1] e per minimizzare la quantità di polimero è necessario avere membrane con uno strato selettivo dell'ordine di pochi micrometri. Se un materiale non può essere processato facilmente e con alta riproducibilità per raggiungere le condizioni sopra citate, sarà difficile che possa venir utilizzato nell'industria.

Con PSf si indica il poli(bisfenol-A sulfone) (Fig.1.3.1.1), facente parte della famiglia dei polisolfoni. È un polimero termoplastico con un'alta temperatura di transizione vetrosa, $T_g = 186^\circ C$, una bassa frazione di volume libero, $FFV = 0.156$, con buone proprietà meccaniche ed elevata stabilità chimica [2].

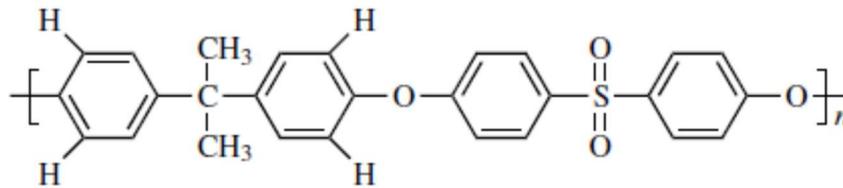


Fig. 1.3.1.1.: PSf, poli(bisfenol-A sulfone)

1.3.2 *Metal organic frameworks* MOFs

Circa 20 anni fa sono iniziati i primi studi sulle membrane a matrice mista e circa 10 anni fa è stata prodotta la prima MMM per la separazione olefine/paraffine [1]. Questa prima generazione di MMM consiste nella dispersione in una matrice polimerica, rappresentante la fase continua, di cristalli inorganici di zeolite, la fase dispersa. Il guadagno ottenuto, nel formare membrane in questo modo, è attribuibile a due aspetti principali, il primo è l'aumento di prestazione in termini di separazione di gas che la membrana ha ottenuto mentre, al contempo si mantiene la processabilità di un polimero, il secondo. I problemi principali, quali l'incompatibilità tra le particelle

inorganiche e il polimero, che non permettevano un'adeguata dispersione e creavano vuoti all'interno del materiale e la difficoltà di produrre particelle di zeolite molto piccole ($< 100\text{nm}$), ha fatto sì che questi materiali non trovassero sufficienti campi di applicazione. Le ricerche degli ultimi anni hanno però permesso di revitalizzare questo campo introducendo la seconda generazione di membrane a matrice mista basata sui MOFs, *metal organic frameworks*. I MOFs sono materiali cristallini, con un'elevata porosità, un'area superficiale molto grande, costituiti da uno ione metallico inorganico connesso attraverso linkers organici. La struttura e dimensione dei pori può essere sistematicamente messa a punto per la funzione che deve andare a ricoprire. Con questi materiali è possibile quindi, grazie alla loro parte organica, avere una dispersione molto più stabile ed omogenea nella fase polimerica e cambiando lo ione metallico e le catene organiche si può raggiungere la dimensione richiesta ($< 100\text{ nm}$) per la fabbricazione delle MMM. Sono stati prodotti migliaia di MOF diversi, questi possono essere utilizzati anche come composti puri per la costituzione di membrane, questo perché hanno notevoli proprietà di separazione, cioè un'elevata permeabilità mantenendo una buona selettività, un esempio può essere lo ZIF-8 per la separazione di propilene/propano. Gli aspetti negativi di questo tipo di membrane sono soprattutto la loro fragilità meccanica e il costo molto più elevato rispetto ad un polimero con un riempitivo disperso. Il *metal organic framework* utilizzato in questo lavoro è proprio lo ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{2-metilimidazolato})_2$) (Fig. 1.3.2.1), acronimo di *Zeolitic imidazolate frameworks-8*, facente parte della famiglia degli ZIF. Questi sono costruiti a partire dall'azione del legante anionico imidazolo (o un suo derivato) e un metallo di transizione con coordinamento tetraedrico, l'atomo di zinco. L'apertura dei pori è 3.4 \AA e il loro diametro vale 11.6 \AA . Questi valori indicano che lo ZIF-8 è sì un materiale poroso, ma con minori aperture e di minor dimensione rispetto ad altri MOF, quindi l'accesso nella sua struttura è limitato a molecole di piccole dimensioni. Queste sue caratteristiche lo rendono appetibile per svolgere la funzione di setacciamento dei gas permeanti nella membrana e, un recente studio ^[3], ha dimostrato anche che la sua struttura è flessibile, il che lo rende ancora più attraente nel panorama delle separazioni a membrana.

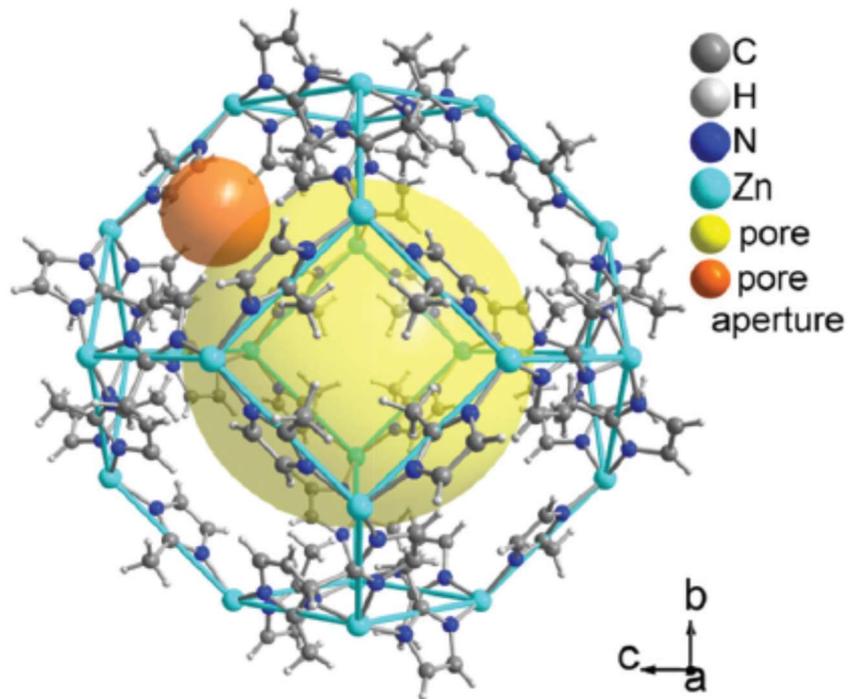


Fig. 1.3.2.1: Struttura tridimensionale dello ZIF-8.

2. Effetti delle proprietà del gas e del polimero sui parametri di trasporto di materia

2.1 Definizione dei principali parametri

Il trasporto di materia attraverso membrane è suddivisibile in due macrocategorie. Per membrane porose viene utilizzato il modello *poreflow* mentre, per quelle non porose, o dense, come nel caso in esame, viene utilizzato il modello soluzione-diffusione (*solution-diffusion model*). In quest' ultimo caso viene schematizzato il processo di trasporto di materia in due stadi. Inizialmente il permeante dissolve nella membrana, quindi, diffonde attraverso questa perché sottoposto a un gradiente di potenziale chimico. La separazione tra diversi gas penetranti viene raggiunta grazie alla loro

diversa capacità di dissolversi nella matrice polimerica e alla loro diversa velocità di diffusione ^[4].

In base alla legge di Fick che regola il flusso di materia diffusivo, l'unico presente in quanto il termine convettivo è trascurabile a causa dell'elevata diluizione del gas nella membrana, allo stato stazionario si ha la seguente relazione per il flusso di gas per unità di superficie J ^[2]:

$$J = \frac{C_2 - C_1}{l} D \quad (2.1.1)$$

Dove con l si è indicato lo spessore della membrana e D è il coefficiente di diffusione medio.

In seguito alle osservazioni sperimentali condotte da von Wroblewski ^[2], allo stato stazionario, si definisce la permeabilità P come il flusso di gas per unità di superficie, diviso per il gradiente di pressione parziale tra monte e valle della membrana (coincidente con la differenza di pressione totale Δp per un gas puro):

$$J = P \frac{\Delta p}{l} \quad (2.1.2)$$

Utilizzando le equazioni (2.1.1) e (2.1.2) la permeabilità può essere quindi espressa come:

$$P = \frac{Jl}{\Delta p} = \frac{C_2 - C_1}{p_2 - p_1} D \quad (2.1.3)$$

Se la pressione e la concentrazione di valle sono trascurabili rispetto a quella di monte, ricordando che il coefficiente di solubilità di un gas in un polimero all'equilibrio vale:

$$S = \frac{C}{p} \quad (2.1.4)$$

Si può riscrivere la permeabilità nella forma

$$P = DS \quad (2.1.5)$$

Si nota quindi che il coefficiente di permeabilità è funzione di due fattori: uno cinetico, la diffusività del sistema gas-polimero, l'altro termodinamico, la solubilità, che rappresenta la quantità di gas assorbito nel polimero.

Una caratteristica chiave dei processi di separazione a membrana è la selettività. Viene definita selettività ideale per i generici composti A e B:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} = \alpha_{AB}^D \alpha_{AB}^S \quad (2.1.6)$$

La selettività ideale può essere valutata come prodotto di due contributi, la selettività per diffusione e quella per solubilità. Per convenzione viene valutata con al numeratore la permeabilità del componente più permeabile.

Attraverso la definizione di selettività ideale si possono fare importanti considerazioni. Questa, infatti mostra l'attitudine o meno di due o più gas permeanti di essere separati tramite membrana polimerica. A scapito di molti sforzi e di molti test sperimentali però, si è visto che non è praticamente possibile sintetizzare un polimero che abbia un'elevata permeabilità rispetto a un gas penetrante e, al contempo, riesca a far aumentare la sua selettività rispetto ad altri gas. Infatti, modificando il materiale della membrana con la speranza di aumentarne la permeabilità per un determinato gas, l'effetto, che le modifiche apportano al trasporto di materia attraverso il polimero, si ripete anche per gli altri gas. Questo compromesso tra la selettività e la permeabilità è stato descritto ampiamente da Robeson ^[5,6], il quale, mostra, attraverso grafici bilogaritmici (Fig. 2.1.1), il comportamento secondo il quale polimeri più permeabili tendono ad essere meno selettivi e viceversa. In questi grafici si sfruttano dati sperimentali per tracciare rette cosiddette *upper bound*, le quali rappresentano il limite superiore delle prestazioni di separazione per una coppia di gas. Con il continuo sviluppo di nuovi materiali la quantità di dati per la valutazione delle *upper bound* per diverse coppie di gas è aumentata e diversi lavori ^[7,8] mostrano rette più aggiornate (Fig. 2.1.2).

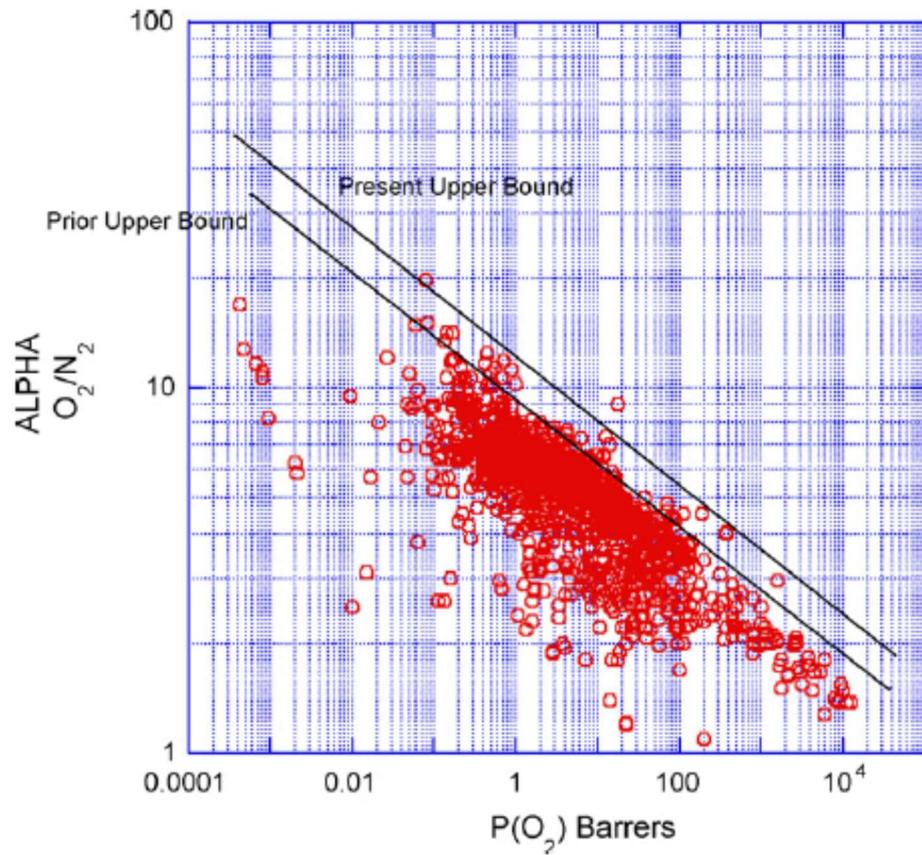


Fig. 2.1.1: Upper bound per sistema O_2/N_2

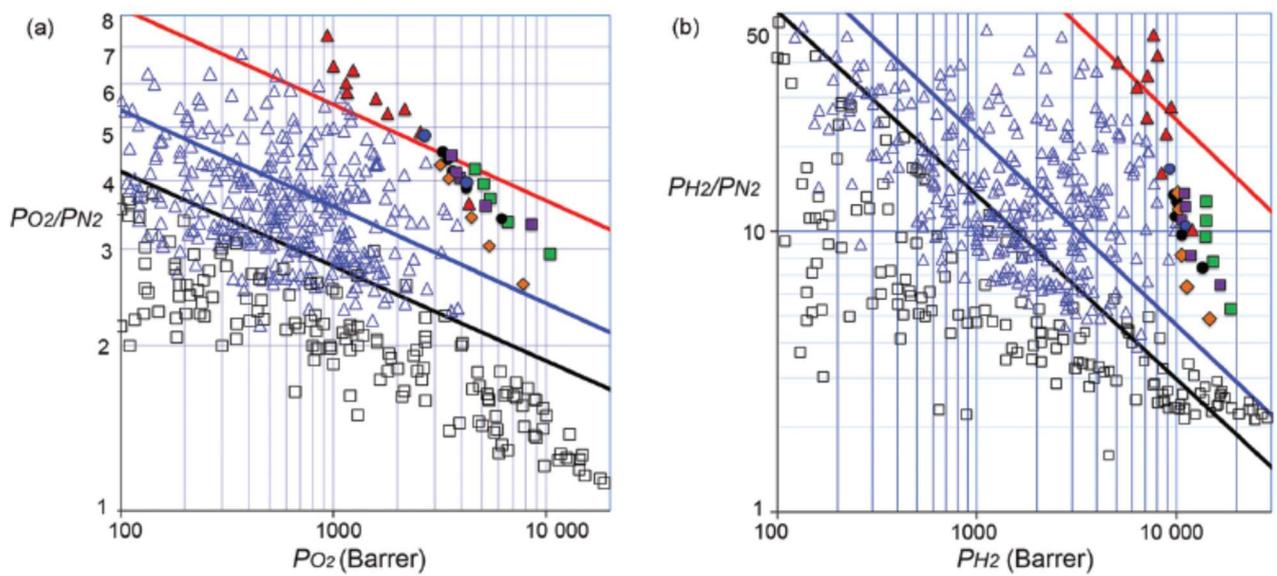


Fig. 2.1.2: Diverse upper bound per sistema O_2/N_2 e H_2/N_2 . Le upper bound sono rappresentate in nero (1991), in blu (2008) e in rosso (2015)

2.2 Effetto del gas sulla solubilità e diffusività

Come precedentemente detto, il coefficiente di diffusività è un parametro cinetico. Questo rappresenta quindi la mobilità che ha il gas all'interno del polimero e, in generale, D sarà tanto più elevato quanto più piccola sarà la molecola di gas penetrante. Diventa importante andare a stimare la dimensione del penetrante per riuscire a fare previsioni sulla sua diffusività in un dato polimero. In letteratura si fa molto spesso riferimento al diametro cinetico d_k o al diametro di collisione di Lennard-Jones d_{LJ} . Sono entrambe stime della dimensione del gas penetrante e, per i gas in esame in questo elaborato e per quanto concerne il diametro cinetico, si ha un buon accordo con misure quanto meccaniche (QM) come dimostrato da *Mehio et al.* [9]. Molto spesso i coefficienti di diffusività vengono correlati con il diametro cinetico o con il suo quadrato in un grafico semilogaritmico, come mostrato in Fig. 2.2.1.

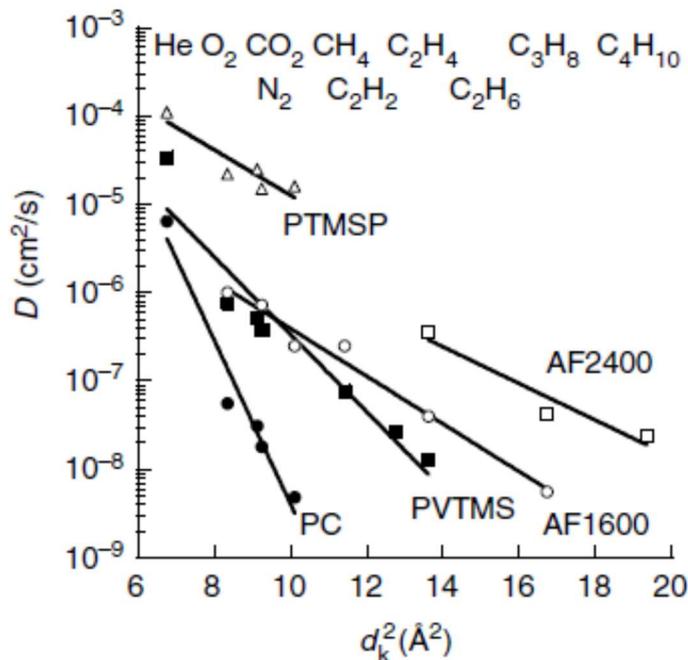


Fig. 2.2.1: Dipendenza del coefficiente di diffusione rispetto al quadrato del diametro cinetico di diversi gas penetranti e in diversi materiali polimerici [2]

Parlando invece della solubilità dei gas all'interno dei polimeri, questa è strettamente legata alla loro condensabilità. L'equazione che permette di stimare il coefficiente di solubilità di un gas ha forma di tipo van't Hoff ed è la seguente:

$$S = S_0 e^{-\Delta H_s / RT} \quad (2.2.1)$$

~ 12 ~

Dove con S_0 viene indicato il fattore pre-esponenziale, con ΔH_s l'entalpia di assorbimento, con R la costante universale dei gas e con T la temperatura assoluta. Infine, il termine che rappresenta l'entalpia di assorbimento può essere scomposto come somma di due fattori:

$$\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m \quad (2.2.2)$$

Dove con ΔH_c viene indicata l'entalpia di condensazione e con ΔH_m l'entalpia di miscelazione.

Molto frequentemente, per piccoli intervalli di temperatura, i coefficienti di solubilità dei gas sono ben descritti da una relazione lineare tra il logaritmo di S e una conveniente misura della condensabilità come la temperatura critica, T_c , la temperatura di ebollizione normale, T_b , o il parametro di Lennard-Jones, ϵ/k (Fig. 2.2.2).

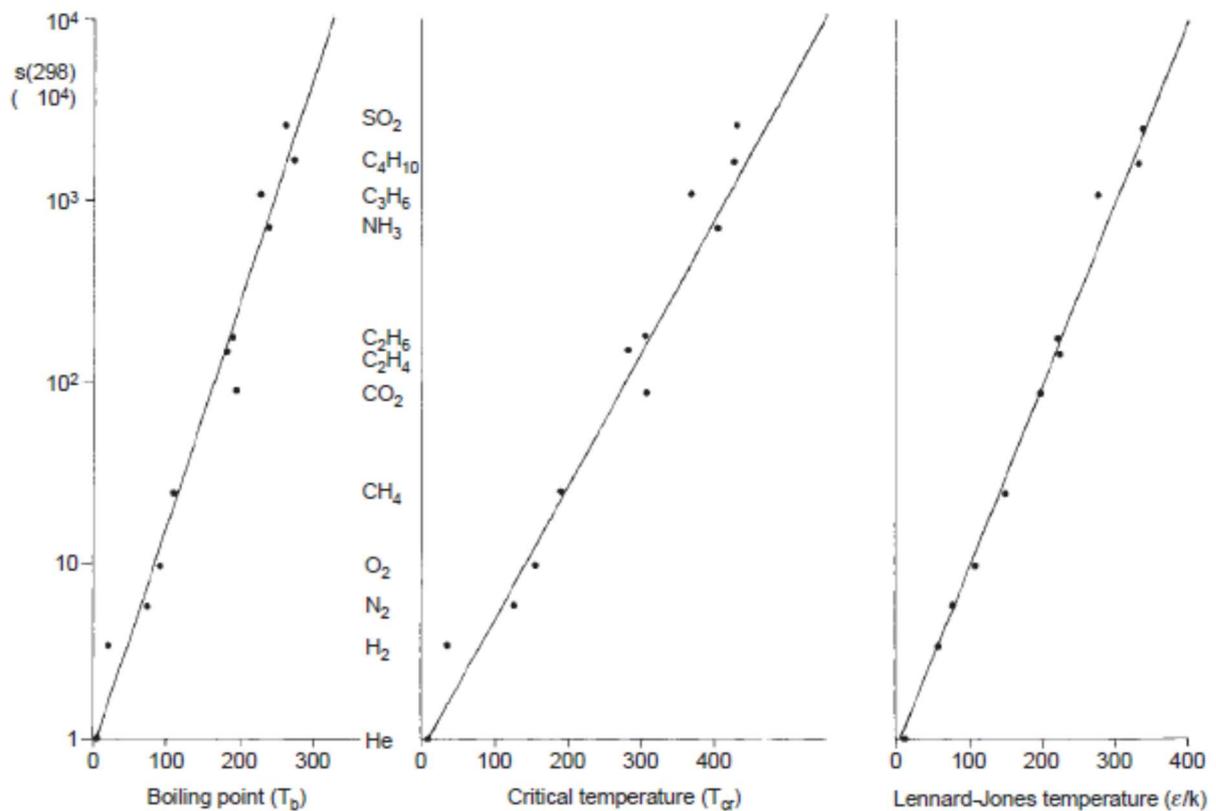


Fig. 2.2.2: coefficiente di solubilità per diversi gas a 25°C come funzione della temperatura di ebollizione normale (T_b), della temperatura critica (T_{cr}) e del parametro di Lennard-Jones (ϵ/k)

[10]

2.3 Effetto della membrana sulle proprietà di trasporto

In via generale è importante sapere se, ad una specifica temperatura T , i polimeri sono gommosi ($T > T_g$) o vetrosi ($T < T_g$), perché la diversa mobilità delle catene nei due stati influenza le proprietà di trasporto. L'effetto della temperatura di transizione vetrosa sui parametri di trasporto non ha nessun effetto sulla solubilità del gas nella matrice polimerica, mentre influenza la sua diffusività e quindi la permeabilità. L'attività sperimentale di questo elaborato si incentra però solo sui polimeri vetrosi, quindi la seguente discussione sarà unicamente rivolta a questa categoria.

Generalmente, in un polimero vetroso, se T_g aumenta (ad esempio aggiungendo alla struttura di base con basso grado di vuoto, sostituenti che vanno ad aumentare il volume libero disponibile) si noterà un aumento di D e conseguentemente anche di P . È quindi preferibile, parlando di polimeri studiati a temperature inferiori a quella di transizione vetrosa, incentrare la discussione sulla base di una teoria che prenda in considerazione, non più le possibili correlazioni tra le proprietà di trasporto e la T_g del polimero, ma il grado di vuoto della matrice polimerica, cioè lo spazio disponibile per il passaggio delle molecole del penetrante. Questo perché, mentre i polimeri gommosi hanno un'elevata mobilità delle catene polimeriche come precedentemente detto, quelli vetrosi tendono ad essere più rigidi e a non deformarsi per permettere il passaggio di molecole. Sulla base della teoria del volume libero (*Free volume theory*) la diffusività e, di conseguenza, la permeabilità, ha una forte correlazione con la frazione di volume libero (FFV , *fractional free volume*) definito come:

$$FFV = \frac{V_f}{V_{sp}} \quad (2.3.1)$$

Dove V_{sp} è il volume specifico medio, mentre il volume libero specifico V_f può essere definito come differenza tra questo e il volume occupato. Per stimare il volume occupato si può utilizzare una correlazione fornita da Bondi [2], in base alla quale questo è pari a 1.3 volte il volume di Van der Waals V_w :

$$V_f = V_{sp} - 1.3V_w \quad (2.3.2)$$

Il volume di van der Waals può essere stimato con metodi ai contributi di gruppo. In Fig. 2.3.1 sono mostrati andamenti tipici di D e P con $1/FFV$, dove si nota una

correlazione esponenziale coerente con la teoria del volume libero in base alla quale si ha:

$$D = A \exp\left(-\frac{B}{FFV}\right) \quad (2.3.3)$$

Dove A e B sono costanti empiriche che variano con il gas e con il polimero.

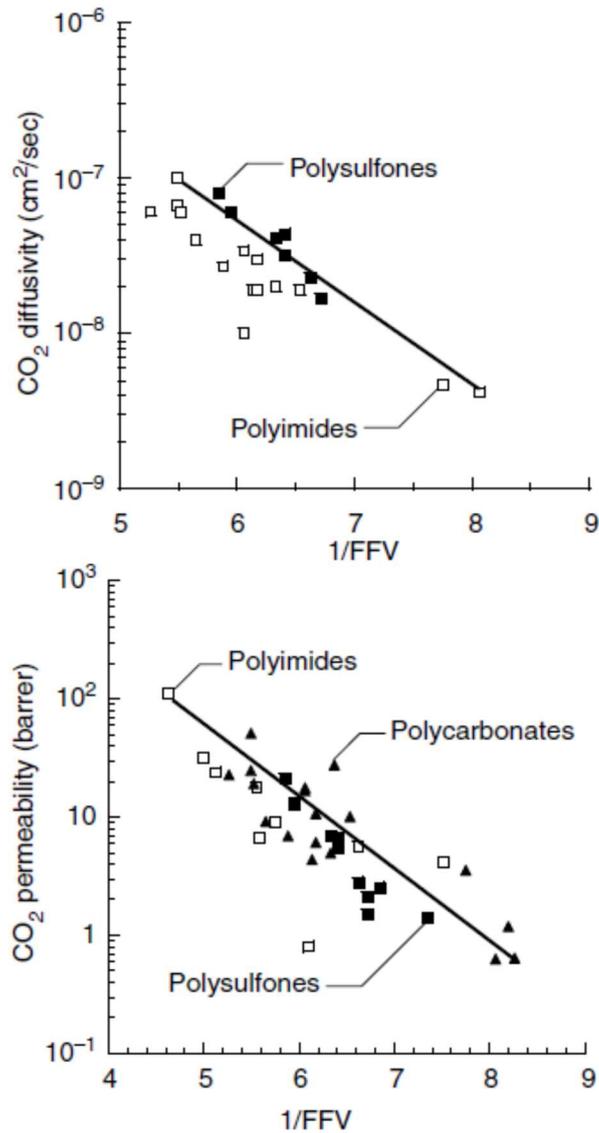


Fig. 2.3.1 Correlazioni del coefficiente di diffusività e coefficiente di permeabilità della CO₂ con 1/FFV per polimeri vetrosi [2].

2.4 Effetto della temperatura

Come per la solubilità (equazione 2.2.1) la permeabilità e la diffusività vengono descritte tipicamente dall'equazione di Arrhenius-van't Hoff^[2]:

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \quad (2.4.1)$$

$$P = P_0 e^{-E_P/RT} \quad (2.4.2)$$

Con E_D e E_P energie di attivazione per la diffusione e permeazione rispettivamente. Quindi:

$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad (2.4.3)$$

Mentre E_D è sempre positiva, non si può affermare lo stesso per l'entalpia di solubilizzazione, quindi il segno di E_P viene definito dai contributi relativi di E_D e ΔH_S . Per polimeri altamente *size-sieving*, cioè altamente selettivi rispetto alla dimensione del penetrante, come per il caso in esame, $E_D > |\Delta H_S|$, quindi l'energia di attivazione di permeazione sarà positiva e la permeabilità aumenterà con il crescere della temperatura. Questo aumento di P con la temperatura, caratterizzante soprattutto i polimeri *size-sieving*, è valido in un determinato intervallo di temperature, $T < T_g$, cioè nello stato vetroso. La variazione dei valori di E_D e E_P con la temperatura è comunque poco evidente nei polimeri vetrosi, mentre per quelli gommosi si hanno alterazioni molto più visibili. Per quanto riguarda i parametri pre-esponenziali, questi sono correlati dal cosiddetto effetto di compensazione, cioè per alti valori di E_P , E_D o ΔH_S anche D_0 , P_0 e S_0 saranno alti e viceversa. È comune pratica plottare i valori di permeabilità per diverse temperature contro l'inverso della temperatura, come mostrato in Fig. 2.4.1^[11].

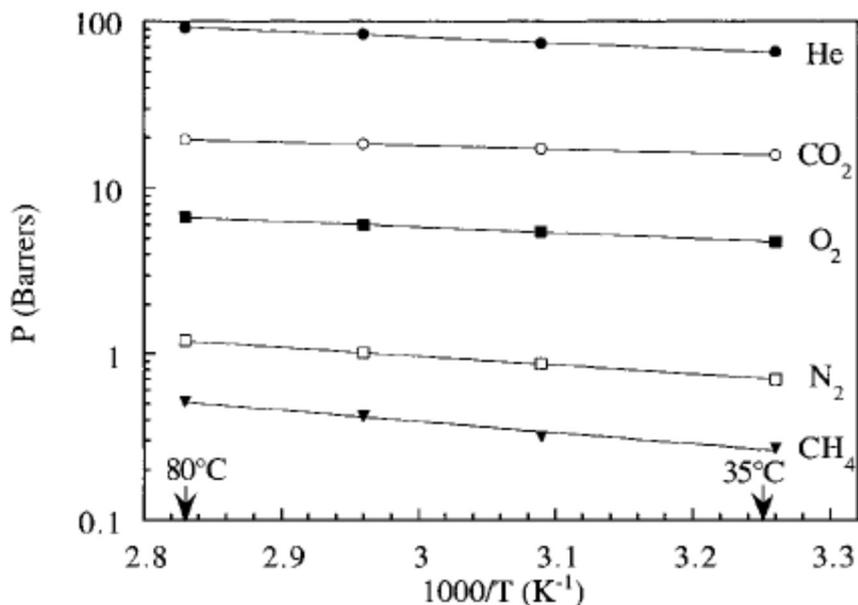


Fig. 2.4.1: Dipendenza della P con T di diversi gas a 10 atm (O₂ a 3 atm) per membrane dense in 6FDA/PMDA (50/50)-TAB.

3. Analisi dei dati di letteratura

3.1 Prove di permeazione per membrane in polisulfone

Il polisulfone è attualmente un materiale largamente utilizzato per la produzione di membrane. Tale materiale ha un basso costo, è facile da produrre, è stabile chimicamente e possiede buone proprietà meccaniche. Tutto ciò lo rende appropriato per la produzione di membrane su larga scala e, grazie a questo, sono presenti molti studi sulle sue proprietà. Il primo aspetto caratterizzante la ricerca bibliografica è incentrato sulle prestazioni del polisulfone in termini di permeazione. Sono state confrontate numerose fonti in letteratura, raccolti molti dati e vagliati secondo la modalità sperimentale utilizzata per ottenerli. Una necessaria premessa, prima di passare ad un confronto dei dati ottenuti in questo lavoro, rispetto a quelli reperibili in

altri, è quella di ben identificare il tipo di membrana che è stata testata e il metodo con cui si sono valutate le proprietà.

Le membrane preparate per questo lavoro sono sottili, dense, simmetriche e prodotte utilizzando il metodo di *solvent casting*, usando come solvente il cloroformio. Molti studi ^[1, 12, 13] dimostrano che le proprietà della membrana prodotta dipendono da questi fattori oltre che dal metodo con cui si testano le membrane ^[1]. Da una ricerca più approfondita emerge anche che si ha una grande variabilità di prestazioni a seconda della storia della membrana, cioè dal suo condizionamento e di come è stata trattata prima di essere testata. In altre parole, le prestazioni variano con il tempo anche se questo non è un processo irreversibile ^[14]. Nella seguente tabella, Tab. 3.1.1, sono elencati valori del coefficiente di permeabilità in polisulfone, confrontati fra diversi autori.

Gas penetrante	Coefficiente di permeabilità [barrer]	Δp [atm]	Temperatura [°C]	Rif.
H ₂	13.50	1.5	35	[15]
	11.30	10	40	[16]
He	12.60	2.0	35	[15]
	18.40	5.0	40	[16]
	11.10	1.9	35	[18]
	10.80	3.5	25	[19]
O ₂	1.40	1.6	35	[15]
	1.40	6.0	40	[16]
	1.30	5.0	35	[19]
CH ₄	0.29	1.2	35	[15]
	0.29	25	35	[17]
	0.22	1.5	35	[18]
	0.27	5.0	35	[19]
N ₂	0.25	1.5	35	[15]
	0.30	21	40	[16]
	0.20	1.2	35	[18]
	0.24	5.2	35	[19]
CO ₂	7.10	1.2	35	[15]
	6.40	8.1	40	[16]
	5.90	5.3	35	[17]
	7.60	1.2	35	[18]
	6.20	1.0	35	[19]

Tab.3.1.1: Dati sperimentali di permeabilità di vari gas penetranti in membrane in polisulfone

3.2 Altre prove di caratterizzazione dei parametri di trasporto per membrane in polisulfone

Nella caratterizzazione delle proprietà di una membrana, contestualmente alla misura del coefficiente di permeabilità, viene spesso utilizzata una tecnica che permette di valutare il coefficiente di solubilità di un polimero all'equilibrio. Infatti, mentre S viene dedotto da P e D nelle prove di permeazione, nelle prove di assorbimento si ha una misura diretta della solubilità del gas penetrante nella matrice polimerica. Queste prove permettono di ottenere le isoterme di assorbimento, visualizzate su grafici pressione-concentrazione. La solubilità è direttamente calcolabile attraverso la formula 2.1.4. Nella tabella di seguito, Tab. 3.2.1, si riportano valori di S di letteratura.

Gas penetrante	Coefficiente di solubilità [cm ³ (STP)/cm ³ pol. atm]	Δp [atm]	Temperatura [°C]	Rif.
O ₂	0.47	1.0	35	[19]
	0.33	1.9		
CH ₄	0.75	2.0	35	[18]
	1.27	1.5	35	[19]
N ₂	0.34	1.3	35	[15]
	0.19	1.4	35	[18]
	0.28	1.8	35	[19]
CO ₂	4.91	1.1	35	[15]
	6.69	1.2	15	[20]
	4.19	1.1	35	[20]
	2.52	1.1	55	[20]
	1.52	1.1	75	[20]
	4.67	1.2	35	[18]
	6.94	1.0	35	[19]

Tab. 3.2.1: Dati sperimentali di solubilità di vari gas penetranti in membrane in polisulfone

Nella letteratura sono presenti, tabulati o sotto forma di grafico, anche dati inerenti al coefficiente di diffusività per membrane in polisulfone, di seguito, Tab. 3.2.2, un estratto di questi. I dati riportati nella Tab. 3.2.2 sono ricavati dalle stesse prove di assorbimento per cui sono stati valutati i valori della solubilità. Tuttavia, a differenza dei coefficienti di solubilità, i coefficienti di diffusione sono comunemente espressi in

funzione della concentrazione e non della pressione. Per coerenza a tale osservazione, anche in questo lavoro si sono tabulati i valori di D in funzione di C , ricordando che la pressione corrispondente al valore di concentrazione è ricavabile come il rapporto $p = C / S$ o direttamente dai grafici di assorbimento.

Gas penetrante	Coefficiente di diffusione [cm ² /s]	Concentrazione [cm ³ (STP)/cm ³ pol.]	Temperatura [°C]	Rif.
O ₂	3.0·10 ⁻⁸	1.6	35	[19]
CH ₄	2.3·10 ⁻⁹	4.4	35	[19]
N ₂	7.9·10 ⁻⁹	1.2	35	[19]
CO ₂	7.6·10 ⁻⁹	6.0	35	[19]

Tab.3.2.2: Dati sperimentali di diffusività di vari gas penetranti in membrane in polisulfone

Come riportato da *Doghieri et al.* [21], può essere conveniente rappresentare le proprietà di trasporto in termini di mobilità del gas penetrante nel polimero e del contributo termodinamico della diffusività. Per fare ciò è utile riscrivere l'equazione del flusso in termini di gradiente di potenziale chimico e secondo la legge di Fick. Eguagliando i termini per il flusso si ottiene che il coefficiente di diffusione è definito dal prodotto di due termini: il primo, il coefficiente di mobilità L che ha un significato meramente cinetico, e un secondo termine relativo alla forza motrice puramente termodinamica, $\alpha = \frac{1}{RT} \frac{\partial \mu}{(\partial \ln \omega)}$, il fattore termodinamico.

$$D = \frac{L}{RT} \frac{\partial \mu}{\partial \ln \omega} \quad (3.2.1)$$

Si può ottenere α , avendo a disposizione dati sperimentali di assorbimento, come:

$$\alpha = \frac{\ln(p^{in}/p^{fin})}{\ln(\omega^{in}/\omega^{fin})} \quad (3.2.2)$$

Su un grafico bi-logaritmico, l'eq. 3.2.2 è l'equazione di una retta e alfa la sua pendenza. Seguendo questa strada è stato possibile ricavare i valori del fattore termodinamico utilizzando i valori sperimentali presentati da *Ghosal et al.* [19]. I risultati sono mostrati nel seguente grafico, Fig. 3.2.1.

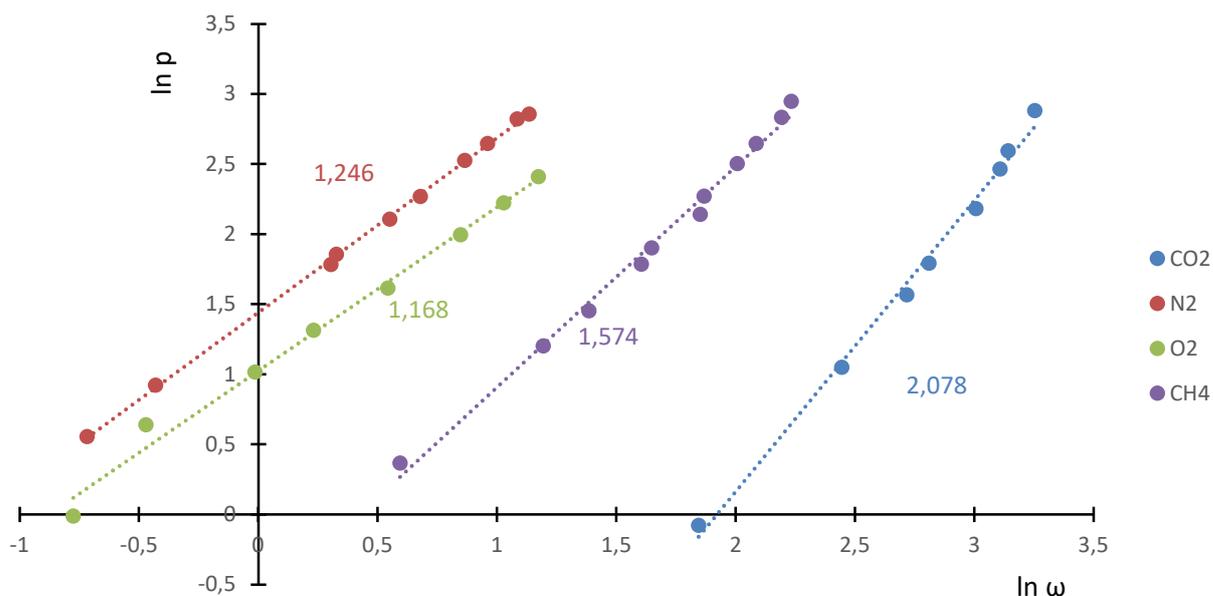


Fig. 3.2.1: Grafico bi-logaritmico di valori di assorbimento per quattro differenti gas penetranti in una membrana di polisulfone. Le curve di tendenza dei punti sperimentali sono rappresentate da linee tratteggiate e le etichette rappresentano i valori di alfa.

Come si vede, per i quattro gas, il fattore termodinamico contribuisce alla diffusività in maniera diversa. Valori di alfa prossimi all'unità rappresentano sistemi descritti da isoterme di assorbimento lineari, descrivibili quindi attraverso la legge di Henry. Se $\alpha > 1$, invece, il contributo termodinamico inficia in maniera positiva sulla diffusività, questo è caratteristico di sistemi con isoterme di assorbimento concave rispetto all'asse delle ascisse e descrivibili attraverso il modello *dual-mode* tipiche di polimeri vetrosi. Per sistemi, come quelli ben descritti dal modello di Flory-Huggins, convessi rispetto all'asse x in un grafico di assorbimento, alfa assume valori minori dell'unità.

3.3 Membrane a matrice mista

Per quanto concerne le membrane a matrice mista PSf+ZIF-8, in letteratura non si hanno molti dati per poter fare un confronto. Nel lavoro di *Burmann et al.* [22] sono mostrati i risultati di permeabilità per quattro differenti gas penetranti in una matrice caricata all'8%_wt con ZIF-8. Nel lavoro di *Mei et al.* [23] sono state preparate

membrane asimmetriche con diversi caricamenti di ZIF-8 e la permeabilità è stata valutata in funzione dello spessore dello *skin layer* (strato denso) di tali membrane. Nelle tabelle Tab. 3.3.1 e Tab. 3.3.2 sono mostrati i risultati.

Gas penetrante	Caricamento % _{wt}	Coefficiente di permeabilità [barrer]	Δp [bar]	Temperatura [°C]	Rif.
H ₂	8	51.4	2.0 – 2.2	35	[22]
O ₂	8	6.10	2.0 – 2.2	35	[22]
CH ₄	8	3.00	2.0 – 2.2	35	[22]
N ₂	8	1.70	2.0 – 2.2	35	[22]

Tab. 3.3.1: Dati sperimentali di permeabilità di vari gas penetranti in MMM (PSf+ZIF-8)

Gas penetrante	Caricamento % _{wt}	Coefficiente di permeabilità [barrer]	Δp [bar]	Temperatura [°C]	Rif.
H ₂	2.5	40.12	4	30	[23]
	5.0	53.28			
	7.5	67.28			
	10	87.00			
	15	45.32			
CO ₂	2.5	19.36	4	30	[23]
	5.0	23.08			
	7.5	34.20			
	10	36.60			
	15	19.88			
CH ₄	2.5	0.88	4	30	[23]
	5.0	0.93			
	7.5	1.35			
	10	1.38			
	15	1.12			
N ₂	2.5	0.88	4	30	[23]
	5.0	0.92			
	7.5	1.30			
	10	1.32			
	15	1.08			

Tab. 3.3.2: Dati sperimentali di permeabilità di vari gas penetranti in MMM (PSf+ZIF-8)

4. Materiali e metodi

4.1 Materiali usati

Il polimero utilizzato per la preparazione delle membrane a matrice mista e di quelle pure fa parte della famiglia dei polisolfoni. Questo è il poli(bisfenol-A sulfone) (PSf), materiale termoplastico con buone proprietà meccaniche, trasparente e dal basso costo. Come riempitivo per le membrane a matrice mista è stato utilizzato lo ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Framework: Zn(2-metilimidazolato)₂*) che fa parte della famiglia dei MOF (*Metal-Organic Frameworks*). Il solvente utilizzato è il cloroformio (CHCl₃). Tutti questi materiali, ossia: PSf, ZIF-8 e cloroformio ($\geq 99.8\%$), sono stati acquistati da Sigma-Aldrich.

I gas utilizzati nei test di permeazione, quali: O₂, H₂, He, N₂, CO₂ e CH₄ sono commercialmente disponibili alle purezze utilizzate sperimentalmente ($\geq 99.5\%$), questi acquistati da SIAD.

4.2 Metodi di preparazione delle membrane

4.2.1 Metodo di preparazione delle soluzioni

Le membrane sono state prodotte utilizzando la tecnica di *solvent casting*. Tale metodo prevede la solubilizzazione del polimero nel solvente all'interno di vials e la sua successiva evaporazione su piastre di Petri. La velocità di dissoluzione del polimero dipende dalla temperatura di lavoro e dal rapporto tra la quantità di polimero e quella di solvente utilizzato. In particolare, la forza motrice è data dalla differenza di concentrazione rispetto a quella di saturazione del polimero nel solvente alla

temperatura di lavoro. Tutte le membrane sono state prodotte a temperatura ambiente. La velocità di solubilizzazione dipende anche dalla turbolenza della soluzione, la quale è stata agitata, attraverso ancoretta magnetica, per tutta la durata della preparazione. Questo garantisce l'omogeneità della soluzione. La viscosità della soluzione, parametro importante per la sua distribuzione sulla piastra, è funzione della quantità di solvente usato; si è visto sperimentalmente che valori del 10%_{wt} di PSf in cloroformio erano adeguati allo scopo. La quantità di soluzione prodotta è stata scelta tale da garantire spessori medi di circa 40-50 µm nella membrana finale, considerando che la piastra di Petri usata ha un diametro di 50 mm. In conclusione, per tutte le membrane, è stato previsto un tempo di solubilizzazione di PSf in cloroformio di 24 ore a temperatura ambiente solubilizzando 497.3 mg di PSf in 3 mL di CHCl₃, cioè una soluzione al 10%_{wt}:

$$\%_{wt} = \frac{m_{PSf}}{m_{PSf} + \rho_{CHCl_3} \cdot V_{CHCl_3}} \cdot 100 \quad (4.2.1.1) \quad \text{con } \rho_{CHCl_3} = 1.492 \text{ g/cm}^3$$

Per quanto concerne le membrane a matrice mista sono state preparate 2 vials distinte, una per la soluzione di polisulfone e l'altra per lo ZIF-8, entrambe con la stessa quantità di solvente (3mL). Essendo il filler poco solubile nel cloroformio, si è cercato un metodo per garantirne la dispersione in maniera omogenea e prevenire la formazione di cluster nella membrana finale. Inizialmente è stata prevista la miscelazione attraverso ancoretta magnetica per un tempo di 2 ore, successivamente questo tempo è stato aumentato a 24 ore perché i primi risultati non erano soddisfacenti. Nonostante l'aumento del tempo di agitazione, le membrane continuavano a presentare vistosi aggregati.

L'approccio utilizzato successivamente, come descritto da *P. Baurmann e al.*^[22], è stato quello di porre in un bagno ad ultrasuoni la vial contenente la soluzione con ZIF per 30 minuti, questo ha favorito la dispersione del filler nella fase continua. Mantenendo sotto agitazione entrambe le vials, è stata aggiunta in 3 step la soluzione di polisulfone (1/6, 2/6 e 3/6 di soluzione), ogni aggiunta a intervalli di 2 ore. Questo ha permesso di ottenere membrane notevolmente più omogenee. Durante questa fase si è visto che, per carichi di ZIF inferiori al 16%_{wt}, si ottenevano risultati paragonabili anche aggiungendo la soluzione di PSf divisa in 2 parti uguali.

Sono state preparate membrane a matrice mista con quattro caricamenti di filler diversi: 2%_{wt}, 4%_{wt}, 8%_{wt} e 16%_{wt}. Per il calcolo della quantità di ZIF da utilizzare è stata utilizzata la seguente formula:

$$\%_w = \frac{m_{ZIF}}{m_{PSf} + m_{ZIF}} \cdot 100 \quad (4.2.1.2)$$

Nella seguente tabella i valori riassuntivi di composizione delle soluzioni per il *solvent casting*.

Membrana	Volume solvente [mL]	Quantità polimero [mg]	Quantità filler [mg]
Polisulfone puro	3	497.3	-
PSf+ZIF-8 (2% _{wt})	3+3	497.3	10.15
PSf+ZIF-8 (4% _{wt})	3+3	497.3	20.72
PSf+ZIF-8 (8% _{wt})	3+3	497.3	43.24
PSf+ZIF-8 (16% _{wt})	3+3	497.3	94.72

Tab. 4.2.1.1: Valori di composizione delle soluzioni per le membrane

Le soluzioni preparate con i metodi sopra descritti sono state trasferite su piastre di Petri (Ø 50 mm) per l'evaporazione, la quale è avvenuta a temperatura ambiente per 24 ore in ambiente controllato.

4.2.2 Trattamento termico

Il passaggio finale è stato il trattamento termico delle membrane ottenute in forno ad alto vuoto. Tale trattamento permette di rimuovere gli eventuali residui di solvente assorbiti nella membrana e di diminuire le tensioni interne che possono essersi formate durante la sua produzione. Le membrane in PSf puro sono state trattate con una rampa di circa 30 minuti fino ad arrivare a 60°C, un mantenimento di 1 ora, un'ulteriore rampa di 30 min fino a 100°C e mantenimento di 6 ore. Per le MMMs i primi 2

passaggi, rampa e mantenimento, sono stati condotti allo stesso modo, poi la temperatura è stata aumentata fino a 150°C per 20 ore. Questo ulteriore passaggio è stato necessario in quanto si è notato sperimentalmente che le membrane non erano sufficientemente stabilizzate e le loro proprietà cambiavano al ripetersi delle stesse prove.

4.3 Metodi di caratterizzazione dei campioni

4.3.1 Microcopia elettronica a scansione

La morfologia delle membrane è stata investigata con il metodo di microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (SEM-FEG). La sezione trasversale delle membrane è stata ottenuta tramite rottura fragile in azoto liquido. I campioni sono stati fissati sul porta-campione (*stub*) per il SEM mediante il nastro adesivo conduttivo in modo da lasciare esposta la sezione trasversale. L'analisi e l'acquisizione di immagini sono state fatte sia sulla superficie del campione che sulla sezione trasversale.

Il microscopio utilizzato è ZEISS - LEO 1530 SEM, dei laboratori del dipartimento IMM del CNR di Bologna.

Tale analisi è stata effettuata su ogni tipologia di campione

4.3.2 Misura di permeazione gas

La permeabilità dei gas nelle membrane è stata misurata sperimentalmente attraverso l'utilizzo di un permeometro (Fig. 4.3.2.1) ^[24] con tecnica manometrica. Il permeometro consiste in un sistema composto da:

- un serbatoio per lo stoccaggio dei gas (D01)
- valvole di intercettazione (V01, V02, V03, V04, V05, V06, V07, V08)

- Cella porta campione

- Misuratori e misuratori/trasduttori di pressione.

Tutto il circuito è posto all'interno di un sistema termostato. Il sistema è scomponibile in due parti, quella di monte (*upstream*) e quella di valle (*downstream*) rispetto alla cella di permeazione. Le zone sono ad alta pressione e a pressione trascurabile, rispettivamente. La tenuta viene garantita da guarnizioni metalliche nelle giunzioni tra i vari elementi del circuito, mentre nella cella flangiata è presente una guarnizione polimerica anulare (*o-ring*). La buona tenuta dell'impianto viene testata prima di effettuare ogni set di prove attraverso la cosiddetta "prova a vuoto". Questa consiste nel chiudere la valvola a valle del PIT (V06) dopo aver imposto il vuoto con l'ausilio di una pompa a vuoto e assicurarsi che la pressione non aumenti per un ragionevolmente lungo periodo di tempo. La durata del test a vuoto è, al minimo, la stessa del test di permeazione più lungo.

Prima di ogni set di prove il campione deve aver desorbito i gas e l'umidità ambientali, viene quindi posto sottovuoto dinamico per 24 ore. Il desorbimento deve essere effettuato anche tra una prova e l'altra, almeno per un tempo pari alla metà di quello della prova precedente.

Le prove di permeabilità vengono svolte mantenendo una differenza di pressione tra monte e valle costante e la massa di permeato è calcolabile dall'incremento di pressione a valle. Questa tecnica, nota come *time-lag method*, permette la misura della permeabilità del gas quando il sistema è allo stazionario, mentre il coefficiente di diffusività è valutabile dal transitorio conoscendone il tempo caratteristico.

Si valuta la permeabilità utilizzando la formula:

$$P = J \frac{l}{\Delta p} = \left(\frac{dp}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{ART} \frac{l}{\Delta p} \quad (4.3.2.1)$$

con:

$$J = \left(\frac{dp}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{ART} \quad \text{flusso allo stato stazionario del gas penetrante.}$$

Si è indicato con V il volume della sezione a valle della cella, con A l'area della membrana, con R la costante universale dei gas, con T la temperatura del sistema, con l lo spessore della membrana e con Δp la differenza di pressione tra monte e valle.

La precedente formula viene aggiustata considerando le perdite del circuito, valutate attraverso la prova a vuoto. Si ottiene:

$$P = J \frac{l}{\Delta p} = \left[\left(\frac{dp}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} - \left(\frac{dp}{dt} \right)_{vuoto, t \rightarrow \infty} \right] \frac{V}{ART} \frac{l}{\Delta p} \quad (4.3.2.2)$$

Mentre per il regime transitorio si valuta il coefficiente di diffusività utilizzando la formula [25]:

$$D = \frac{l^2}{6 \cdot t_{lag}} \quad (4.3.2.3)$$

Dove con t_{lag} viene espresso il tempo caratteristico di diffusione. Tale parametro viene ottenuto come il valore dell'intercetta sull'asse dei tempi della retta approssimante l'andamento della pressione di valle con il tempo per lunghi periodi, cioè allo stazionario (Fig. 4.3.2.2).

Per il valore della solubilità si utilizza:

$$S = \frac{P}{D} \quad (4.3.2.4)$$

Utilizzando la procedura sopra descritta sono state fatte le prove di permeazione con 5 diverse membrane, per 6 gas puri a 3 diverse temperature: 35°C, 50°C e 65°C. Il numero totale di prove è 180. Ogni prova è stata ripetuta almeno due volte.

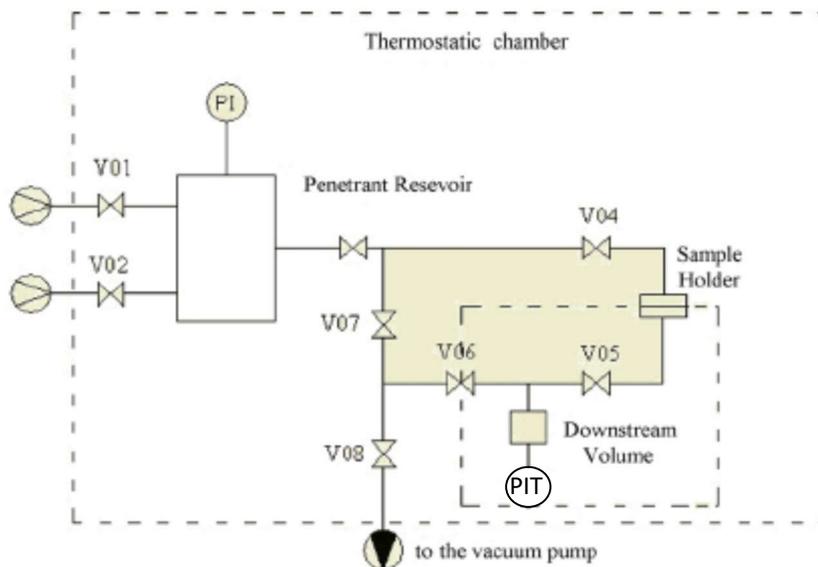


Fig. 4.3.2.1: Schema dell'impianto per le prove di permeazione

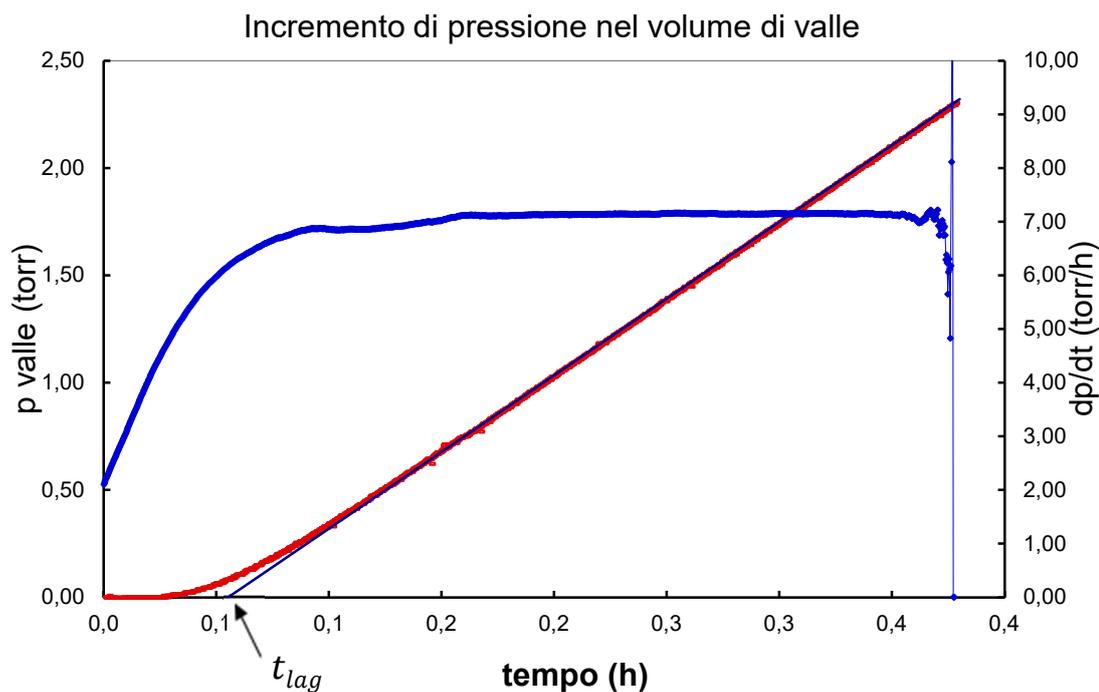


Fig. 4.3.2.2: Incremento di pressione nel volume di valle (curva rossa), andamento della derivata nel tempo della pressione di valle (curva blu)

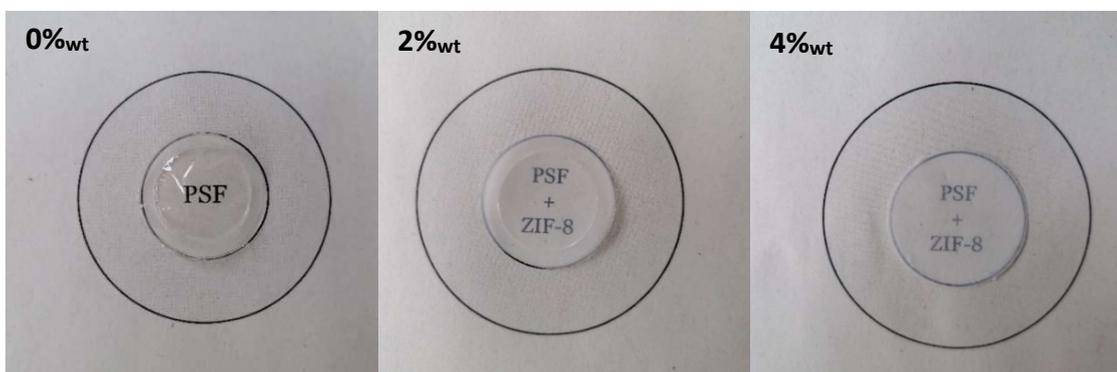
5. Risultati e discussione

5.1 Preparazione delle membrane

La preparazione delle membrane è stata condotta come descritto nel capitolo 4. Il metodo di produzione definitivo però, è stato frutto di una sperimentazione per tentativi affiancata dalle informazioni reperite in letteratura. Infatti, per quanto riguarda le MMM, le prime membrane sono state prodotte seguendo un iter simile a quello eseguito per quelle in polisulfone, cioè senza il trattamento nel bagno ad ultrasuoni e con un condizionamento a 100°C per 6 ore.

Si è notato che non eseguendo la sonicazione del filler nel solvente, le membrane prodotte erano altamente disomogenee, presentavano vistosi cluster di MOF e zone dove invece questo era debolmente presente. Questo problema è stato quasi completamente risolto dal trattamento ad ultrasuoni ma non del tutto, infatti, successive produzioni presentavano comunque disomogeneità, soprattutto nella corona circolare più esterna dei campioni. Si è sopperito a questo problema aggiungendo la soluzione di CHCl_3 + ZIF-8 ad intervalli. Le membrane successivamente prodotte non presentavano eterogeneità visibili ad occhio nudo.

Il secondo grande problema era meno visibile direttamente ed è stato individuato solo dopo qualche settimana di test di permeazione sulle membrane. Per le membrane a matrice mista è stato notato che, cambiando la temperatura per passare a set di prove successive, si ottenevano dei valori molto distanti da quelli ottenuti in precedenza e inoltre le prove non ripetevano i risultati se la temperatura veniva riportata a quella di test già effettuati. Ripetendo le prove non si ottenevano valori simili a quelli ottenuti in precedenza ed erano non prevedibili in quanto i risultati oscillavano su un'ampia gamma di valori. Questo è indice di una membrana non correttamente condizionata. Mentre per le membrane in PSf puro il condizionamento a temperatura finale di 100°C per 6 ore era sufficiente, con gli stessi parametri non si ottenevano membrane caricate con ZIF-8 stabili. Il non raggiungimento di una struttura di maggior equilibrio dopo il trattamento termico, può essere dovuto ad una maggiore rigidità della struttura contenente il filler, l'energia conferita al sistema non è stata sufficiente per garantire un adeguato scorrimento e mobilità delle catene polimeriche necessari per un riarrangiamento ad una struttura più stabile.



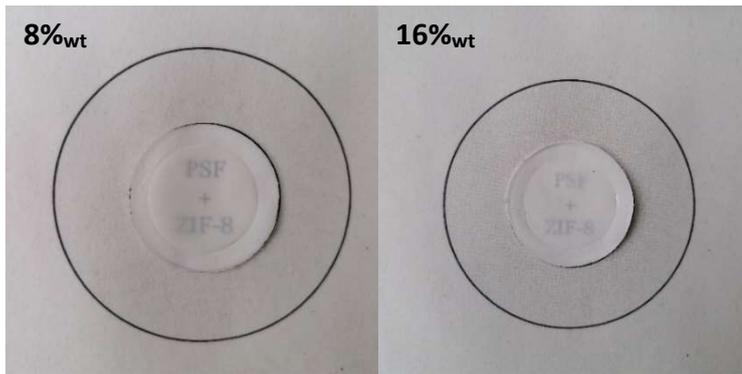
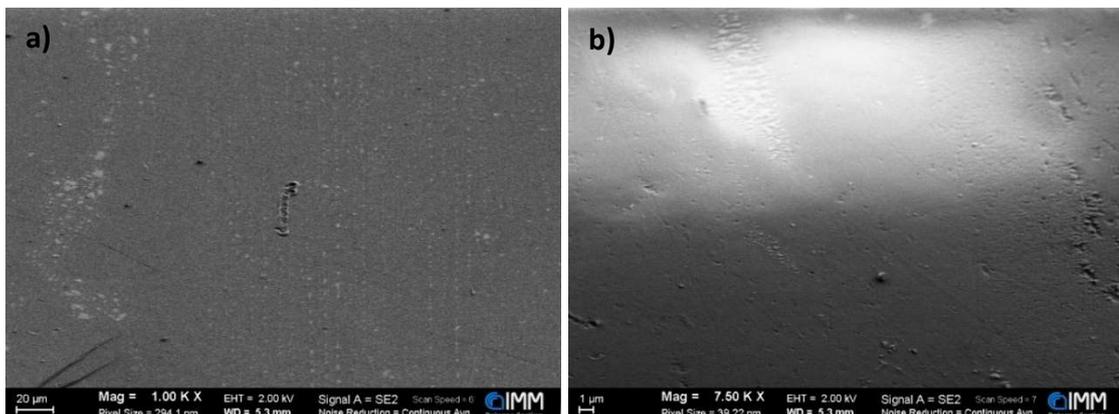


Fig. 5.1.1: Membrane in PSf e PSf + ZIF-8 a diverse percentuali di caricamento (2%, 4%, 8% e 16%).

5.2 Caratterizzazione delle membrane

5.2.1 Microscopia elettronica a scansione

Per quanto concerne le membrane in polisulfone puro queste si confermano essere molto omogenee con una bassa densità di difetti. Il materiale come si vede dall'Fig. 5.2.1.1 a) e b) risulta essere molto compatto e denso. Le irregolarità presenti sono per lo più piccoli crateri e agglomerati superficiali di dimensioni dell'ordine dei micrometri (Fig. 5.2.1.1 c) e d)) mentre nella sezione trasversale si ha un'ottima continuità del materiale (Fig. 5.2.1.1 e)). Si è notato anche un difetto (Fig. 5.2.1.1 f) e g)) probabilmente dovuto all'evaporazione del solvente durante il trattamento in stufa. Il cloroformio, durante la fuoriuscita dal bulk del polimero, ha creato un rigonfiamento con cavità.



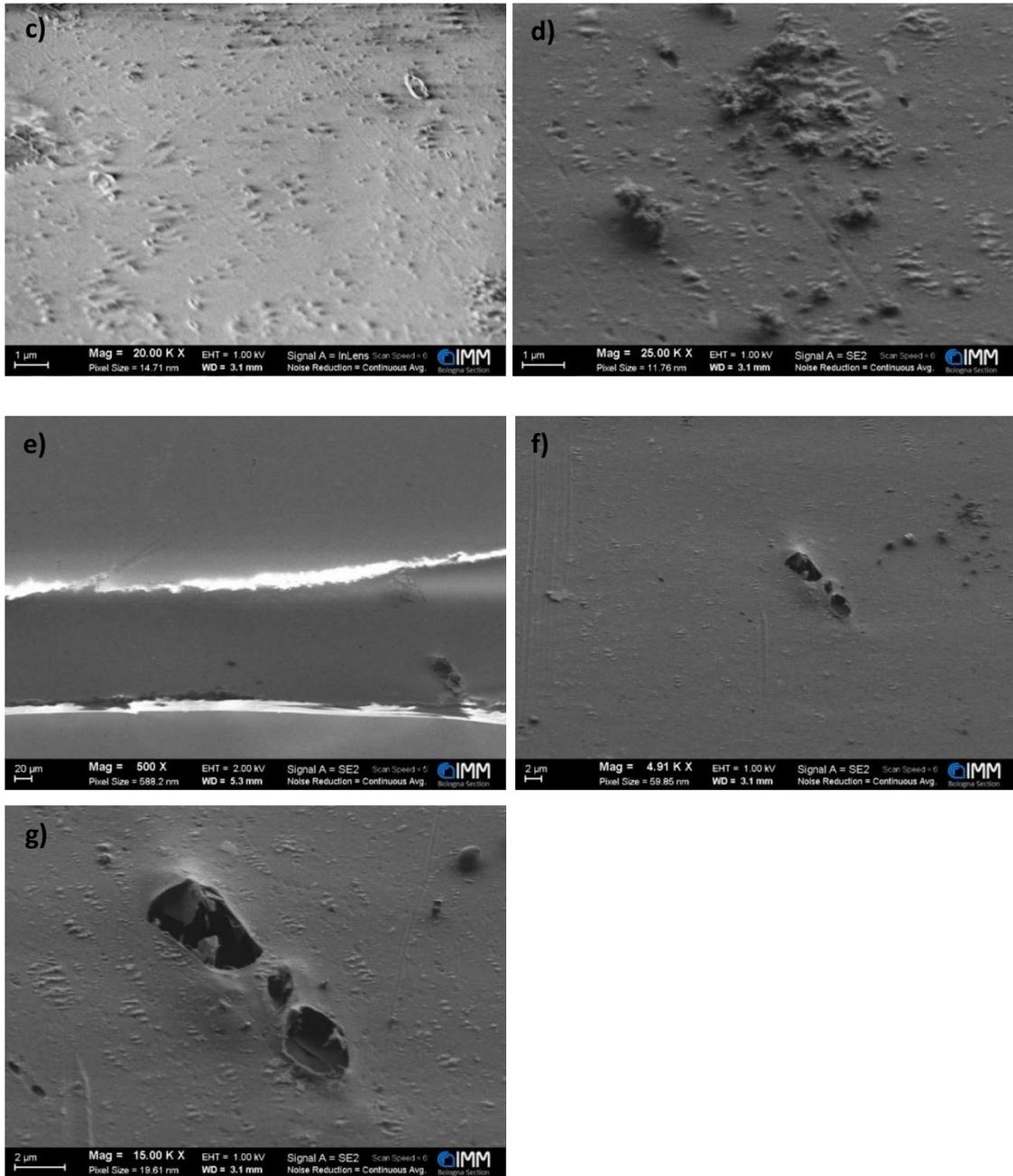
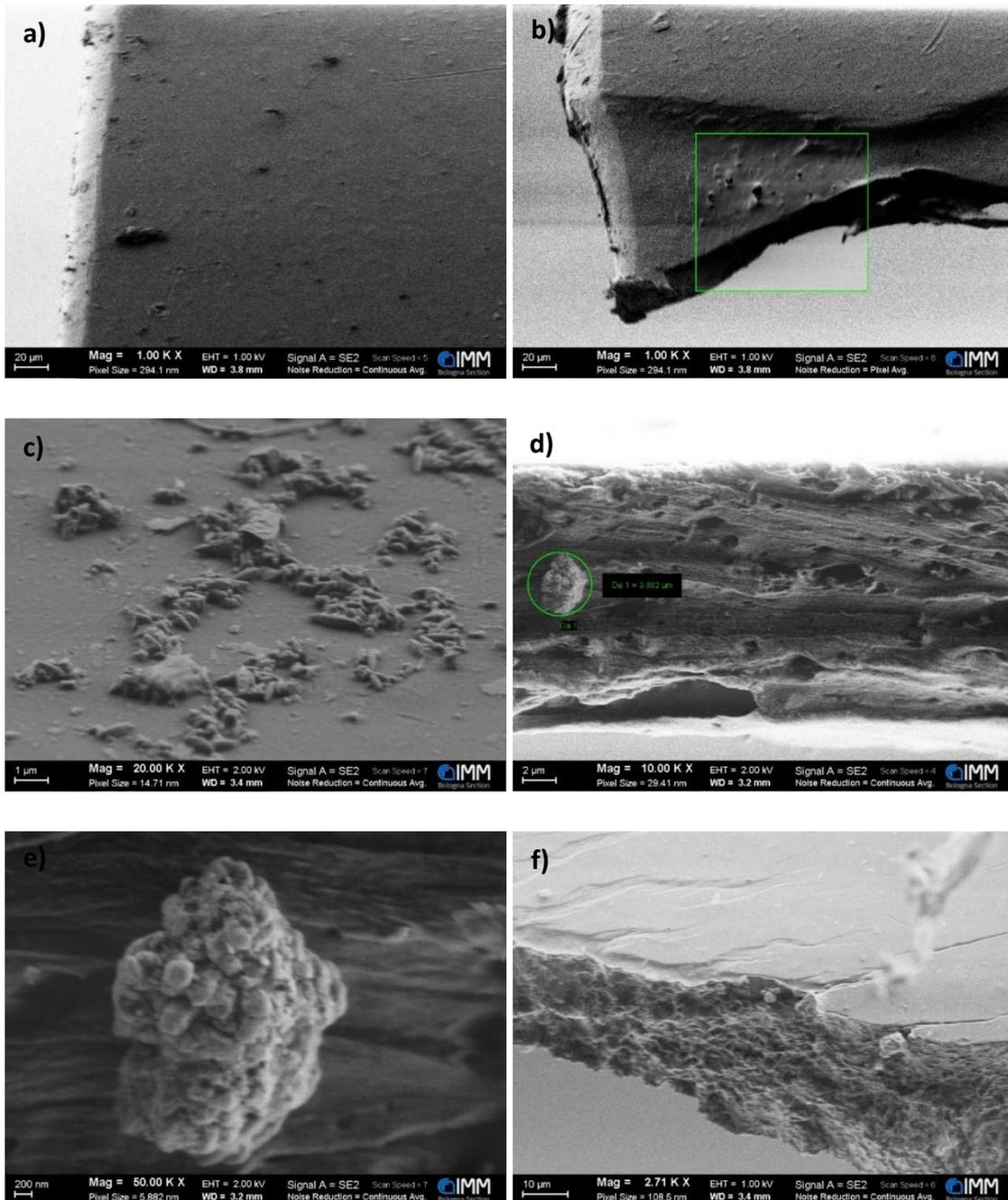


Fig. 5.2.1.1: Immagini di microscopia elettronica a scansione per membrana in PSf a) superficie del campione a 1000 ingrandimenti b) superficie del campione a 7500 ingrandimenti c) superficie del campione a 20000 ingrandimenti d) superficie del campione a 25000 ingrandimenti e) sezione trasversale del campione a 500 ingrandimenti f) superficie del campione a 4910 ingrandimenti g) superficie del campione a 15000 ingrandimenti.

Per quanto riguarda le membrane a matrice mista si nota che si ha una buona dispersione del filler nella fase continua. Anche in questo caso si notano i difetti sopra menzionati (Fig. 5.2.1.2 b)). Sono visibili anche aggregati di filler di diverse dimensioni (dell'ordine dei micrometri) (Fig. 5.2.1.2 e)), ma, al contrario rispetto a ciò

che ci si potrebbe aspettare, non sono le membrane caricate maggiormente a presentare più e più grandi cluster. Si nota una maggiore aggregazione del MOF nella membrana al 4% mentre, per le membrane PSf+ZIF-8 8% e PSf+ZIF-8 16% si ha una buona dispersione (Fig. 5.2.1.2 f, g) e h)).



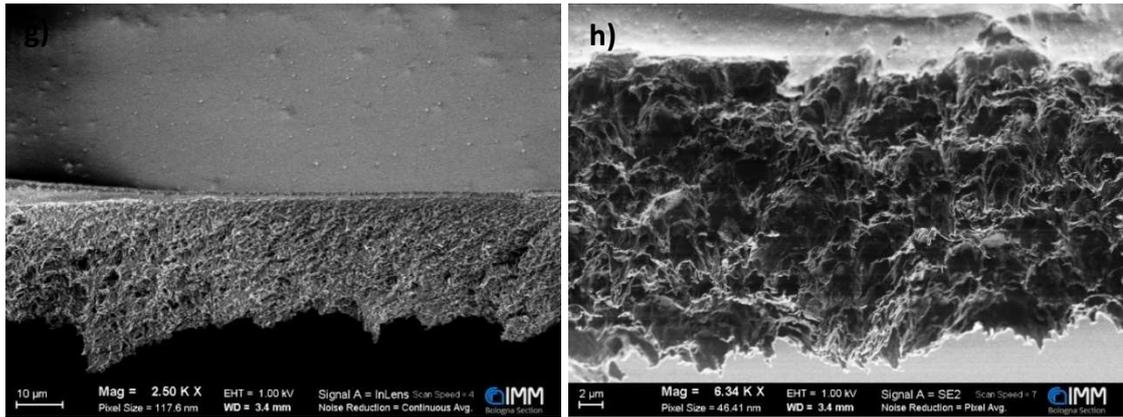


Fig. 5.2.1.2: Immagini di microscopia elettronica a scansione per membrane in a) PSf+ZIF 2%_{wt} superficie del campione a 1000 ingrandimenti b) PSf+ZIF 2%_{wt} superficie del campione a 1000 ingrandimenti, nel riquadro cavità da evaporazione c) PSf+ZIF 4%_{wt} superficie del campione a 20000 ingrandimenti d) PSf+ZIF 4%_{wt} sezione trasversale del campione a 10000 ingrandimenti, nel cerchio cluster e) PSf+ZIF 4%_{wt} sezione trasversale del campione a 50000 ingrandimenti, particolare cluster f) PSf+ZIF 8%_{wt} superficie e sezione trasversale del campione a 2710 ingrandimenti g) PSf+ZIF 16%_{wt} superficie e sezione trasversale del campione a 2500 ingrandimenti h) PSf+ZIF 16%_{wt} sezione trasversale del campione a 6340 ingrandimenti.

5.2.2 Prove di permeazione per membrane in polisulfone

Le prove di permeazione sulle membrane in polisulfone puro si sono confermate essere molto precise, con una bassa dispersione dei dati. I valori ottenuti, come mostrato in Tab. 5.2.2.1, sono coerenti con i dati trovati in letteratura Fig. 5.2.2.1.

Membrana	Temperatura [°C]	Gas penetrante	Permeabilità [barrer]	Diffusività [cm ² /s]	Solubilità [cm ³ (STP)/cm ³ atm]
PSf puro	35	H ₂	15.44	3.79E-07	0.315
		He	12.62	9.88E-07	0.097
		CO ₂	7.512	1.03E-08	5.567
		O ₂	1.497	3.10E-08	0.368
		CH ₄	0.295	1.47E-09	1.524
		N ₂	0.261	8.84E-09	0.225

50	H ₂	18.37	9.68E-07	0.144
	He	17.45	2.57E-06	0.052
	CO ₂	7.778	1.38E-08	4.300
	O ₂	1.631	3.35E-08	0.371
	CH ₄	0.369	3.75E-09	0.748
	N ₂	0.303	9.80E-09	0.235
65	H ₂	21.92	1.33E-06	0.125
	He	22.93	5.23E-06	0.033
	CO ₂	9.958	2.35E-08	3.220
	O ₂	2.409	5.35E-08	0.345
	CH ₄	0.554	9.40E-09	0.449
	N ₂	0.513	1.75E-08	0.222

Tab. 5.2.2.1: valori di permeabilità, diffusività e solubilità ottenuti per membrane in polisulfone rispetto a 6 diversi gas penetranti a 35°C, 50°C e 65°C.

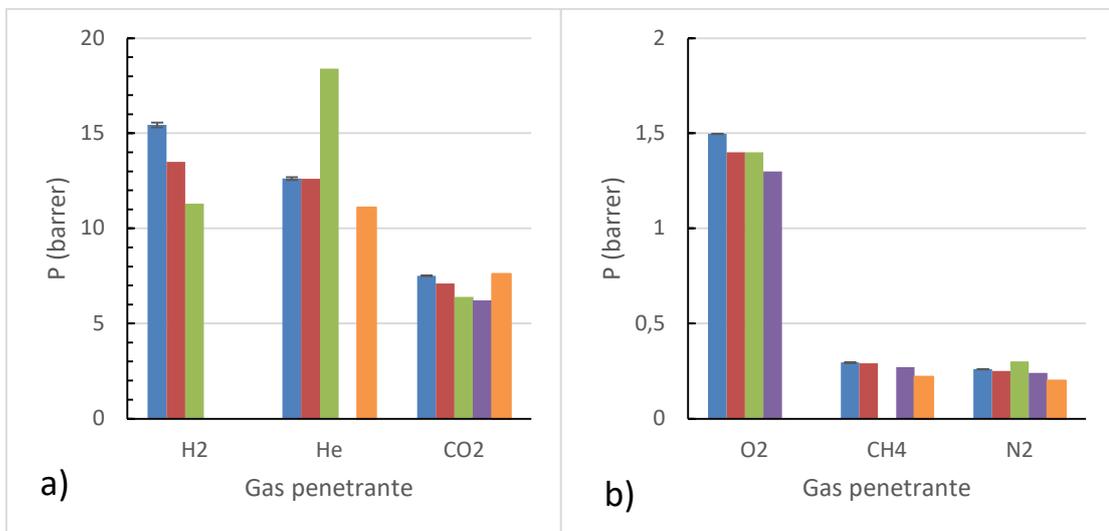


Fig. 5.2.2.1: a) permeabilità H₂, He, CO₂ b) permeabilità O₂, CH₄, N₂ in membrane di PSf. In azzurro i risultati di questo lavoro a 35°C, in rosso i valori di [2], in verde i valori di [16], in viola i valori di [19] e in arancione i valori di [18].

Se si vanno a valutare i singoli contributi di D e S , anche in questo caso si ha una buona coerenza dei dati (Fig. 5.2.2.2).

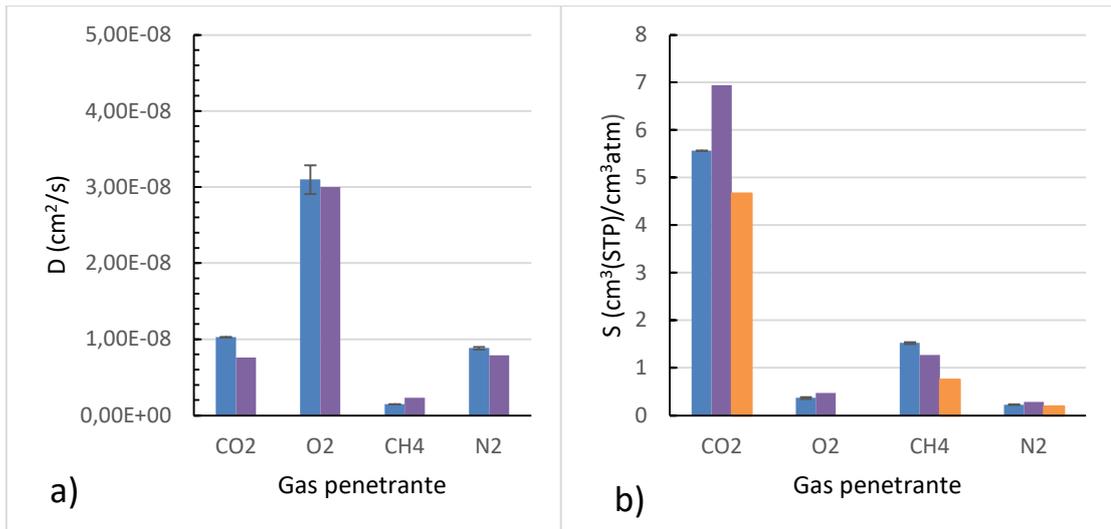


Fig. 5.2.2.2: a) coefficienti di diffusione b) coefficienti di solubilità secondo diversi autori. In azzurro i risultati di questo lavoro a 35°C, in viola i valori di ^[19] e in arancione i valori di ^[18]

Di seguito viene mostrata la correlazione trovata per la diffusività rispetto al diametro cinetico come citato nel capitolo 2 (Fig. 5.2.2.3).

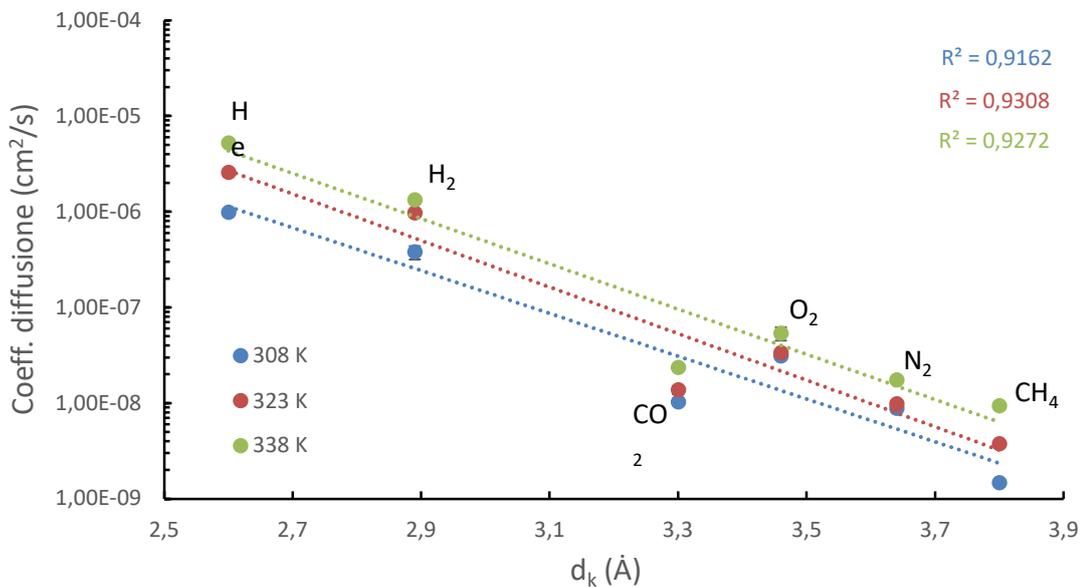


Fig. 5.2.2.3: dipendenza del coefficiente di diffusione rispetto al diametro cinetico.

Come si nota, una correlazione esponenziale interpola abbastanza bene i valori di D e d_k per tutte e tre le temperature testate, anche se si ha una sostanziale deviazione negativa per i valori inerenti all'anidride carbonica. Dai valori del coefficiente termodinamico, α , esposti nella sezione 3.2, si può cercare una correlazione anche secondo la mobilità L , definita come segue:

$$L = \frac{D}{\alpha} \quad (5.2.2.1)$$

Gas penetrante	Temperatura [°C]	α	D [cm ² /s]	L [cm ² /s]
CO ₂	35	2.078	1.03·10 ⁻⁸	4.96·10 ⁻⁹
O ₂	35	1.168	3.10·10 ⁻⁸	2.65·10 ⁻⁸
N ₂	35	1.246	8.84·10 ⁻⁹	7.09·10 ⁻⁹
CH ₄	35	1.574	1.47·10 ⁻⁹	9.34·10 ⁻¹⁰

Tab. 5.2.2.2: valori di α , D e L a 35°C per CO₂, O₂, N₂ e CH₄.

In questo caso però, considerando la non ottimale interpolazione dei valori di anidride carbonica attraverso la relazione esponenziale con i diametri cinetici, si sceglie di plottare i valori di mobilità e diffusività utilizzando un altro parametro, il volume critico, V_C . Questo viene solitamente utilizzato quando si sceglie di scalare tutte e tre le grandezze che descrivono il trasporto di materia con un unico fattore, appunto il volume critico dei gas. È di norma utilizzato per descrivere polimeri rigidi, vetrosi e con un basso valore di volume libero perché spesso restituisce dipendenze simili per D e P . In ogni caso anche il volume critico può essere utilizzato come stima delle dimensioni del penetrante, infatti sono state definite misure del diametro utilizzando il valore di questo come parametro discriminante (ad esempio il diametro di Chung $d_C = 0.809V_C^{1/3}$)^[2]. È comunque raccomandato utilizzare questi valori per basse concentrazioni di gas penetrante.

Gas	Temperatura critica T_C [K] ^[2]	Volume critico, V_C [cm ³ /mol] ^[2]	Diametro cinetico, d_k [Å] ^[2]	Temperatura di Lennard-Jones ϵ/k [K] ^[2]
He	5.2	57.5	2.6	10.2
H ₂	33.2	64.9	2.89	59.7
O ₂	154.6	73.5	3.46	106.7
N ₂	126.2	89.3	3.64	71.4
CO ₂	304.2	91.9	3.3	195.2
CH ₄	190.6	98.6	3.8	148.6

Tab. 5.2.2.3: Proprietà di gas usate in correlazioni di trasporto

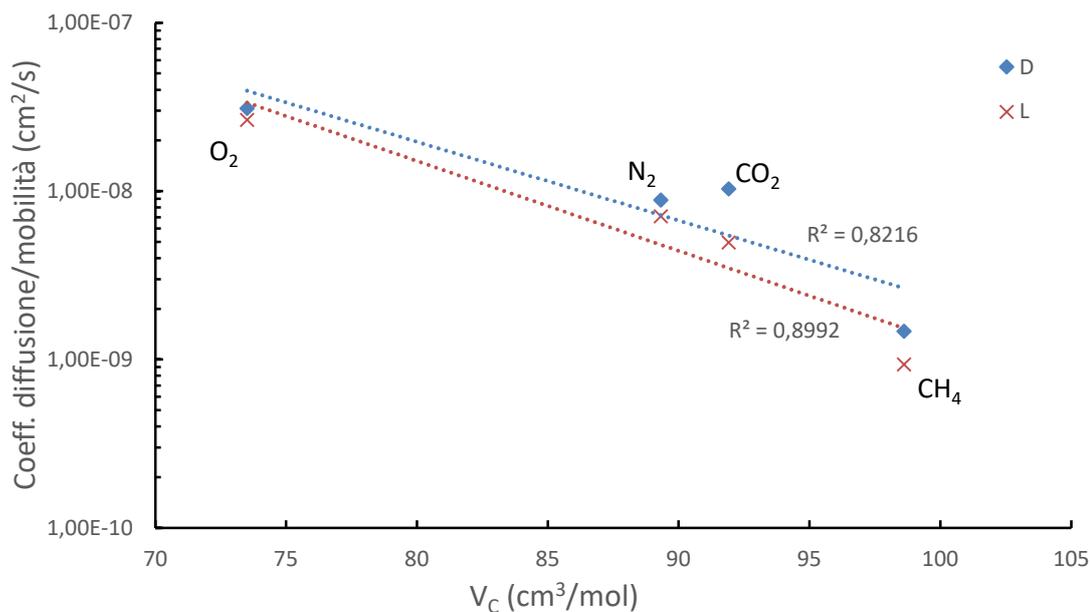


Fig. 5.2.2.4: dipendenza del coefficiente di diffusione e della mobilità rispetto al volume critico

L'interpolazione risulta essere più accurata utilizzando i valori di mobilità rispetto a quelli di diffusività e, come si vede dalla Fig.5.2.2.5, entrambe sono più precise rispetto a quella utilizzando il diametro cinetico.

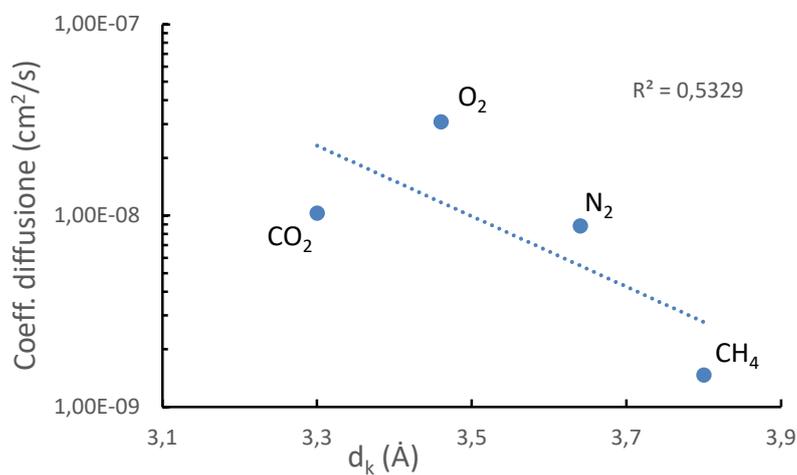


Fig. 5.2.2.5: dipendenza del coefficiente di diffusione rispetto al diametro cinetico a 35°C

Per quanto concerne il coefficiente di solubilità, questo è stato relazionato alla temperatura critica dei gas, ottenendo il seguente risultato (Fig. 5.2.2.6).

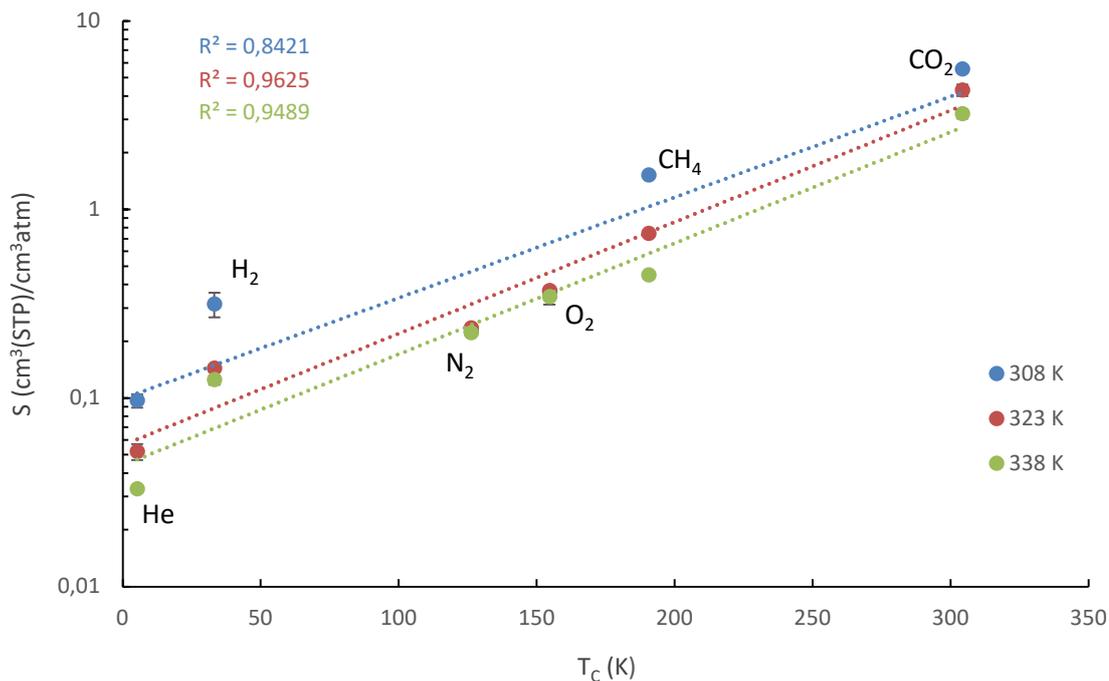


Fig.5.2.2.6: Dipendenza del coefficiente di solubilità per diversi gas a 3 temperature in membrane di PSf rispetto alla temperatura critica del penetrante.

Sebbene l'interpolazione sia buona, come dimostra il coefficiente di determinazione, soprattutto per 50°C e 65°C, è possibile ottenere una correlazione più precisa riducendo l'ampiezza dell'asse delle ascisse. Infatti, può essere utilizzato al posto di T_c , la temperatura di Lennard-Jones (ϵ/k) (Fig.5.2.2.7).

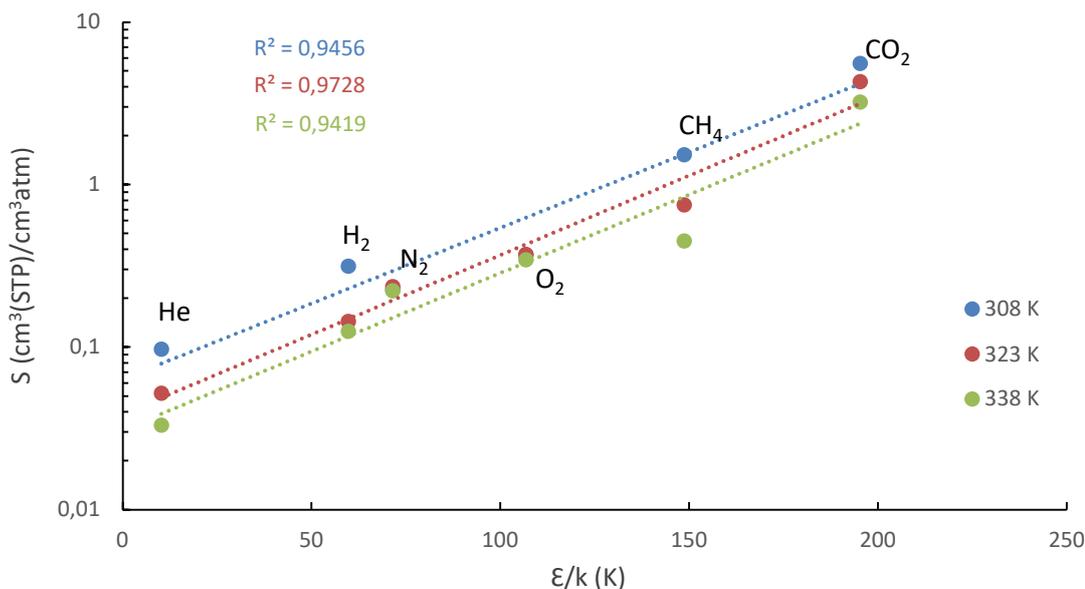


Fig. 5.2.2.7: Dipendenza del coefficiente di solubilità per diversi gas a 3 temperature in membrane di PSf rispetto alla temperatura di Lennard-Jones del penetrante.

Come si vede, i valori R^2 per 35°C e 50°C sono più elevati mentre rimane circa lo stesso per la linea di tendenza a 65°C. L'interpolazione risulta quindi essere più accurata, ma sono necessarie alcune precisazioni. Il guadagno in termini di precisione previsionale si è avuto, sostanzialmente, per la serie a 35°C, mentre per le altre 2 non si notano miglioramenti tangibili. Inoltre, i valori di T_c sono molto più facili da reperire rispetto al parametro ε/k , quindi non sempre si potrà andare a costruire un'interpolante con questi valori.

Qualitativamente, l'effetto dell'aumento della temperatura è ben visibile. Al crescere di T si ha un aumento del coefficiente di permeabilità dovuto ad un aumento di D . Per fare una valutazione quantitativa e calcolare le energie di attivazione si sono plottati i seguenti grafici (Fig. 5.2.2.8 – 5.2.2.10).

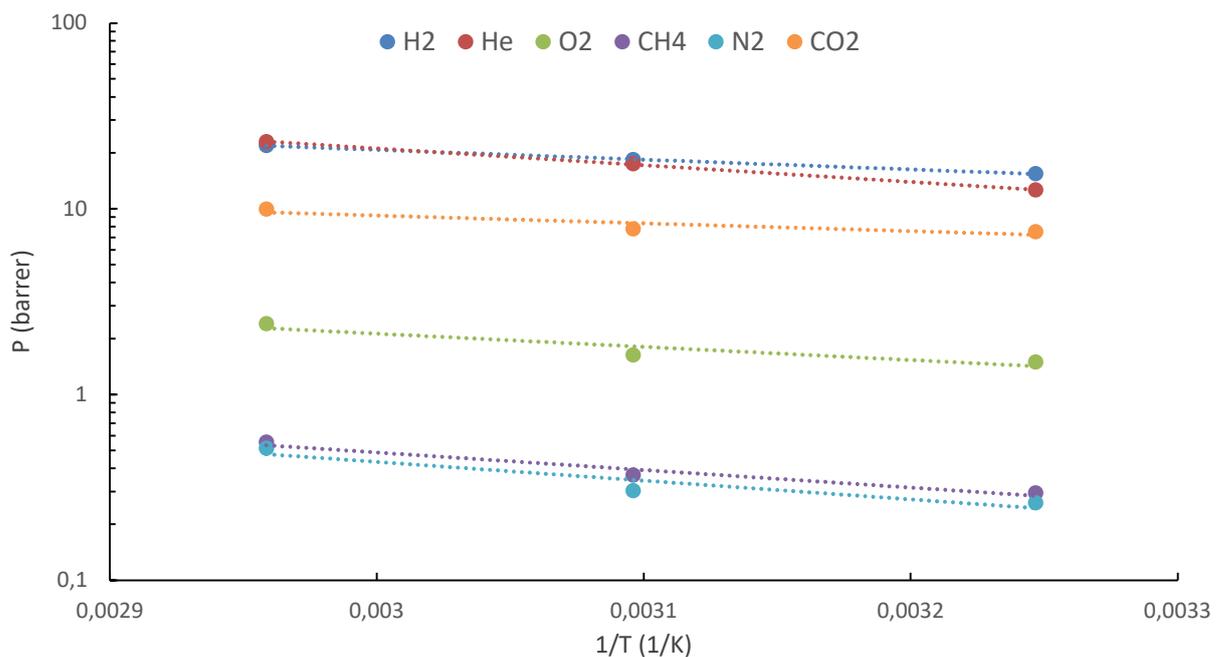


Fig.5.2.2.8: Dipendenza della permeabilità di 6 gas penetranti per membrane in PSf dalla temperatura

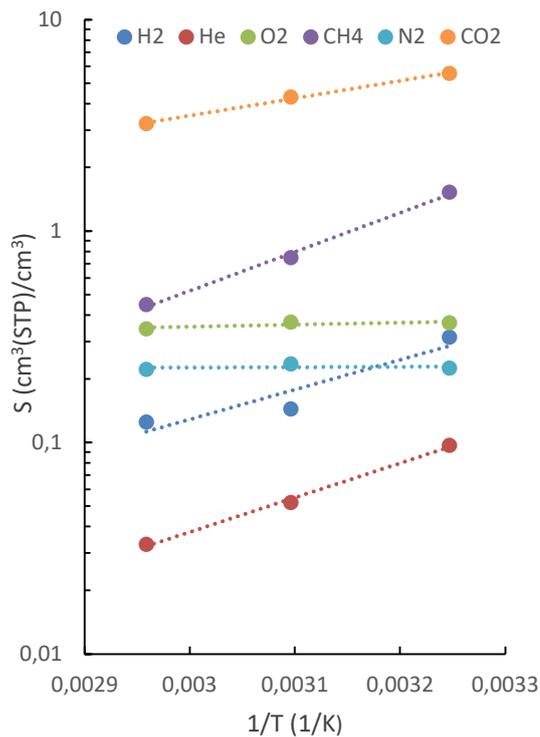


Fig.5.2.2.9: Dipendenza della solubilità di 6 gas penetranti per membrane in PSf dalla temperatura.

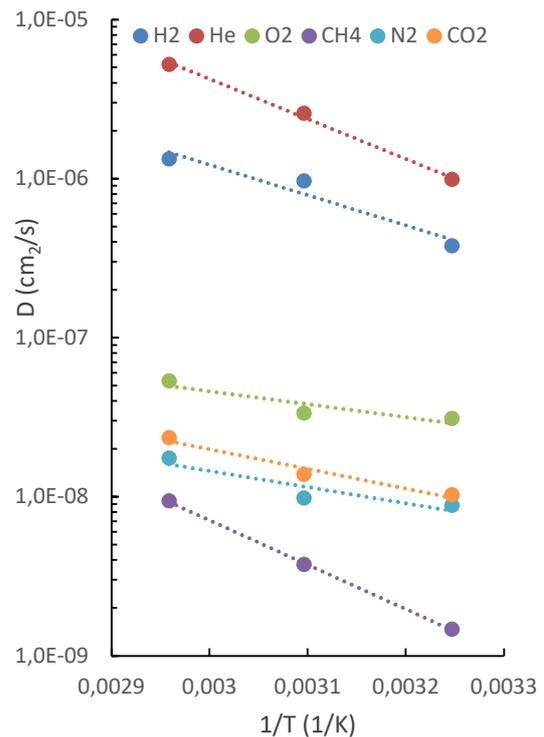


Fig.5.2.2.10: Dipendenza della diffusività di 6 gas penetranti per membrane in PSf dalla temperatura.

Conoscendo le equazioni interpolanti (Eq. 2.2.1, Eq. 2.4.1 ed Eq. 2.4.2) si sono calcolate le energie di attivazione per la permeazione e diffusione e l'entalpia di solubilizzazione, i valori sono riportati nella seguente tabella, Tab. 5.2.2.4.

Gas	E_P [kJ/mol]	E_D [kJ/mol]	ΔH_s [kJ/mol]	P_0 [barrer]	D_0 [cm ² /s]	S_0 [cm ³ (STP)/cm ³ atm]
H ₂	10.1	36.5	-26.9	793.71	$6.35 \cdot 10^{-1}$	$7.75 \cdot 10^{-6}$
He	17.3	48.2	-31.2	10678	$1.49 \cdot 10^{+2}$	$4.94 \cdot 10^{-7}$
CO ₂	8.03	23.7	-15.8	166.87	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-2}$
O ₂	13.6	15.6	-1.82	285.67	$1.26 \cdot 10^{-5}$	$1.83 \cdot 10^{-1}$
CH ₄	18.1	53.5	-35.3	333.22	$1.72 \cdot 10^0$	$1.52 \cdot 10^{-6}$
N ₂	19.3	23.7	-0.34	461.34	$1.64 \cdot 10^{-5}$	$2.00 \cdot 10^{-1}$

Tab.5.2.2.4: Energia di attivazione per la permeazione, diffusione ed entalpia di solubilizzazione e relativi parametri pre-esponenziali per 6 gas in membrane di PSf

Per quanto concerne la selettività ideale delle membrane in polisulfone, questa è stata valutata per tutte le possibili coppie di gas alle tre diverse temperature. Vengono riportati nella seguente tabella i risultati, Tab. 5.2.2.5.

	Temp. [°C]	α		Temp. [°C]	α
O ₂ /N ₂	35	5.74	He/CO ₂	35	1.68
	50	5.38		50	2.24
	65	4.70		65	2.30
CO ₂ /CH ₄	35	25.5	O ₂ /CH ₄	35	5.07
	50	21.1		50	4.42
	65	18.0		65	4.35
CO ₂ /O ₂	35	5.02	H ₂ /N ₂	35	59.2
	50	4.77		50	60.6
	65	4.13		65	42.7
H ₂ /CH ₄	35	52.4	He/O ₂	35	8.43
	50	49.8		50	10.7
	65	39.6		65	9.52
H ₂ /He	35	1.22	He/CH ₄	35	42.8
	50	1.05		50	47.3
	65	0.96		65	41.4
CO ₂ /N ₂	35	28.8	He/N ₂	35	48.3
	50	25.7		50	57.6
	65	19.4		65	44.7
H ₂ /CO ₂	35	2.06	CH ₄ /N ₂	35	1.13
	50	2.36		50	1.22
	65	2.20		65	1.08
H ₂ /O ₂	35	10.3			
	50	11.3			
	65	9.10			

Tab. 5.2.2.5: Valori di selettività ideale per membrana in PSf

5.2.3 Prove di permeazione per membrane a matrice mista

Per le membrane a matrice mista i dati ottenuti sono mostrati nella seguente tabella, Tab. 5.2.3.1.

Membrana	Temperatura [°C]	Gas penetrante	Permeabilità [barrer]	Diffusività [cm ² /s]	Solubilità [cm ³ (STP)/cm ³ atm]	
PSf+ZIF-8	35	H ₂	19.23	4.80E-07	0.307	
		He	17.36	3.85E-07	0.343	
		CO ₂	9.504	9.84E-09	7.344	
		O ₂	2.182	2.05E-08	0.814	
		CH ₄	0.984	5.90E-09	1.279	
		N ₂	0.740	1.96E-08	0.287	
	2% _{wt}	50	H ₂	22.35	7.34E-07	0.233
			He	21.36	6.22E-07	0.261
			CO ₂	10.45	1.38E-08	5.750
			O ₂	2.522	4.23E-08	0.454
			CH ₄	1.085	1.02E-08	0.814
			N ₂	0.710	1.91E-08	0.286
	65	65	H ₂	25.94	1.36E-06	0.148
			He	25.91	1.01E-06	0.198
			CO ₂	11.35	2.32E-08	3.709
			O ₂	2.903	5.87E-08	0.376
			CH ₄	1.158	1.52E-08	0.581
			N ₂	0.763	2.32E-08	0.283
35	35	H ₂	18.99	3.83E-07	0.381	
		He	17.60	4.60E-07	0.291	
		CO ₂	9.411	9.22E-09	7.761	
		O ₂	1.890	1.30E-08	1.110	
		CH ₄	0.368	1.46E-09	1.917	
		N ₂	0.335	6.40E-09	0.399	
4% _{wt}	50	H ₂	22.47	6.30E-07	0.381	
		He	21.70	1.09E-06	0.162	
		CO ₂	10.49	1.34E-08	5.934	
		O ₂	2.250	2.01E-08	0.854	
		CH ₄	0.496	3.02E-09	1.253	
		N ₂	0.366	7.12E-09	0.391	
65	65	H ₂	26.26	1.18E-06	0.170	
		He	24.57	1.81E-06	0.103	
		CO ₂	10.88	2.08E-08	3.987	
		O ₂	2.568	3.07E-08	0.641	
		CH ₄	0.576	4.18E-09	1.049	
		N ₂	0.562	1.16E-08	0.371	
35	35	H ₂	30.39	8.63E-07	0.280	
		He	26.41	1.04E-06	0.194	
		CO ₂	11.80	1.19E-08	7.523	
		O ₂	4.648	6.31E-08	0.560	
		CH ₄	4.299	5.86E-08	0.599	
		N ₂	3.875	6.75E-08	0.439	
8% _{wt}	50	H ₂	35.26	1.86E-06	0.149	
		He	31.72	1.39E-06	0.180	
		CO ₂	13.41	1.82E-08	5.624	
		O ₂	5.288	8.62E-08	0.467	
		CH ₄	4.559	8.28E-08	0.422	
		N ₂	3.550	6.21E-08	0.437	

PSf+ZIF-8 16% _{wt}	65	H ₂	37.72	2.43E-06	0.124
		He	34.80	1.98E-06	0.135
		CO ₂	14.14	2.35E-08	4.573
		O ₂	4.793	1.11E-07	0.331
		CH ₄	3.459	8.07E-08	0.326
		N ₂	3.023	7.03E-08	0.341
	35	H ₂	72.74	1.55E-06	0.371
		He	60.97	1.85E-06	0.255
		CO ₂	28.35	3.21E-08	6.721
		O ₂	16.19	1.37E-07	0.900
		CH ₄	23.55	5.30E-07	0.337
		N ₂	15.03	3.84E-07	0.312
	50	H ₂	73.32	1.62E-06	0.348
		He	59.71	2.33E-06	0.204
		CO ₂	25.49	3.50E-08	5.540
		O ₂	14.11	1.50E-07	0.716
		CH ₄	16.11	5.76E-07	0.212
		N ₂	13.02	4.02E-07	0.252
65	H ₂	71.90	2.82E-06	0.199	
	He	63.79	3.65E-06	0.139	
	CO ₂	24.96	4.36E-08	4.356	
	O ₂	12.41	1.38E-07	0.686	
	CH ₄	12.74	6.50E-07	0.149	
	N ₂	9.393	4.18E-07	0.171	

Tab. 5.2.3.1: valori di permeabilità, diffusività e solubilità ottenuti per membrane a matrice mista rispetto a 6 diversi gas penetranti a 35°C, 50°C e 65°C.

In questo caso, a differenza delle membrane in PSf puro, i termini di paragone bibliografici sono meno numerosi e non si accordano ugualmente bene con i valori trovati da questa attività sperimentale. È notevole la discrepanza tra i valori di permeabilità registrati da *Burmann et al.* [22] e *Mei et al.* [23] per H₂, O₂ e CO₂. A concentrazioni inferiori al 16%_{wt} si hanno valori che sono fino a 2,9 volte maggiori di quelli trovati in questo lavoro, per poi aver un'inversione di tendenza ad alte concentrazioni in cui le permeabilità qui trovate sono più elevate. Per metano e azoto, fatta eccezione per le membrane caricate al 4%_{wt}, i coefficienti di permeabilità qui trovati sono più alti (8%_{wt}), molto più alti (16%_{wt}) o circa li stessi (2%_{wt}). In ogni caso, è da notare anche una sostanziale differenza nei due lavori citati, infatti si ha:

$$\frac{P_{H_2,8\%}^{[4]}}{P_{H_2,7,5\%}^{[9]}} = 0.76, \quad \frac{P_{CH_4,8\%}^{[4]}}{P_{CH_4,7,5\%}^{[9]}} = 2.22 \quad e \quad \frac{P_{N_2,8\%}^{[4]}}{P_{N_2,7,5\%}^{[9]}} = 1.31.$$

A fronte di queste differenze, si sono valutati i coefficienti di permeabilità attraverso l'utilizzo di un modello predittivo, il modello di Maxwell [27, 28]. I risultati sono

mostrati nella seguente tabella (Tab. 5.2.3.2). I valori di permeabilità delle membrane in ZIF-8 puro sono stati presi dal lavoro di *Song et al.* [29] e riassunti in Tab. 5.2.3.3.

Permeabilità [barrer]									
2% _{wt}	[31]	[32]	[33]	(*)	8% _{wt}	[31]	[32]	[33]	(*)
H ₂	16.67	16.67	16.67	19.23	H ₂	20.65	20.68	20.65	30.39
N ₂	0.28	0.28	0.28	0.740	N ₂	0.35	0.35	0.35	3.875
CH ₄	0.32	0.32	0.32	0.984	CH ₄	0.40	0.40	0.40	4.299
CO ₂	8.10	8.11	-	9.504	CO ₂	10.02	10.05	-	11.80
O ₂	1.62	1.62	1.62	2.182	O ₂	2.00	2.01	2.00	4.648
4% _{wt}					16% _{wt}				
H ₂	17.94	17.95	17.94	18.99	H ₂	26.84	26.90	26.83	72.74
N ₂	0.30	0.30	0.30	0.335	N ₂	0.46	0.46	0.46	15.03
CH ₄	0.34	0.34	0.34	0.368	CH ₄	0.51	0.51	0.51	23.55
CO ₂	8.71	8.73	-	9.411	CO ₂	12.98	13.06	-	28.35
O ₂	1.74	1.74	1.74	1.890	O ₂	2.61	2.61	2.61	16.19

I valori di densità necessari per il calcolo della frazione volumetrica sono:
 $\rho_{\text{PSI}}=1.24 \text{ g/cm}^3$ [2] e $\rho_{\text{ZIF-8}}=0.95 \text{ g/cm}^3$ [30]

(*) Questo lavoro, sono riportati i valori del coeff. di permeabilità a 35°C

Tab. 5.2.3.2: valori di permeabilità calcolati secondo il modello di Maxwell

Gas penetrante	Riferimento		
	[31]	[32]	[33]
	Permeabilità [barrer]		
H ₂	5411	10333	4916
N ₂	466	890	412
CH ₄	430	794	376
CO ₂	1192	2658	-
O ₂	932	3118	759

Tab. 5.2.3.3: Coefficienti di permeabilità per 5 diversi gas in membrane in ZIF-8 puro

Come si può notare dai valori riportati non c'è una somiglianza di risultati tra le prove sperimentali, sia di questo lavoro sia rispetto ai lavori citati, con i coefficienti di permeabilità calcolati attraverso il modello di Maxwell. Per le membrane al 2%_{wt}, 8%_{wt} e 16%_{wt} si hanno scostamenti molto alti, specialmente per i gas lenti, metano e azoto, i quali per la membrana maggiormente caricata arrivano ad avere rispettivamente valori di permeabilità fino a 33 e 45 volte maggiori rispetto a quelle predette secondo Maxwell. Fa eccezione la membrana caricata con il 4%_{wt}, che presenta differenze percentuali al più del 9.4% rispetto a quelle calcolate attraverso il modello predittivo.

Come fatto per il caso delle membrane in PSf puro, sono state cercate possibili correlazioni per il coefficiente di diffusione e di solubilità. Nelle figure 5.2.3.1 e 5.2.3.2 sono mostrati i risultati.

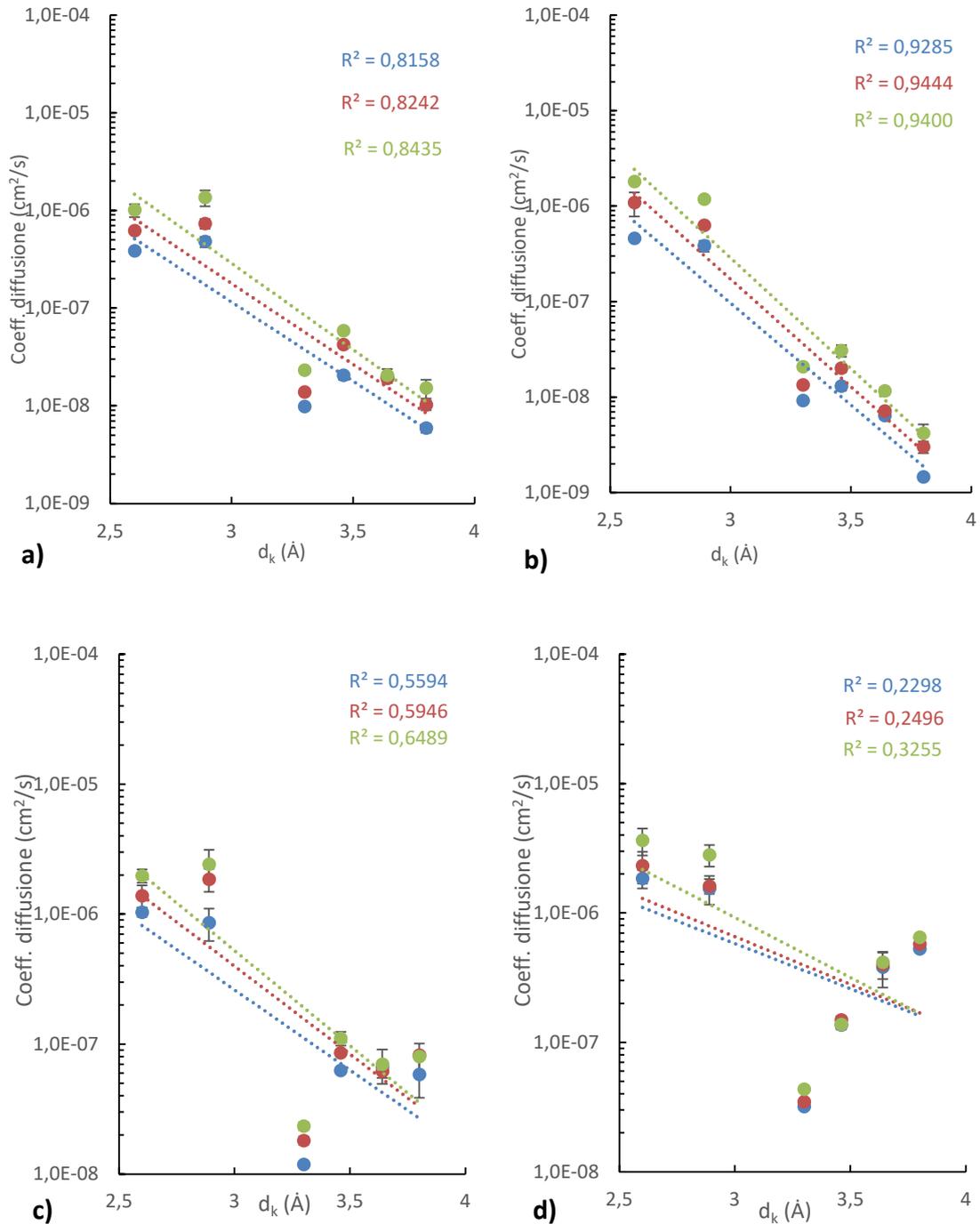


Fig.5.2.3.1: Dipendenza rispetto al diametro cinetico del coefficiente di diffusione per 6 gas e 3 diverse temperature, in azzurro 35°C, in rosso 50°C, in verde 65°C. a) membrana PSf+ZIF-8 2%_{wt} b) membrana PSf+ZIF-8 4%_{wt} c) membrana PSf+ZIF-8 8%_{wt} d) membrana PSf+ZIF-8 16%_{wt}

Mentre per le 2 membrane con bassi carichi di filler si ottengono delle buone interpolazioni con curve esponenziali, non si hanno dei buoni risultati per la membrana al 8%_{wt} e se ne hanno di pessimi per la membrana con il più alto contenuto di MOF. Sono state costruite anche curve interpolanti considerando il volume critico, ma i risultati ottenuti non erano migliori di quelli presentati.

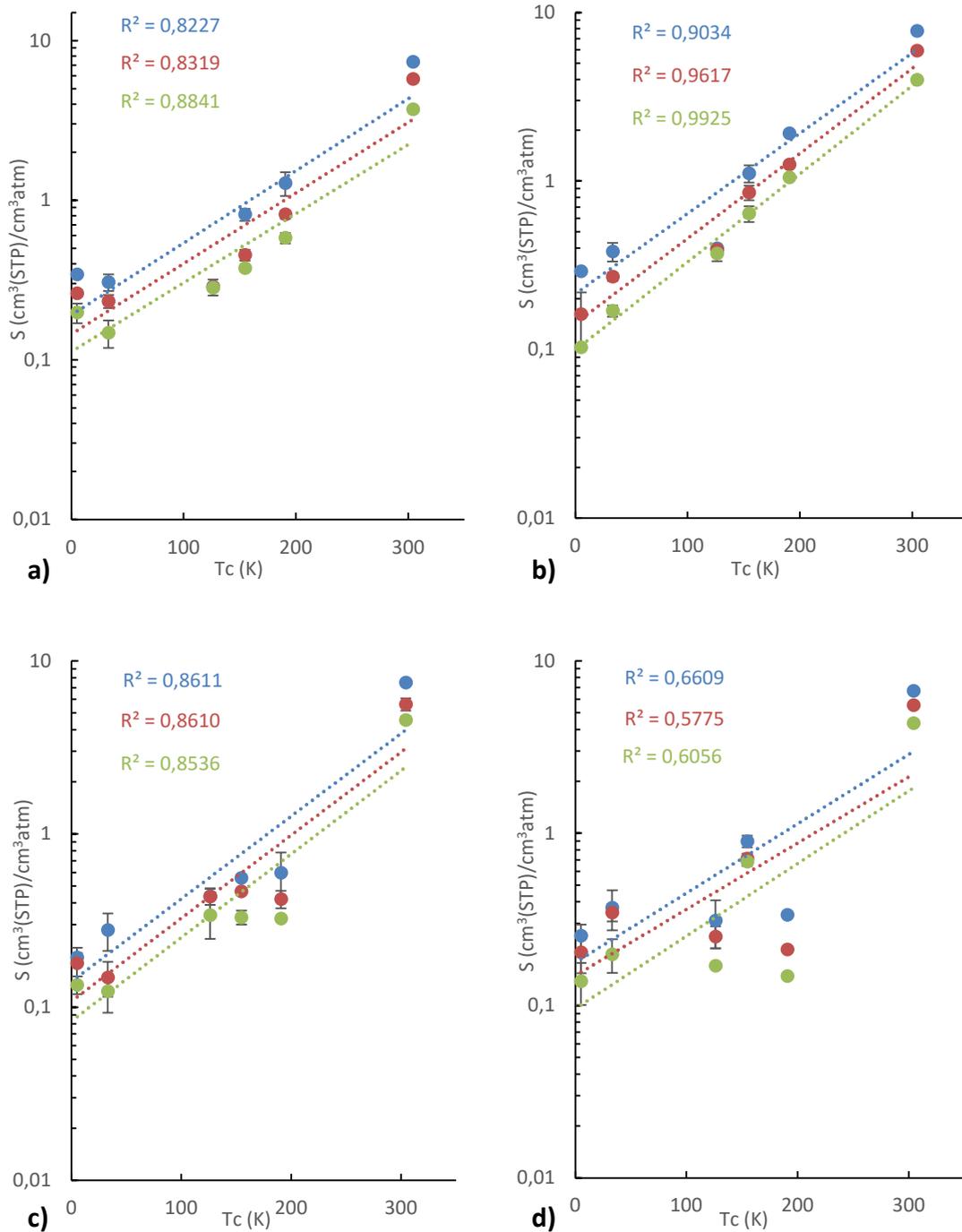


Fig.5.2.3.2: Dipendenza rispetto alla temperatura critica del coefficiente di solubilità per 6 gas e 3 diverse temperature, in azzurro 35°C, in rosso 50°C, in verde 65°C. a) membrana

PSf+ZIF-8 2%_{wt} b) membrana PSf+ZIF-8 4%_{wt} c) membrana PSf+ZIF-8 8%_{wt} d) membrana PSf+ZIF-8 16%_{wt}.

I grafici che correlano il coefficiente di solubilità e la temperatura critica mostrano una buona precisione del modello predittivo per la membrana PSf+ZIF-8 4%_{wt}, mentre il coefficiente di correlazione si abbassa per le membrane al 2%_{wt} e 8%_{wt}. Nella membrana con più alto carico di filler i valori di S non sono ben correlati con T_C . La solubilità è stata valutata anche in funzione di ε/k ottenendo correlazioni meno precise delle precedenti.

Come per le membrane in PSf puro si sono valutate le energie di attivazione per la permeabilità e diffusività e l'entalpia di solubilizzazione, di seguito sono riportati i valori ottenuti (Tab. 5.2.3.4).

	Gas	E_P [kJ/mol]	E_D [kJ/mol]	ΔH_s [kJ/mol]	P_0 [barrer]	D_0 [cm ² s]	S_0 [cm ³ (STP)/cm ³ atm]
2% _{wt}	H ₂	8.63	29.6	-21.0	558.1	$5.53 \cdot 10^{-2}$	$8.86 \cdot 10^{-5}$
	He	11.6	27.8	-15.8	1580	$1.98 \cdot 10^{-2}$	$7.09 \cdot 10^{-4}$
	CO ₂	5.12	24.6	-19.6	70.10	$1.44 \cdot 10^{-4}$	$3.60 \cdot 10^{-3}$
	O ₂	8.23	30.5	-22.4	54.26	$3.23 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$
	CH ₄	4.71	27.4	-22.8	6.213	$2.61 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$
	N ₂	0.83	1.25	-0.40	1.006	$3.15 \cdot 10^{-8}$	$2.46 \cdot 10^{-1}$
4% _{wt}	H ₂	9.34	32.4	-23.2	727.1	$1.16 \cdot 10^{-1}$	$4.53 \cdot 10^{-5}$
	He	9.66	39.7	-30.0	774.3	$2.56 \cdot 10^0$	$2.34 \cdot 10^{-6}$
	CO ₂	4.21	23.4	-19.2	49.28	$8.52 \cdot 10^{-5}$	$4.51 \cdot 10^{-3}$
	O ₂	8.85	24.8	-15.8	60.32	$2.06 \cdot 10^{-4}$	$2.32 \cdot 10^{-3}$
	CH ₄	13.0	30.5	-17.8	59.79	$2.30 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$
	N ₂	14.8	17.0	-2.08	100.9	$4.54 \cdot 10^{-6}$	$1.78 \cdot 10^{-1}$
8% _{wt}	H ₂	6.27	30.1	-23.7	355.0	$1.17 \cdot 10^{-1}$	$2.53 \cdot 10^{-5}$
	He	7.99	18.5	-10.4	606.5	$1.43 \cdot 10^{-3}$	$3.52 \cdot 10^{-3}$
	CO ₂	5.25	19.7	-14.4	92.71	$2.66 \cdot 10^{-5}$	$2.70 \cdot 10^{-2}$
	O ₂	0.99	16.3	-15.1	7.083	$3.70 \cdot 10^{-5}$	$1.59 \cdot 10^{-3}$
	CH ₄	-6.12	9.39	-17.6	0.416	$2.43 \cdot 10^{-6}$	$6.19 \cdot 10^{-4}$
	N ₂	-7.13	1.08	-7.17	0.243	$9.95 \cdot 10^{-8}$	$2.78 \cdot 10^{-2}$
16% _{wt}	H ₂	-0.32	17.0	-17.7	64.46	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$3.96 \cdot 10^{-4}$
	He	1.26	19.5	-17.4	98.49	$3.60 \cdot 10^{-3}$	$2.92 \cdot 10^{-4}$
	CO ₂	-3.71	8.77	-12.5	6.565	$9.63 \cdot 10^{-7}$	$5.19 \cdot 10^{-2}$

O ₂	-7.66	0.29	-7.91	0.813	1.58·10 ⁻⁷	3.99·10 ⁻²
CH ₄	-17.8	5.87	-23.6	0.022	5.20·10 ⁻⁶	3.34·10 ⁻⁵
N ₂	-13.5	2.45	-12.5	0.080	1.00·10 ⁻⁶	3.81·10 ⁻⁴

Tab 5.2.3.4: Energia di attivazione per la permeazione, diffusione ed entalpia di solubilizzazione e relativi parametri pre-esponenziali per 6 gas in membrane a matrice mista.

Per quanto riguarda le selettività ideali per le membrane a matrice mista, i risultati vengo riportati nella tabella sottostante, Tab. 5.2.3.5.

		ZIF-8 2% _{wt}	ZIF-8 4% _{wt}	ZIF-8 8% _{wt}	ZIF-8 16% _{wt}
O ₂ /N ₂	35°C	2.95	5.64	1.20	1.08
	50°C	3.55	6.15	1.49	1.08
	65°C	3.80	4.57	1.59	1.32
CO ₂ /CH ₄	35°C	9.66	25.6	2.74	1.20
	50°C	9.63	21.1	2.94	1.58
	65°C	9.80	19.0	4.09	1.96
CO ₂ /O ₂	35°C	4.36	4.98	2.54	1.75
	50°C	4.14	4.66	2.54	1.81
	65°C	3.91	4.24	2.95	2.01
H ₂ /CH ₄	35°C	19.5	51.6	7.07	3.09
	50°C	20.6	45.3	7.73	4.55
	65°C	22.4	45.6	10.9	5.64
H ₂ /He	35°C	1.11	1.08	1.15	1.19
	50°C	1.05	1.04	1.11	1.23
	65°C	1.00	1.07	1.08	1.13
CO ₂ /N ₂	35°C	12.8	28.1	3.04	1.89
	50°C	14.7	28.7	3.78	1.96
	65°C	14.9	19.4	4.68	2.66
H ₂ /CO ₂	35°C	2.02	2.02	2.58	2.57
	50°C	2.14	2.14	2.63	2.88
	65°C	2.29	2.41	2.67	2.88
H ₂ /O ₂	35°C	8.81	10.1	6.54	4.49
	50°C	8.87	9.99	6.67	5.20
	65°C	8.94	10.2	7.87	5.79
He/CO ₂	35°C	1.83	1.87	2.24	2.15
	50°C	2.04	2.07	2.37	2.34
	65°C	2.28	2.26	2.46	2.56
O ₂ /CH ₄	35°C	2.22	5.14	1.08	0.69
	50°C	2.32	4.54	1.16	0.88
	65°C	2.51	4.46	1.39	0.97

H ₂ /N ₂	35°C	26.0	56.7	7.84	4.84
	50°C	31.5	61.4	9.93	5.63
	65°C	34.0	46.7	12.5	7.65
He/O ₂	35°C	7.96	9.31	5.68	3.77
	50°C	8.47	9.65	6.00	4.23
	65°C	8.63	9.57	7.26	5.14
He/CH ₄	35°C	17.6	47.8	6.14	2.59
	50°C	19.7	43.8	6.96	3.71
	65°C	22.4	42.7	10.1	5.01
He/N ₂	35°C	23.5	52.5	6.82	4.06
	50°C	30.1	59.3	8.93	4.59
	65°C	34.0	43.7	11.5	6.79
CH ₄ /N ₂	35°C	1.33	1.10	1.11	1.57
	50°C	1.53	1.36	1.28	1.24
	65°C	1.52	1.02	1.14	1.36

Tab. 5.2.3.5: valori di selettività ideale per membrane a matrice mista PSf+ZIF-8 a diversi caricamenti

5.3 Analisi dei dati ottenuti e confronto

5.3.1 Variazione del coefficiente di permeabilità a suoi contributi relativi

Come si può notare dai dati nelle due sezioni precedenti, si ha un sostanziale aumento dei coefficienti di permeabilità nelle membrane a matrice mista rispetto a quelle con il solo polimero. L'aumento di P è una funzione crescente con il crescere del contenuto di filler nella fase continua. L'unica eccezione è rappresentata dalle membrane PSf+ZIF-8 4%_{wt} dove il flusso per unità di superficie rimane circa costante per i gas che permeano più velocemente H₂, He, CO₂ e O₂, mentre si registra un calo per i due gas più lenti CH₄ e N₂ (Fig. 5.3.1.1). Questo comportamento non è facilmente spiegabile se non supponendo un'alta concentrazione di difetti nella membrana come dimostrano le immagini del SEM. La formazione di cluster e aggregati di ampie dimensioni di filler nella matrice, può portare principalmente, a due tipologie di errore rilevabile macroscopicamente attraverso test di permeazione. Il primo è dovuto ad una concentrazione di filler più alta di quella nominale in una determinata zona della

membrana preparata, in cui è possibile che i cluster si combinino a formare un percorso preferenziale lungo lo spessore della membrana, questo porta a risultati del coefficiente di permeabilità sovrastimati; il secondo, che porta invece ad una sottostima della permeabilità, è dovuto ad una più bassa concentrazione locale.

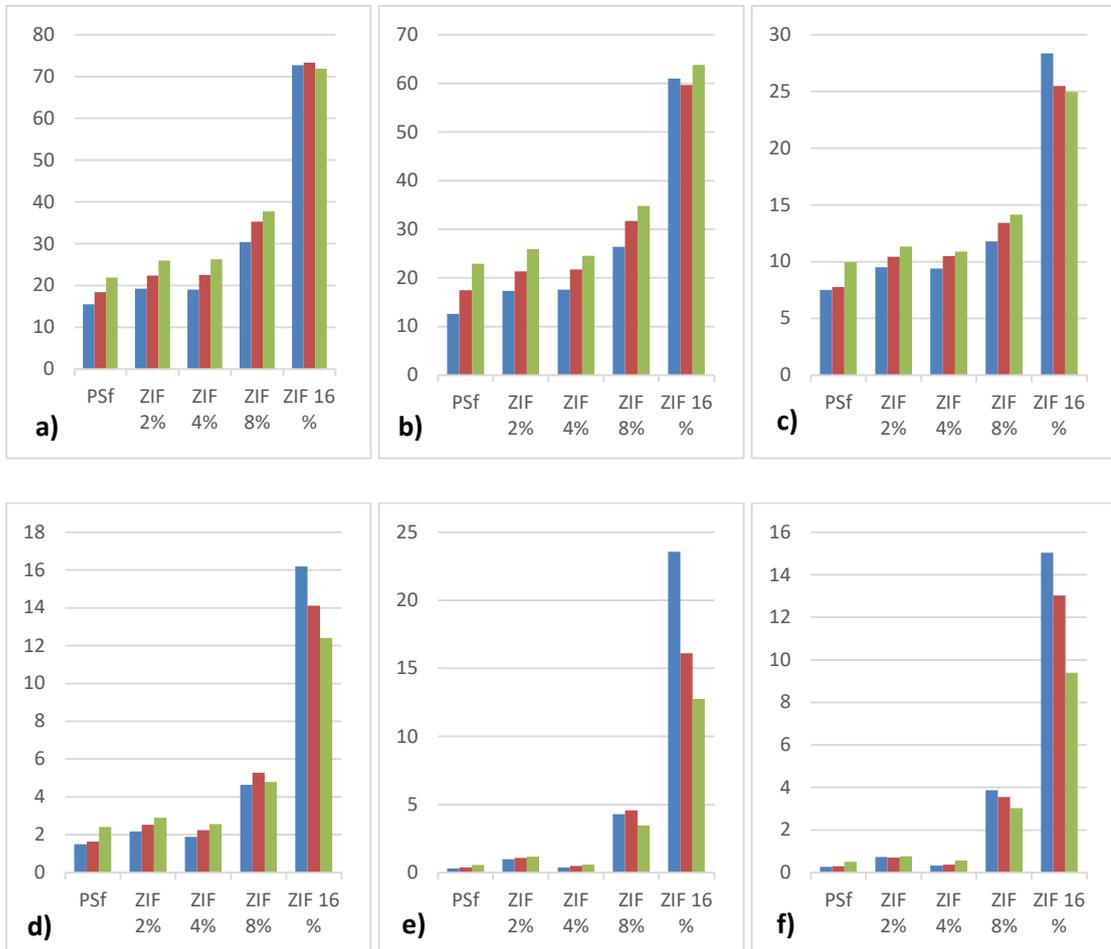


Fig. 5.3.1.1: Variazione del coefficiente di permeabilità rispetto alla percentuale di caricamento della membrana e alla temperatura. Rappresentati in blu i valori a 35°C, in rosso a 50°C e in verde a 65°C. a) H₂ b) He c) CO₂ d) O₂ e) CH₄ f) N₂.

L'effetto del riempitivo nella fase continua, come dimostrano i grafici sottostanti (Fig. 5.3.1.2), genera un aumento della velocità di diffusione e quindi una crescita di permeabilità.

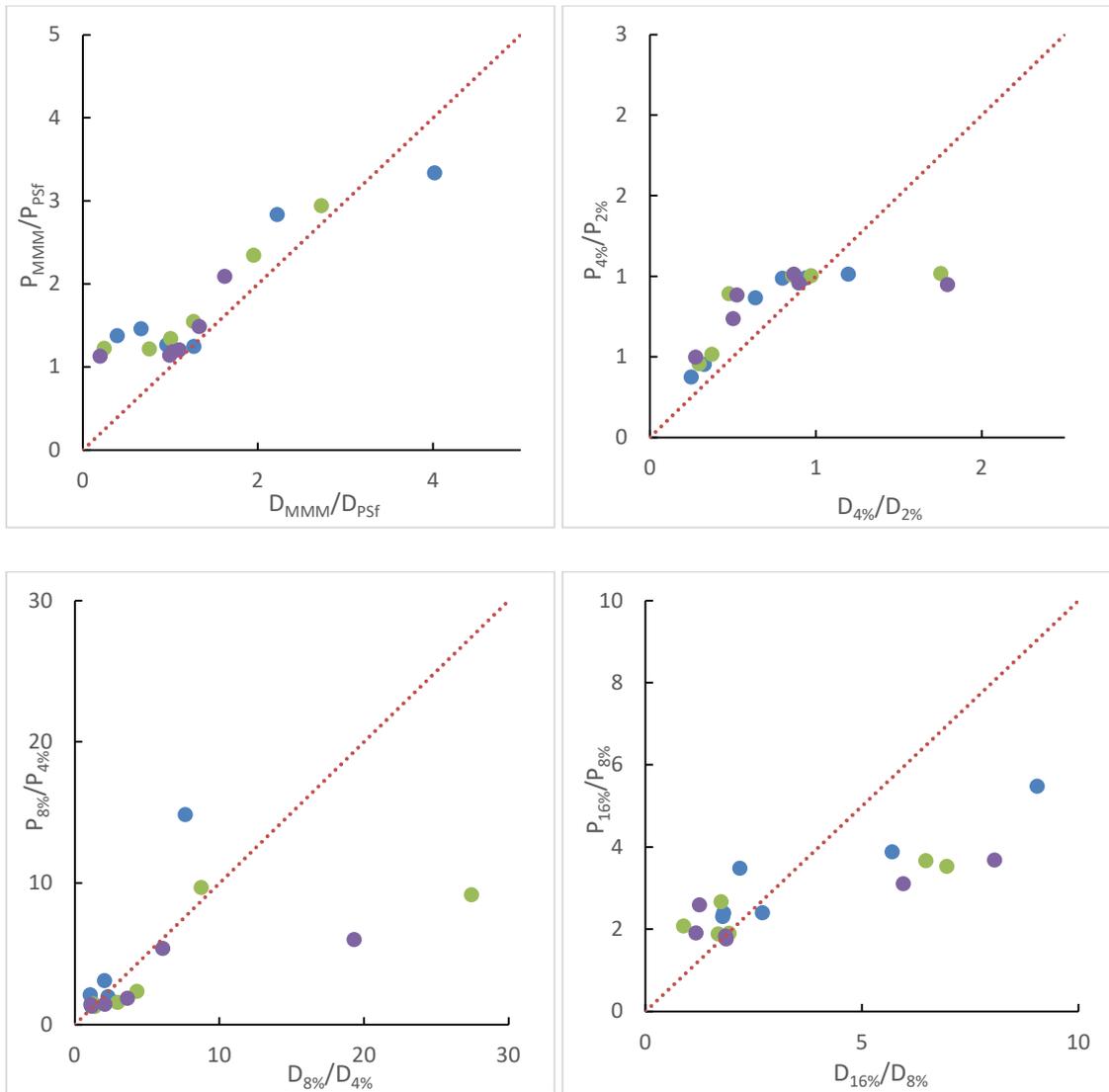


Fig. 5.3.1.2: Variazione del coefficiente di permeabilità rispetto al coefficiente di diffusione per tre temperature, 35°C in azzurro, 50°C in verde e 65°C in viola. La linea rossa tratteggiata rappresenta la bisettrice del piano.

Al crescere della temperatura, per ogni membrana, corrisponde ad un aumento della velocità di diffusione e una diminuzione del coefficiente di solubilità. Il risultato del prodotto, che definisce la permeabilità della membrana, porta ad un aumento della velocità di permeazione per membrane in PSf puro e quelle a bassa concentrazione di MOF. Mentre, al crescere del contenuto di filler diminuisce la crescita in termini di permeabilità data dall'aumento di temperatura, si ha un'inversione di tendenza per le membrane PSf+ZIF-8 16%_{wt}, dove all'aumento di T corrisponde una diminuzione di P . Questo comportamento, visibile in Fig. 5.3.1.1, viene confermato analizzando i valori relativi all'energia di attivazione per la permeazione, i quali, per membrane PSf+ZIF-8 16%_{wt}, risultano essere negativi. L'effetto dell'aumento di diffusività con il

crescere della temperatura viene bilanciato dalla diminuzione di solubilità (Fig. 5.3.1.3) e risulta preponderante per membrane ad alto contenuto di ZIF.

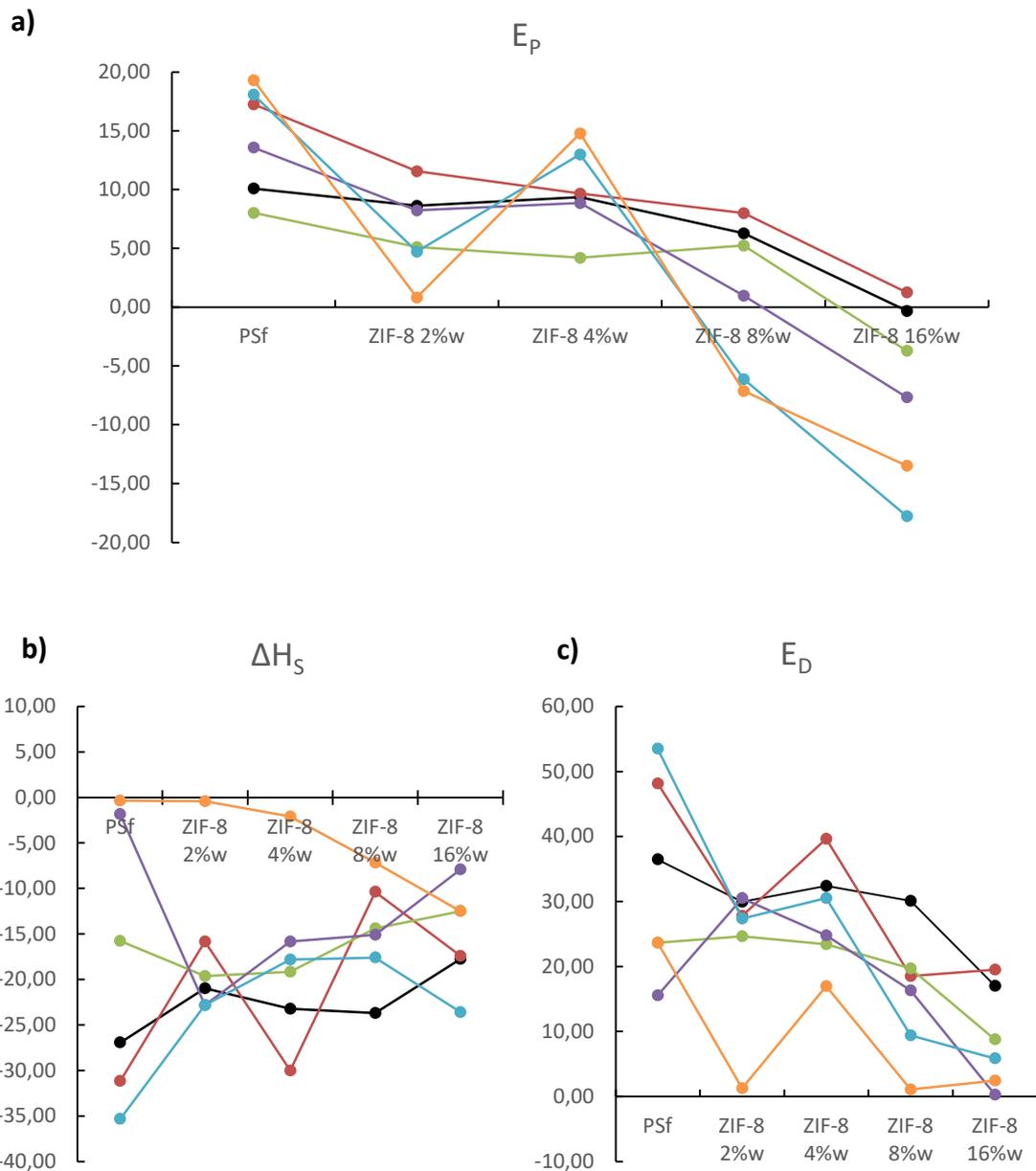
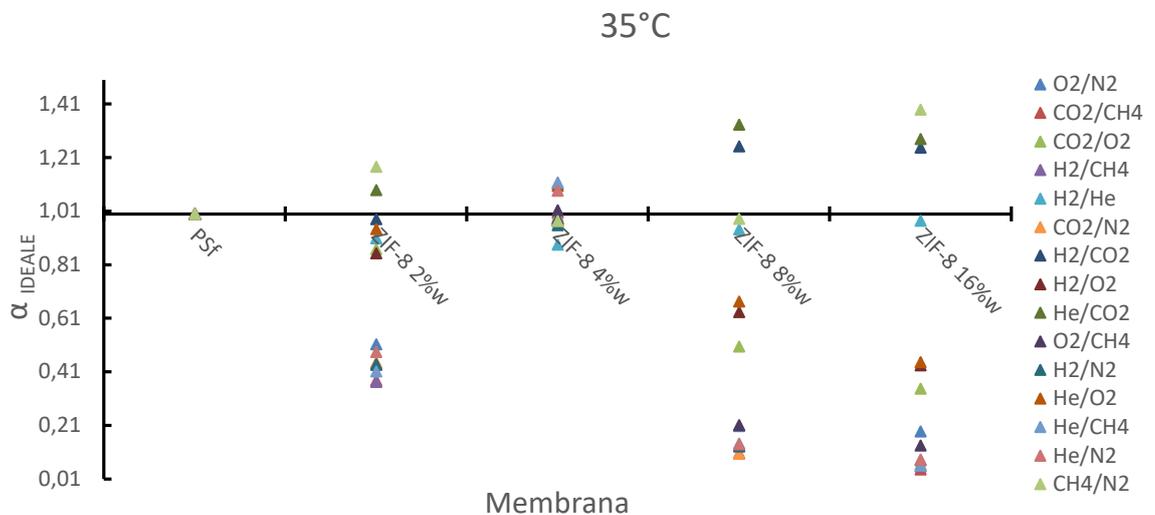


Fig.5.3.1.3: a) Variazione dell'energia di attivazione per la permeazione, b) variazione di energia di attivazione per la diffusione, c) variazione dell'entalpia di solubilizzazione, in funzione del contenuto di filler. In nero H₂, in rosso He, in verde CO₂, in viola O₂, in azzurro CH₄ e in arancione N₂.

5.3.2 Variazione della selettività ideale

Il guadagno dei coefficienti di permeabilità, ottenuto dall'aggiunta del riempitivo nelle matrici in polisulfone, in generale, non è accompagnato da una altrettanta crescita in termini di selettività ideale (Fig.5.3.2.1) (Tab. 5.2.2.5 e Tab. 5.2.3.5). Rispetto alle membrane in PSf puro, solo per le coppie H₂/He, He/CO₂, H₂/CO₂ e CH₄/N₂ aumenta la selettività. Per le coppie contenenti metano o azoto, le selettività calano drasticamente per le membrane PSf+ZIF-8 8%_{wt} e PSf+ZIF-8 16%_{wt}, in quanto si ha un aumento della velocità di permeazione molto maggiore che per altri gas. Un risultato notevole è che, per le membrane a matrice mista, al crescere della temperatura aumenta anche la selettività per quasi tutte le coppie di gas, mentre per le membrane in PSf puro questa diminuisce o rimane circa costante al variare di *T*. (Fig. 5.3.2.2).



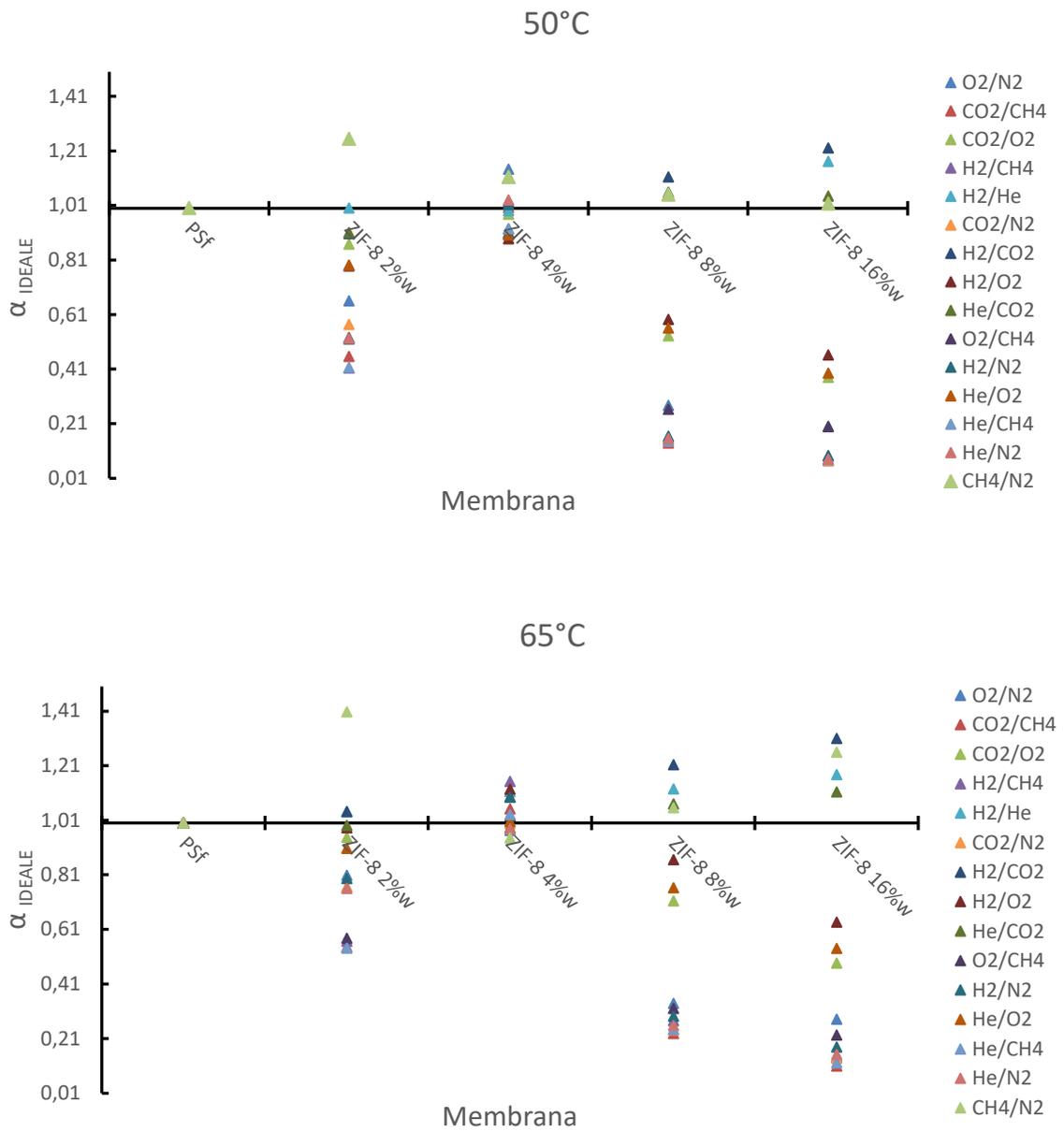
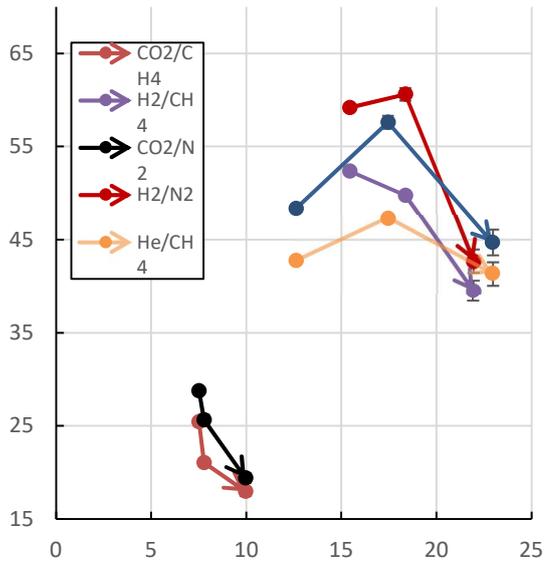
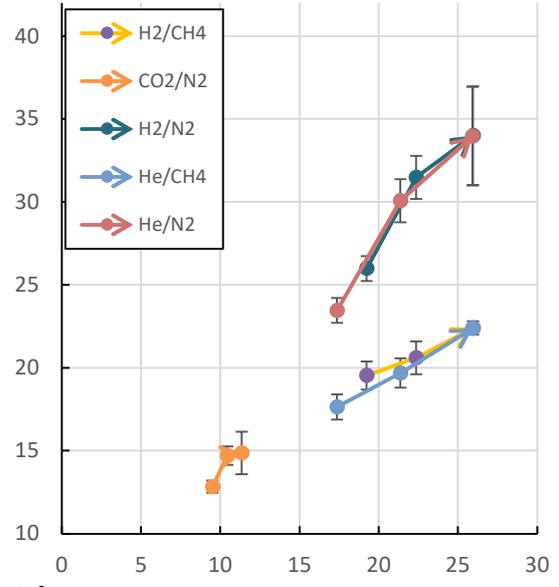


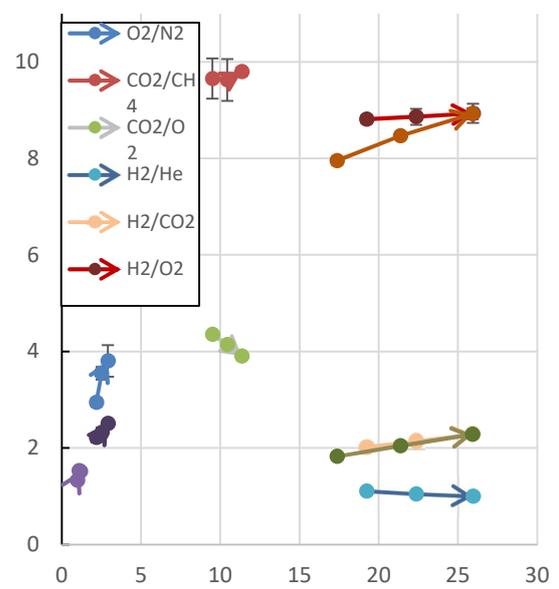
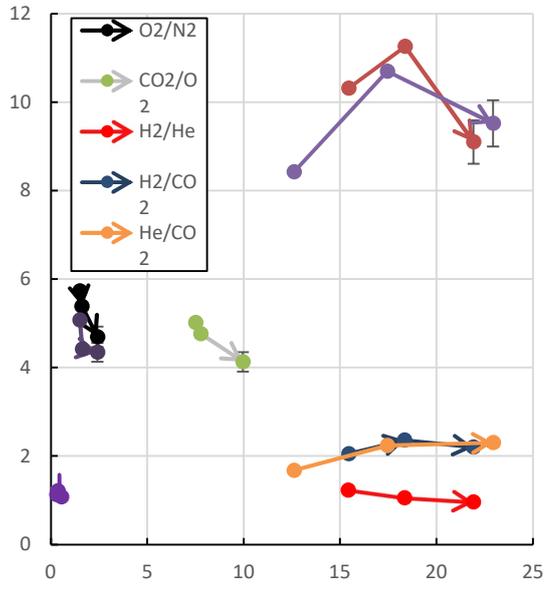
Fig. 5.3.2.1: Variazione di α in funzione della membrana rispetto alle selettività in membrane di PSf a tre diverse temperature.

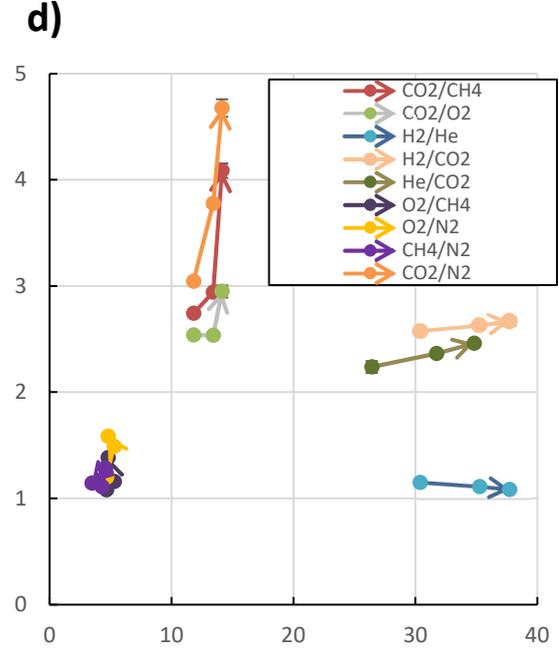
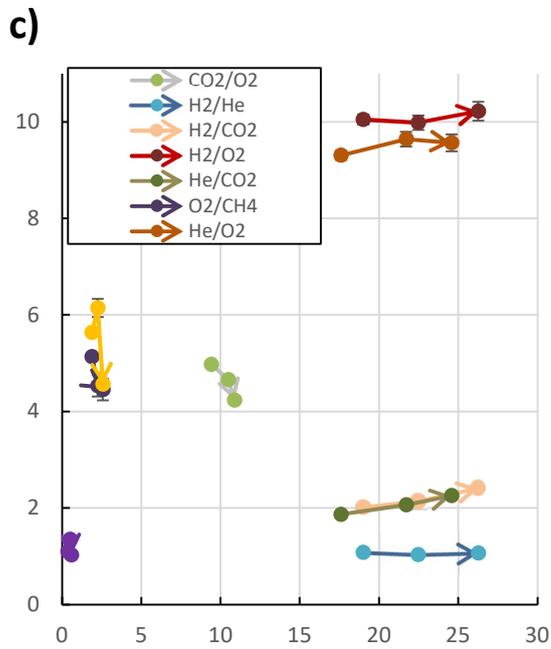
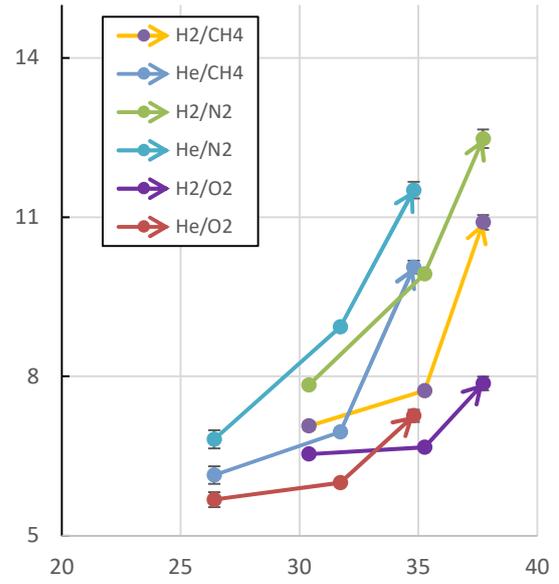
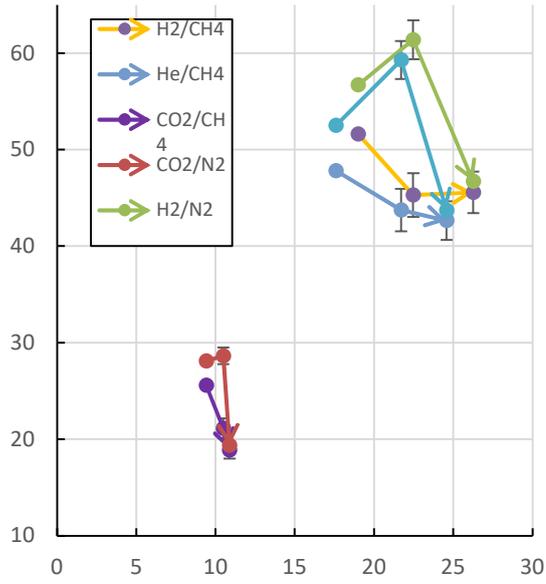


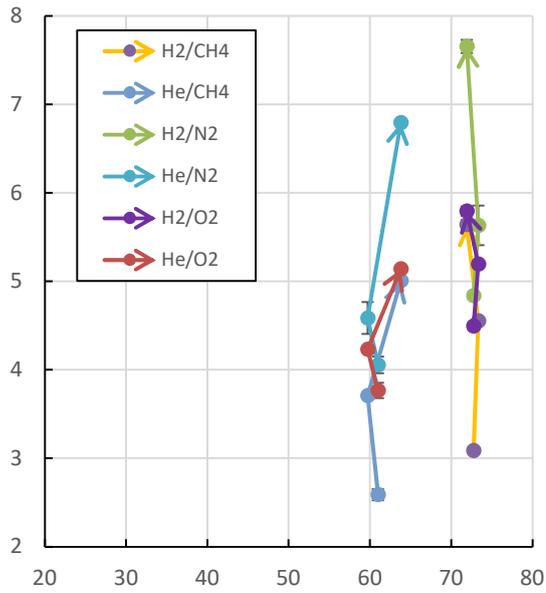
a)



b)







e)

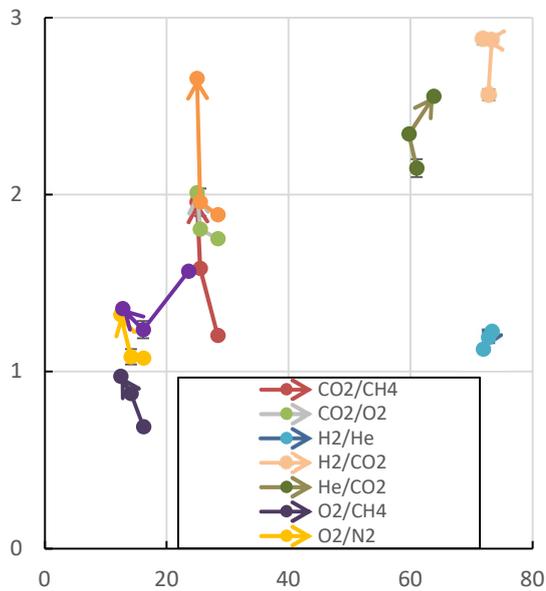


Fig. 5.3.2.2: Variazione del coefficiente di permeabilità (ascisse) con la selettività ideale (ordinate) per diverse coppie di gas a 3 temperature 35°C, 50°C e 65°C (T crescente nel verso indicato dalla freccia) per 5 diverse membrane a) PSf b) PSf+ZIF-8 2%_{wt} c) PSf+ZIF-8 4%_{wt} d) PSf+ZIF-8 8%_{wt} e) PSf+ZIF-8 16%_{wt}.

6. Conclusioni

Il presente lavoro, in cui vengono presentati i risultati ottenuti da un'attività sperimentale di preparazione e caratterizzazione di membrane costituite con materiali di nuova generazione, ha come scopo quello di andare a setacciare possibili campi di utilizzo di una tecnologia che risulta essere relativamente nuova, come quella delle separazioni a membrana. Attraverso l'utilizzo di materiali di seconda generazione, come i *metal organic framework*, sempre più ampiamente studiati nell'ultimo decennio, si è cercato di individuare i punti di forza e le criticità di membrane di questo tipo con la consapevolezza che un'analisi come questa può rappresentare solo il possibile inizio di una ricerca più approfondita. I risultati mostrati in queste pagine, infatti, sono dati di permeazione di gas puri ottenuti con test in condizioni che, nella maggior parte delle applicazioni industriali, sono difficilmente replicabili, ma rappresentano un necessario passaggio per lo screening di nuovi materiali per nuove applicazioni e la promozione della ricerca in questo campo.

Un importante risultato derivante da questo lavoro è sicuramente quello della vera e propria fabbricazione delle membrane a matrice mista. Queste, infatti, da un punto di vista meccanico, sono risultate essere molto resistenti, più del polimero puro che nella comune pratica di laboratorio è risultato essere abbastanza fragile, tanto da dover utilizzare alcuni accorgimenti per prevenirne la rottura nell'impianto di permeazione.

Il risultato dei test fatti sulle membrane in PSf ha confermato, grazie al riscontro con i dati di letteratura, una corretta esecuzione delle prove di laboratorio. Lo stesso non è potuto avvenire per le membrane a matrice mista qui analizzate che hanno scarsi riferimenti bibliografici, i quali non sembrano essere in pieno accordo tra di loro e con i risultati qui presentati. Infatti, un grosso limite di questo lavoro dettato dalla durata delle prove, è stato quello di non aver ripetuto i test su più di una membrana per poter confermare o meno la ripetibilità delle prove fatte. Tuttavia, ogni test è risultato perfettamente riproducibile per lo stesso campione, anche dopo essere stato sottoposto a temperature diverse.

L'analisi attraverso la microscopia a scansione elettronica ha permesso di poter valutare la bontà o meno delle membrane prodotte, che sono risultate avere una bassa concentrazione di difetti e una buona dispersione del filler nella fase continua, con l'eccezione della membrana PSf+ZIF-8 4%_{wt}. Questa, infatti, presentava più e più grandi aggregati di MOF che probabilmente hanno compromesso i risultati delle prove effettuate.

I test di permeazione hanno dimostrato che per le membrane con il riempitivo, rispetto a quelle in polisulfone, si ottiene un notevole incremento in termini di permeabilità, dovuto in generale ad un aumento della velocità di diffusione, ma si è registrata anche una riduzione di selettività ideale. Quest'ultima si è rivelata essere una funzione crescente con la temperatura per le membrane con ZIF, proprietà importante se si pensa alle applicazioni industriali nelle quali, alle volte, si rende necessario un raffreddamento e depressurizzazione di correnti gassose per poter essere trattate con tecnologie a membrana.

In conclusione, un tale lavoro di sintesi e caratterizzazione di membrane, non è sufficiente a dimostrare o meno l'efficienza di queste per possibili applicazioni in campo industriale ma può essere utilizzato per indirizzare e promuovere futuri lavori di ricerca con materiali simili.

7. Bibliografia

- [1] R. W. Baker, B. T. Low, Gas Separation Membrane Materials: A Perspective, *Macromolecules*, 2014, 47, 6999–7013.
- [2] Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman B. D., Pinnau I., Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, 2006.
- [3] C. Zhang, R. P. Lively, K. Zhang, J. R. Johnson, O. Karvan, W. J. Koros, Unexpected molecular sieving properties of zeolitic imidazolate frameworks-8, *Journal of physical chemistry letters*, 2012, 3, 2130-2134.
- [4] Williams J. G., Baker R. W., The solution-diffusion model: a review, *Journal of membrane science* 107 (1995), 1-21.
- [5] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science* 62 (1991) 165.
- [6] L.M. Roberson, The upper bound revisited, *Journal of membrane science* 320 (2008) 390-400.
- [7] B. Comesana-Gandara, J. Chen, C.G. Bezzu, M. Carta, I. Rose, M.C. Ferrari, E. Esposito, A. Fuoco, J.C. Jansen, N.B. McKeown, Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity, *Energy environmental science*, 2019, 12, 2733-2740.
- [8] R. Swaidan, B. Ghanem, I. Pinnau, Fine-Tuned Intrinsically Ultramicroporous Polymers Redefine the Permeability/Selectivity Upper Bounds of Membrane-Based Air and Hydrogen Separations, *ACS Macro Lett.* 2015, 4, 947–951.
- [9] Mehio N., Dai S., Jiang D., Quantum mechanical basis for kinetic diameters of small gaseous molecules, *The journal of physical chemistry A*, 2014, 118, 1150–1154.
- [10] D.W. van Krevelen, *Properties of polymers*, Elsevier, IV edition, 2009, 655-701.
- [11] C. M. Zimmerman, W. J. Koros, Polypyrrolones for Membrane Gas Separations. II. Activation Energies and Heats of Sorption, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 37, 1251–1265 (1999).
- [12] J. K. Adewole, A. L. Ahmad, S. Ismail, C. P. Leo, A. S. Sultan, Comparative studies on the effects of casting solvent on physicochemical and gas transport properties of dense polysulfone membrane used for CO₂/CH₄ separation, *J. APPL. POLYM. SCI.* 2015, 42205-42215.

- [13] S. S. M. Lock, K. K. Lau, N. Jusoh, A. M. Shariff, Y. F. Yeong, C. L. Yiinb, S. A. A. Taqvic, Physical property and gas transport studies of ultrathin polysulfone membrane from 298.15 to 328.15 K and 2 to 50 bar: atomistic molecular simulation and empirical modelling, *The Royal Society of Chemistry*, 2020, 10, 32370–32392.
- [14] Rowe, B. W.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. In *Membrane Engineering for the Treatment of Gases*; Drioli, E., Barbier, G., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2011; Vol. 1, Chapter 3, pp 58–83.
- [15] J. S. McHattie, W. J. Koros, D. R. Paul, Gas transport properties of polysulphones: 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings, *Polymer*, 1991, Volume 32, Number 5.
- [16] G.C. Kapantaidakis, S.P. Kaldis, X.S. Dabou, G.P. Sakellaropoulos, Gas permeation through PSF-PI miscible blend membranes, *Journal of Membrane Science*, 110, 1996, 239-247.
- [17] T.A. Barbari, S.S. Datwani, Gas separation properties of polysulfone membranes treated with molecular bromine, *Journal of Membrane Science*, 107, 1995, 263-266.
- [18] A.J. Erb, D.R. Paul, Gas sorption and transport in polysulfone, *Journal of Membrane Science*, 8, 1981, 11-22.
- [19] K. Ghosal, R. T. Chern, B. D. Freeman, W. H. Daly, I. I. Negulescu, Effect of Basic Substituents on Gas Sorption and Permeation in Polysulfone, *Macromolecules*, 1996, 29, 4360-4369.
- [20] J. Wang, Y. Kamiya, Concurrent measurements of sorption and dilation isotherms and diffusivity for polysulfone membrane/carbon dioxide system, *Journal of Membrane Science* 98 (1995) 69-76.
- [21] F. Doghieri, G.C. Sarti, Solubility, diffusivity and mobility of n.pentane and ethanol in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Journal of polymer science, part B*, vol. 35, 1997, 2245-2258.
- [22] P. Burmann, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, Mixed matrix membranes comprising MOFs and porous silicate fillers prepared via spin coating for gas separation, *Chemical Engineering Science*, 107, 2014, 66–75.
- [23] X. Mei, S. Yang, P. Lu, Y. Zhang, J. Zhang, Improving the Selectivity of ZIF-8/Polysulfone-Mixed Matrix Membranes by Polydopamine Modification for H₂/CO₂ Separation, *Frontiers in Chemistry*, July 2020, Volume 8, Article 528.
- [24] Minelli, M. et al. Oxygen permeability of novel organic-inorganic coatings: I. Effects of organic-inorganic ratio and molecular weight of the organic component. *Eur. Polym. J.* 44, 2581–2588 (2008).

- [25] Rutherford S.W., Do D.D., Review of time lag permeation technique as a method for characterization of porous media and membranes, *Adsorption* 3, 283-312 (1997).
- [26] D. Liu, X. Ma, H. Xi, Y.S.Lin, Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes, *Journal of Membrane Science*, 451, 2014, 85–93.
- [27] B. Shimekit, H. Mukhtar, T. Murugesan, Prediction of the relative permeability of gases in mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 373, 2011, 152–159.
- [28] H. Vinh-Thang, S. Kaliaguine, Predictive Models for Mixed-Matrix Membrane Performance: A Review, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 4980–5028.
- [29] Q. Song, S. K. Nataraj, M. V. Roussanova, J. C. Tan, D. J. Hughes, W. Li, P. Bourgoin, M. A. Alam, A. K. Cheetham, S. A. Al-Muhtasebd, E. Sivaniah, Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation, *Energy and environmental science*, issue 8, 2012.
- [30] D. Liu, X. Ma, H. Xi, Y.S.Lin, Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes, *Journal of Membrane Science*, 451, 2014, 85–93.
- [31] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke and J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 16000-16001.
- [32] M. C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G. V. Barnett and H. K. Jeong, *Langmuir*, 2010, 26, 14636-14641.
- [33] H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y. S. Li and J. Caro, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 2262-2269.