

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MATERIALI

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e di Processo

TESI DI LAUREA

in

Meccanica dei Fluidi e Fenomeni di Trasporto M

**MODELLAZIONE E APPLICAZIONE DI PROCESSI A MEMBRANA E
SISTEMI INTEGRATI CON *PRESSURE SWING ADSORPTION* PER LA
PURIFICAZIONE DI IDROGENO DA *SYNGAS***

CANDIDATO

Marta Toscani

RELATORE

Prof. Matteo Minelli

CORRELATORE

Ing. Valerio Corradetti

Anno Accademico 2021/2022

Indice

Abstract	1
1. Introduzione	2
1.1 <i>Hydrogen value chain</i>	2
1.1.1 Metodi di produzione dell'idrogeno	5
1.1.2 Campi di utilizzo dell'idrogeno puro	7
1.2 Tecniche di purificazione dell'idrogeno	9
1.3 Produzione di idrogeno da syngas	19
1.3.1 Bio-syngas da gassificazione	20
2. Membrane per la purificazione di idrogeno	22
2.1 Stato dell'arte	22
2.1.1 Permeabilità e selettività delle membrane	22
2.1.2 Classificazione delle membrane	24
2.1.3 <i>Trade-off del Robeson upper bound</i>	29
2.2 Configurazioni delle membrane	30
3. Modelli di trasporto per la separazione delle specie in fase gas	35
3.1 Modello <i>Solution-diffusion</i>	35
3.1.1 Modelli delle configurazioni di processo	40
3.1.1.1 <i>Complete mixing</i>	43
3.1.1.2 <i>Cross-flow</i>	46
3.1.1.3 Equicorrente	48
3.1.1.4 Controcorrente	50
3.1.2 Validazione e confronto dei modelli	50
4. Metodi di simulazione dei processi a membrana	53
4.1 Moduli a membrana	53
4.1.1 Modello implementato in <i>Excel</i> per il trasporto nel modulo a membrana	
4.1.2 Aspetti caratteristici di una modellazione rigorosa	56
4.1.3 Stima delle perdite di carico e calcolo area moduli	58
4.1.4 Modello implementato in <i>Aspen Custom Modeler</i> per il trasporto nel modulo a membrana	61

5. Metodi di simulazione dei processi integrati con PSA	65
5.1 Modellazione della PSA in <i>Aspen Adsorption</i>	65
5.2 Simulazione in <i>Aspen Hysys</i>	74
6. Analisi dei risultati	80
6.1 Processi a membrana	80
6.1.1 Materiali polimerici	80
6.1.2 Processi single-stage	85
6.1.2.1 Tipologie moduli	85
6.1.2.2 Configurazioni	86
6.1.3 Processi multi-stage	97
6.1.3.1 Processi a membrana a due stadi	97
6.1.3.2 Processi a membrana a tre stadi	103
6.1.3.3 Secondo stadio del retentato con ricircolo	105
6.1.3.4 Secondo stadio del permeato con ricircolo	106
6.1.3.5 Configurazioni con combinazioni di membrane H ₂ -selettive e CO ₂ -selettive	107
6.2 Processi integrati	109
6.2.1 Membrana H ₂ -selettiva e PSA	110
6.2.2 Membrana CO ₂ -selettiva e PSA	111
6.2.3 PSA e membrana CO ₂ -selettiva con ricircolo	115
6.2.4 PSA e membrana H ₂ -selettiva con ricircolo	116
7. Valutazione economica	118
8. Conclusioni	126

Bibliografia e sitografia

Abstract

Questo studio ha vagliato metodi di separazione dell'idrogeno da correnti di syngas provenienti da processi di gassificazione. Eseguendo un'attenta analisi dello stato dell'arte delle tecnologie per la purificazione dell'idrogeno si è approfondito lo studio dei sistemi a membrane polimeriche, essendo risultate queste le più promettenti da testare.

A tal fine si è sviluppato un modello semplificato della membrana in configurazione *cross-flow*, in grado di simulare il trasporto di tipo *solution-diffusion* delle specie gassose attraverso il polimero, con l'ausilio di software quali *Aspen Custom Modeler* e *Aspen Simulation Workbook*. Con il modello sono state valutate le prestazioni, in termini di purezza e recovery dell'idrogeno, di moduli a membrane costituiti da materiali commerciali e di scala di laboratorio, sia H₂-selettivi, sia CO₂-selettivi. Per poter simulare processi completi di configurazioni multistage e ricicli si è interfacciato il modello con *Aspen HYSYS*.

Nella fase successiva sono stati simulati processi integrati, coinvolgendo membrane e PSA (*Pressure Swing Adsorption*), sviluppati in varie configurazioni. Per simulare la PSA all'interno del processo di separazione se ne è implementato un modello, realizzato con lo specifico programma *Aspen Adsorption*.

Analizzando le performance delle diverse configurazioni, poste a confronto con la simulazione di riferimento della sola PSA, si è osservato che molte combinazioni permettono di ottenere un risultato migliorativo rispetto al caso base e rispettano l'obiettivo target di purezza del 99,99% e di recovery dell'H₂ superiore al 53%.

Per una valutazione economica del processo è stata effettuata una stima dei costi capitali e operativi delle migliori configurazioni e correlandoli ai ricavi derivanti dalla vendita del prodotto puro sono stati ottenuti i possibili guadagni netti.

I risultati ottenuti si ritiene siano promettenti per successive indagini e future applicazioni nel campo, ad oggi di grande interesse e in crescente espansione, della purificazione dell'idrogeno e non solo.

1. Introduzione

In questo periodo storico il crescente fabbisogno energetico e la sempre più incalzante necessità di far fronte al cambiamento climatico hanno indirizzato l'attenzione della comunità scientifica su un'importante risorsa fornita in abbondanza dal pianeta terrestre, che è nostro compito gestire e impiegare al meglio: l'idrogeno.

È ben noto che per prevenire ulteriori conseguenze del cambiamento climatico in atto, mantenendo l'aumento della temperatura globale al di sotto dei 2 °C, o anche soltanto di 1.5 °C, sono necessarie notevoli riduzioni delle emissioni di gas serra e di anidride carbonica in particolare.¹

Oltre il 70% di tali emissioni derivano dal consumo di energia primaria, pertanto i nostri sistemi energetici dovrebbero essere decarbonizzati nel breve termine. Inoltre, si rileva una crescente richiesta di fonti energetiche a basso tenore di carbonio per aumentare la flessibilità dei sistemi energetici, i quali in passato sono stati basati sui combustibili fossili, dovendo far fronte a variazioni della domanda energetica oraria, giornaliera e stagionale.

Per raggiungere la decarbonizzazione e la flessibilità dei sistemi energetici, ad oggi, c'è un notevole interesse nella *Carbon Capture and Storage* (CCS) e nel caso delle fonti di emissioni di gas serra "diffuse", anche per la *Direct Air Capture and Storage* (DACs). Oltre queste, tecnologie come la *Biomass Energy Carbon Capture and Storage* (BECCS) stanno riscuotendo successo per il potenziale raggiungimento di emissioni nette negative nel trasporto dell'energia. Molto attenzionata è anche una tecnica alternativa che prende il nome di *Carbon Capture and Utilisation* (CCU), la quale considera le emissioni di CO₂ non come un sottoprodotto indesiderato, ma come risorse utilizzabili per ulteriori processi. L'idrogeno è parte integrante di molte di queste vie di processo, che utilizzano la CO₂ e l'H₂ come materie prime, da convertire in combustibili sintetici per l'impiego in sistemi energetici.¹

Esistono numerose tecnologie legate all'idrogeno e, in aggiunta, altre legate alla CO₂, che possono essere configurate e integrate in modo da sviluppare differenti catene del valore.

1.1 *Hydrogen value chain*

La modellazione di una catena del valore consente di ottenere un prospetto dettagliato delle interazioni tra i vari processi energetici e degli effetti globali dell'intero sistema. Di fatto, si sta rivolgendo molta attenzione allo studio della catena del valore, poiché essa permette di individuare vie per la conversione di risorse primarie di basso valore e materiali di scarto,

attuando una sinergica integrazione di tecnologie, con l'obiettivo di fornire prodotti finali e servizi ad elevato valore economico, sociale e ambientale.¹

La catena del valore consente sostanzialmente di analizzare tutte le possibili interazioni, collegamenti e integrazioni di un certo processo, una tecnologia o una strategia nel suo vero complesso. In particolare, nell'interesse di questo lavoro è la catena del valore dell'idrogeno. Si riporta in dettaglio in Fig.1 un esempio di modellazione di catena del valore dell'idrogeno che partendo da fonti energetiche, attraversando numerosi step, diversificati, ma tra loro collegati, giunge fino all'utilizzatore finale.

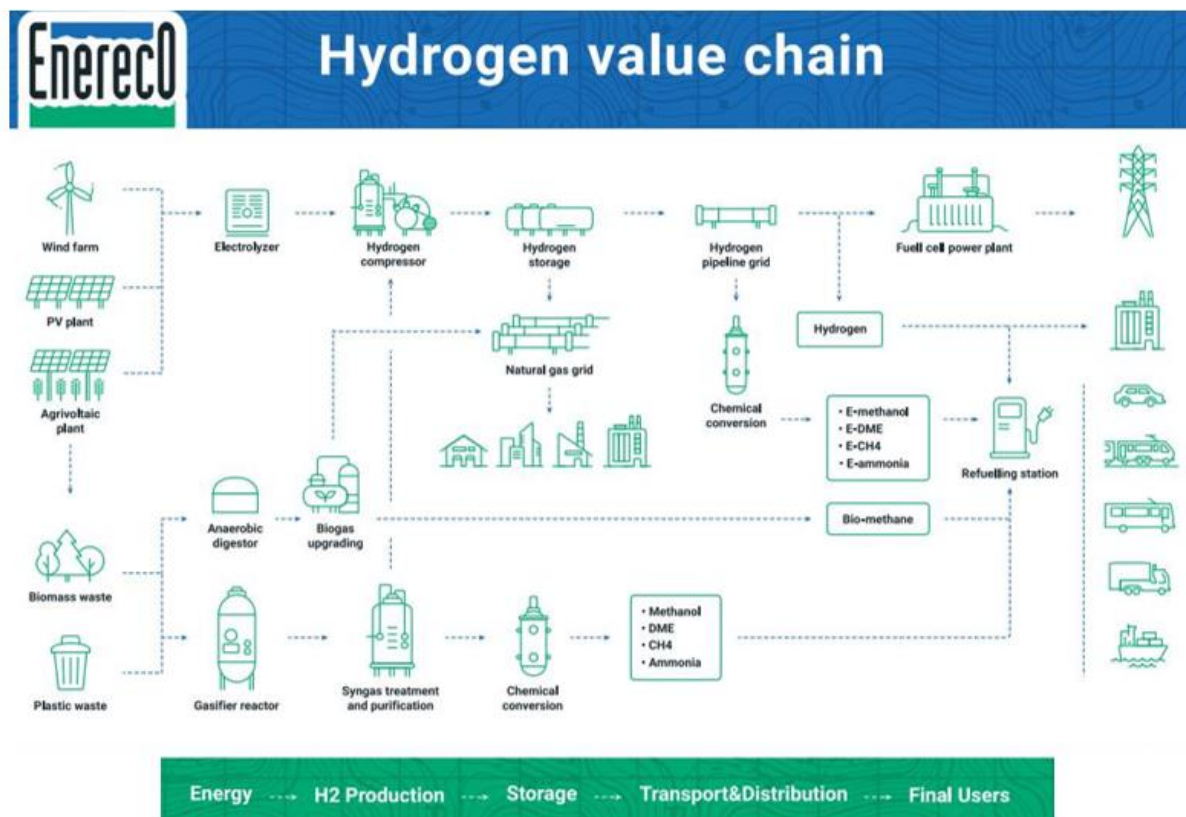


Fig.1: Schema rappresentativo di una Hydrogen value chain²

Nell'ambito della *hydrogen value chain* si inserisce questo lavoro condotto presso l'azienda Enereco S.p.A. con sede a Fano (PU), azienda di progettazione nel settore energetico impegnata nel raggiungimento degli Obiettivi dell'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile (SDGs). Lo studio condotto in azienda in collaborazione con l'Alma Mater Studiorum - Università di Bologna ha come scopo la disamina dei sistemi di purificazione dell'idrogeno da correnti di syngas provenienti da processi di gassificazione della biomassa e l'individuazione della ottimale configurazione nell'ottica di un'applicazione su scala reale.

L'idrogeno fornisce un combustibile *green*, sostenibile ed ecologico, il cui impiego non genera emissioni di CO₂ e gas serra, libera solamente vapor d'acqua come sottoprodotto di reazione nelle celle a combustibile e può essere prodotto a partire da fonti rinnovabili, ricoprendo un ruolo importante nella sfida energetica globale. In aggiunta, l'idrogeno possiede un contenuto energetico molto elevato (il valore della densità energetica è di 14 J Kg⁻¹ °C⁻¹) se confrontato con le altre fonti di energia pulita. Esso è di fatto una promettente fonte energetica per le celle a combustibile e anche un importante *feedstock* per l'industria chimica.³

Gran parte dell'interesse per l'idrogeno è strettamente legato al suo impiego come vettore energetico, potendo esso immagazzinare e fornire grandi quantità di energia. Per soddisfare il fabbisogno energetico dell'utilizzatore finale si valuta anche la capacità di stoccaggio dell'idrogeno, che risulta meno semplice rispetto ai tradizionali combustibili liquidi, ma comunque più funzionale rispetto all'immagazzinamento di energia elettrica, potendo stoccare l'idrogeno in grandi quantità e per tempi notevolmente lunghi.

L'idrogeno può effettivamente essere stoccato sia nel sottosuolo, in formazioni geologiche sotterranee come grotte saline, acquiferi salini e giacimenti di gas e petrolio dismessi, che in superficie, in serbatoi di stoccaggio in pressione. In tutti i casi è bene notare che i costi legati allo stoccaggio sono prevalentemente da ricondurre ai costi di compressione. L'idrogeno stoccato, successivamente, può essere impiegato diversamente per specifiche applicazioni. Tra le altre, esso può essere convertito tramite CCU in syngas, mediante reazione di *Water Gas Shift* con la CO₂, al fine di produrre idrocarburi liquidi per sintesi di Fischer-Tropsch, oppure può essere convertito in metanolo, sia mediante un passaggio intermedio a syngas, sia per idrogenazione diretta della CO₂. Inoltre, l'idrogeno può essere combinato con la CO₂ catturata, producendo metano per reazione di metanazione, la quale solitamente è effettuata per via chimica mediante processo di Sabatier, ma può essere anche una metanazione per via biologica. In alternativa, l'idrogeno può essere convertito in elettricità, sia con turbine a ciclo aperto o combinato, sia con celle a combustibile.¹ Per le basse efficienze di conversione del *power-to-hydrogen* e dell'*hydrogen-to-power*, il rendimento complessivo dello stoccaggio di energia come idrogeno è basso, ma la ricerca sta compiendo grandi sforzi per ottenere sempre più margine di miglioramento in questo settore.

Nell'attuale agenda politica diversi paesi stanno organizzando i loro piani di azione per l'avanzamento nelle tecnologie legate all'idrogeno.⁴

Un evento degno di nota è che il governo islandese ha stabilito come obiettivo di diventare un paese basato interamente su un'economia dell'idrogeno, già a partire dal 2030. Pertanto, con l'incremento dell'utilizzo dell'idrogeno quale fonte energetica nel prossimo futuro, si prevede che entro il 2030 la produzione a livello mondiale possa aumentare fino a 300 milioni di tonnellate.

Tuttavia, una società basata sull'idrogeno richiede lo sviluppo di tecnologie cruciali, quali:

- Tecnologie avanzate, sostenibili ed economiche per la produzione e la purificazione di idrogeno gassoso
- Tecnologie pratiche ed efficienti per lo stoccaggio dell'idrogeno
- Sistemi di distribuzione e ricezione dell'idrogeno globalmente ben organizzati
- Tecnologie e mezzi per l'impiego effettivo dell'idrogeno come combustibile ³

1.1.1 Metodi di produzione dell'idrogeno

Ponendo l'attenzione sull'idrogeno, in qualità di vettore energetico e componente chiave per lo sviluppo di una catena del valore, si analizzano alcuni dei metodi di produzione più diffusi.

Convenzionalmente l'idrogeno è prodotto dal reforming di gas naturale o dalla gassificazione di materie prime quali il carbone, il petrolio o la biomassa. Attualmente circa il 95% dell'idrogeno è prodotto da combustibili fossili. Questi processi sono ben consolidati e infatti hanno costi e fabbisogno energetico relativamente esigui. Tuttavia, per produrre idrogeno con basse emissioni secondo questi processi tradizionali, è necessario l'accoppiamento di un processo CCS alla produzione e questo aggiunge una significativa voce di costo e un'ulteriore richiesta energetica al processo complessivo.

Un metodo di produzione dell'idrogeno alternativo ai tradizionali e che sta riscontrando notevole interesse è la produzione *power-to-gas*, la quale si avvale di elettrolizzatori per convertire l'elettricità (e l'acqua) in idrogeno (e ossigeno). Un aspetto di rilievo nell'applicazione di tale metodo è il legame diretto della produzione con il costo e la disponibilità di energia elettrica e un ulteriore aspetto, non trascurabile, è che i processi di elettrolisi comportano spesso elevate perdite energetiche.¹

Le potenziali vie di produzione dell'idrogeno sono molteplici e pertanto si è convenzionalmente definito uno spettro dei colori dell'idrogeno, per associarlo alle diverse tecnologie di produzione impiegate. L'idrogeno è di per sé un gas incolore, ma convenzionalmente si

attribuiscono dei colori sulla base delle differenti metodologie di produzione, sebbene il prodotto finale sia il medesimo.

L'idrogeno verde può essere prodotto ad emissioni di CO₂ ridotte mediante due metodi, quali l'elettrolisi da fonti esclusivamente rinnovabili e la gassificazione di biomassa.⁵

Nel primo caso, l'idrogeno è prodotto impiegando elettricità pulita in eccedenza, proveniente da fonti rinnovabili come l'eolico e il solare, per alimentare gli elettrolizzatori e ottenere idrogeno direttamente dall'acqua. Essendo una produzione piuttosto costosa, solitamente la sua produzione percentuale, sul totale dell'idrogeno prodotto globalmente, è esigua. Nel secondo caso, l'idrogeno è invece prodotto direttamente dalle biomasse mediante un processo di gassificazione.

L'idrogeno blu è prodotto principalmente da gas naturale, utilizzando un processo di *steam reforming*. Con tale metodo si ha la produzione di CO₂ come sottoprodotto, pertanto è ad esso associato un processo di CCS per la rimozione del gas serra generato.

L'idrogeno grigio è il corrispettivo dell'idrogeno blu, ottenuto da *steam reforming* di gas naturale o di metano, ma in assenza di strategie per la cattura e lo stoccaggio della CO₂ prodotta, ne risulta un processo produttivo con notevoli emissioni in atmosfera.

L'idrogeno marrone e il nero sono ottenuti rispettivamente, da lignite e carbone, mediante processi di gassificazione da fonte fossile e tale metodo di produzione risulta essere il più dannoso per l'ambiente.

L'idrogeno rosa è generato per elettrolisi, potenziata con energia nucleare. Le elevate temperature raggiunte nei reattori nucleari possono essere parallelamente impiegate in altri tipi di produzione dell'idrogeno, sfruttando la produzione di vapore per migliorare l'elettrolisi o lo *steam reforming*. Talvolta l'idrogeno associato al nucleare è definito anche viola o rosso.

L'idrogeno turchese è tra i più recenti, è prodotto per pirolisi del metano e come sottoprodotto si genera carbone solido. La sua produzione potrà essere definita a basse emissioni dipendentemente dall'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili per i processi termici e dal destino del carbonio prodotto.

L'idrogeno giallo è ottenuto per elettrolisi, sfruttando l'energia solare.

L'idrogeno bianco, infine, è l'idrogeno di cui disponiamo in natura tal quale, come idrogeno geologico che si trova in depositi sotterranei e che può essere potenzialmente estratto per *fracking*.⁶

In Fig.2 è riportato un prospetto dei principali colori e delle vie di produzione dell'idrogeno.⁷

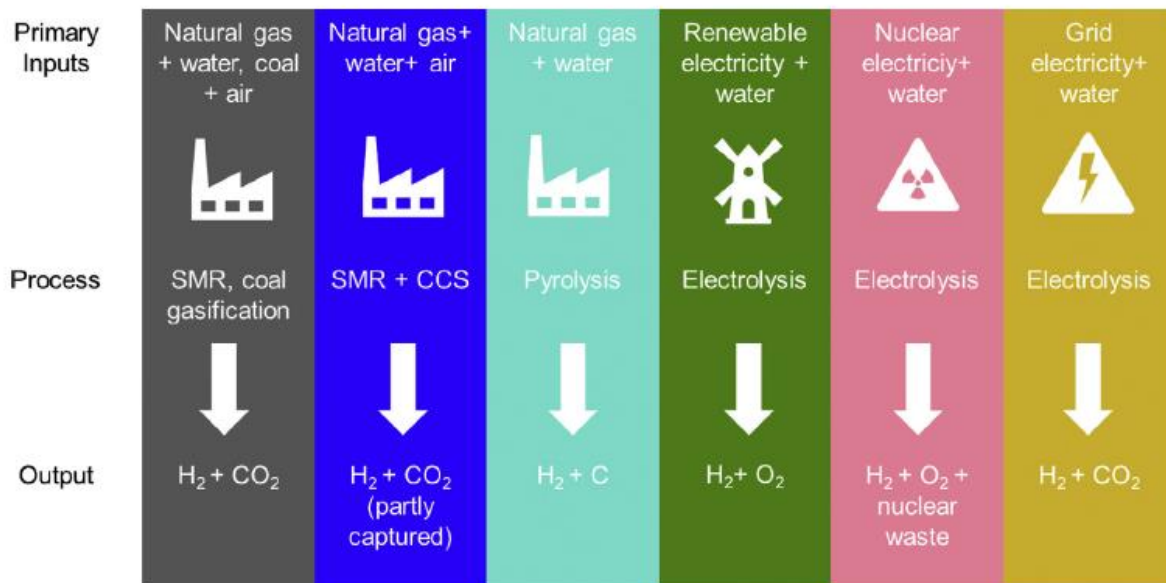


Fig.2: Riepilogo dei principali colori dell'idrogeno e delle sue vie di produzione ⁷

Nel prospetto non è presente un colore specificatamente dedicato alla produzione di idrogeno da gassificazione di biomassa, il motivo si ritiene sia legato al fatto che ad oggi solo un'esigua frazione dell'intero idrogeno prodotto è ottenuto con questa modalità. Inoltre, per effettuare una valutazione completa, bisognerebbe prendere in considerazione il destino della CO₂ generata dal processo e dunque la presenza o meno di sistemi CCS associati ad esso.

Ad ogni modo, già diversi studiosi stanno collocando l'idrogeno prodotto mediante gassificazione di biomassa nella sezione classificata come idrogeno verde.⁸

1.1.2 Campi di utilizzo dell'idrogeno puro

L'idrogeno ottenuto con differenti metodi di produzione si diversifica per la purezza del prodotto finale. A seconda della purezza caratteristica del prodotto, questo potrà essere indirizzato ad un utilizzo specifico. Di particolare rilievo è la produzione di idrogeno puro, dove per idrogeno puro si intende spesso, commercialmente, una miscela con elevato grado di purezza di H₂, della quale è necessario specificare sempre il valore, poiché difficilmente si riesce a raggiungere una purezza assoluta del 100%.

L'idrogeno con elevato grado di purezza è impiegato in un'ampia gamma di ambiti differenti. Solo alcuni di questi, in ordine crescente di purezza richiesta, sono l'impiego in motori a combustione interna, l'uso come combustibile industriale per la *power generation*, l'impiego per i semiconduttori e l'utilizzo nella ricerca.⁹

Attualmente la domanda di idrogeno “puro” a livello mondiale è di circa 70 milioni di tonnellate (Mt) e le principali applicazioni che determinano un così elevato fabbisogno riguardano il campo della raffinazione del petrolio e della produzione di ammoniaca, prevalentemente destinata ai fertilizzanti.

Si ha un'ulteriore richiesta a livello globale di 45 milioni di tonnellate di idrogeno in miscela, come syngas, da impiegare come combustibile o *feedstock*, in gran parte per la produzione di metanolo e di acciaio.

Ad oggi un terzo della domanda di idrogeno proviene dal settore dei trasporti nel senso più ampio, dalla raffineria al metanolo impiegato come carburante, sebbene meno di 0.01 Mt annue sono attualmente utilizzate nei FCEV (*Fuel Cell Electric Vehicle*).¹⁰

Un campo di applicazione dell'idrogeno puro in crescente espansione è proprio quello dei combustibili, destinati a veicoli appositamente progettati per essere alimentati ad idrogeno.

L'H₂ può essere impiegato, infatti, come carburante per veicoli a celle a combustibile. Un veicolo a celle a combustibile è un veicolo alimentato da un motore elettrico che sfrutta l'elettricità generata da una cella a combustibile: un dispositivo elettrochimico che consente di ottenere energia elettrica da una reazione chimica, tipicamente, tra idrogeno e ossigeno, senza che avvenga alcun processo di combustione termica. I veicoli a celle a combustibile alimentati ad idrogeno puro hanno il grande vantaggio di emettere come prodotti secondari soltanto acqua e calore, mentre i veicoli con celle a combustibile alimentate da carburanti ricchi di idrogeno emettono comunque una piccola quantità di inquinanti.¹¹

I veicoli alimentati ad idrogeno richiedono idrogeno estremamente puro, la purezza deve essere superiore al 99.97%, le specifiche di qualità dell'idrogeno come combustibile sono elencate nella norma ISO 14687, poiché la presenza di contaminanti in termini di anche solo poche ppb riduce le prestazioni della cella a combustibile.¹²

Le caratteristiche dell'H₂ destinato alle celle a combustibile sono regolate da molti standard, tra i quali anche diversi standard internazionali. Negli anni, allo sviluppo di nuove tecnologie nel campo delle celle a combustibile, si è associato anche un aggiornamento degli standard di riferimento.

Nel 2012, l'ISO (*International Organization for Standardization*) ha emanato lo standard ISO 14687-2:2012, nel 2015, la SAE (*Society of Automotive Engineers*) ha emanato lo standard SAE J2719-20151, entrambi fissavano gli stessi requisiti minimi di purezza dell'H₂ per celle a combustibile di veicoli.¹³

La Cina alla fine del 2018, in linea con gli standard precedentemente indicati, ha emesso il GB/T 37244-2018, sostituendo il precedente GB/T 3634.2-2011 che era focalizzato su un utilizzo prettamente industriale dell'idrogeno.

In seguito all'avanzamento tecnologico delle celle a combustibile, interessate da miglioramenti quali la richiesta di un minore utilizzo di platino, di spessori di membrane elettrolitiche inferiori, di condizioni operative a ridotta umidità ecc, nel 2019 la commissione tecnica ISO/TC 97 ha emanato uno standard unico, la ISO 14687:2019. La norma è quella attualmente in vigore e fissa i limiti di purezza per le celle a combustibile a quelli riportati in Tab.1, a confronto con quelli relativi alle precedenti normative.¹³

Component	GB/T 3634.2-2011			ISO 14687-2:2012 SAE J2719-201511 GB/T 37244-2018	ISO 14687:2019 SAE J2719-202003
	Pure H ₂	High Pure H ₂	Ultrapure H ₂		
H ₂ purity (mole fraction)	99.99%	99.999%	99.9999%	99.97%	99.97%
Total non-hydrogen gases	-	10 ppm	1 ppm	300 ppm	300 ppm
H ₂ O	10 ppm	3 ppm	0.5 ppm	5 ppm	5 ppm
Total HC (by methane)	-	-	-	2 ppm	-
Non-methane HC (by C ₁)	-	-	-	-	2 ppm
Methane	10 ppm	1 ppm	0.2 ppm	-	100 ppm
O ₂	5 ppm	1 ppm	0.2 ppm	5 ppm	5 ppm
He	-	-	-	300 ppm	300 ppm
N ₂ and Ar	-	-	-	100 ppm	-
N ₂	60 ppm	5 ppm	0.4 ppm	-	300 ppm
Ar	Agreed by supply and demand	Agreed by supply and demand	0.2 ppm	-	300 ppm
CO ₂	5 ppm	1 ppm	0.1 ppm	2 ppm	2 ppm
CO	5 ppm	1 ppm	0.1 ppm	0.2 ppm	0.2 ppm

Tab.1: Requisiti di purezza dell'idrogeno per le celle a combustibile a confronto negli standard¹³

1.2 Tecniche di purificazione dell'idrogeno

La purificazione dell'idrogeno per il raggiungimento di elevati gradi di purezza è il legame fondamentale tra la produzione dell'idrogeno e il suo effettivo utilizzo. Per la purificazione, ad oggi possono essere impiegate varie tecnologie, ognuna con proprie peculiarità, le quali possono essere principalmente classificate in metodi fisici e metodi chimici come riportato in Fig.3.

I metodi fisici includono:

- metodi di adsorbimento (PSA, TSA e adsorbimento sottovuoto)
- metodi di separazione a bassa temperatura (distillazione criogenica e adsorbimento a bassa temperatura)

- metodi di separazione a membrana (con membrane organiche ed inorganiche)

I metodi chimici includono altresì:

- separazione con idruri metallici
- metodi catalitici ¹⁴

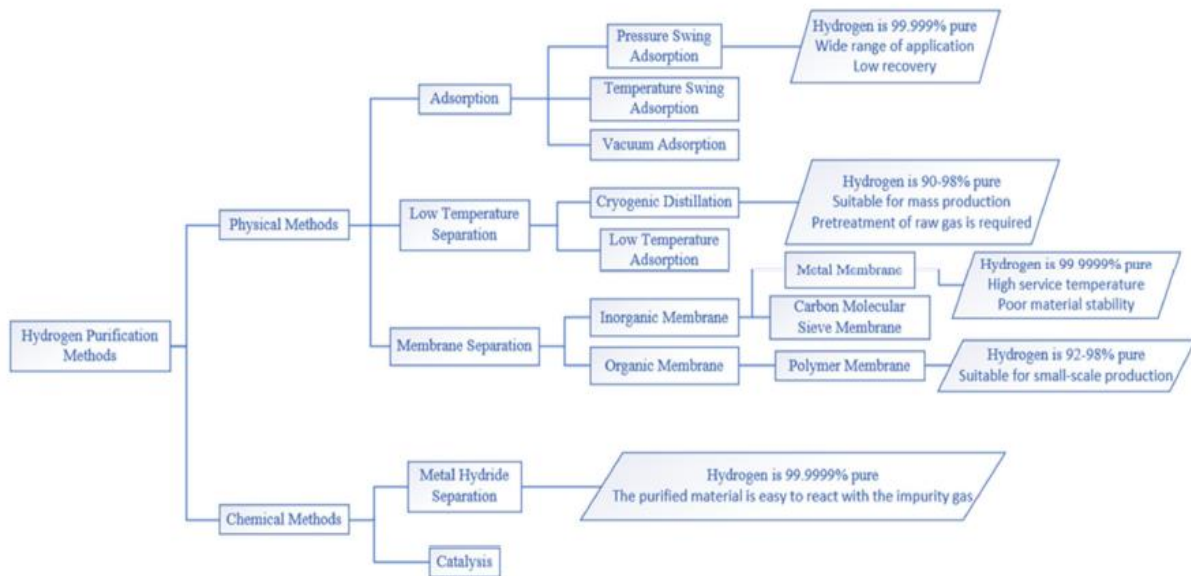


Fig.3: Classificazione dei metodi di purificazione dell'idrogeno ¹³

PSA

La tecnica industriale standard per la purificazione dell'H₂ è la *Pressure Swing Adsorption* (PSA), infatti circa l'85% dell'idrogeno prodotto globalmente è purificato mediante PSA.¹⁵

Il processo che governa il funzionamento della PSA è l'adsorbimento fisico. Le molecole gassose vengono adsorbite su una superficie solida adsorbente, instaurando con essa interazioni deboli, quali forze di natura elettrostatica o forze di van der Waals. La capacità di adsorbimento del materiale adsorbente è influenzata sia da condizioni di equilibrio che da fattori di tipo cinetico.

Il principio su cui si basa la separazione dei gas in una PSA è relativamente semplice. Alcuni componenti della miscela gassosa da separare sono adsorbiti selettivamente su un materiale adsorbente solido microporoso-mesoporoso, a pressione relativamente alta, per contatto del gas con il solido all'interno di una colonna a riempimento. In uscita si ottiene una corrente gassosa ricca del componente presente nell'alimentazione che è stato adsorbito minormente dal solido.

I componenti adsorbiti, successivamente desorbono dal solido all'interno della colonna, diminuendo la loro pressione parziale in fase gas, così da poter riutilizzare il letto adsorbente. Nella seconda fase, la corrente gassosa desorbita è ricca dei componenti che sono stati adsorbiti maggiormente durante la prima fase.

Nella purificazione dell'idrogeno, i composti che vengono adsorbiti sono le impurezze della corrente in ingresso alla PSA che devono essere fisicamente separate dall'idrogeno, tra le quali si annoverano CO₂, CO, CH₄, N₂ ecc. L'idrogeno, essendo il componente adsorbito in minima parte dal letto e quindi essendosi separato selettivamente dalle altre specie gassose rimaste adsorbite, fuoriesce dalla PSA come corrente purificata.

Solitamente non si fornisce calore dall'esterno per il desorbimento e in un processo con PSA la fase di adsorbimento è condotta a pressione superiore a quella atmosferica, mentre il desorbimento è operato a pressioni prossime a quella atmosferica.

Sebbene concettualmente semplice, un reale processo con PSA può essere chiaramente complicato, poiché include un sistema multicolonna in cui gli adsorbenti operano in uno stato stazionario ciclico, compiendo una sequenza di stadi non isotermini, non isobari e non stazionari.¹⁶

Si riporta in Fig.4 una rappresentazione schematica di una PSA a due colonne. Un ciclo semplice che può avere luogo in una PSA di questo tipo ha il nome di "ciclo di Skarstrom" e prevede quattro stadi: *feed*, *blowdown*, *purge* e *pressurization*.¹⁷

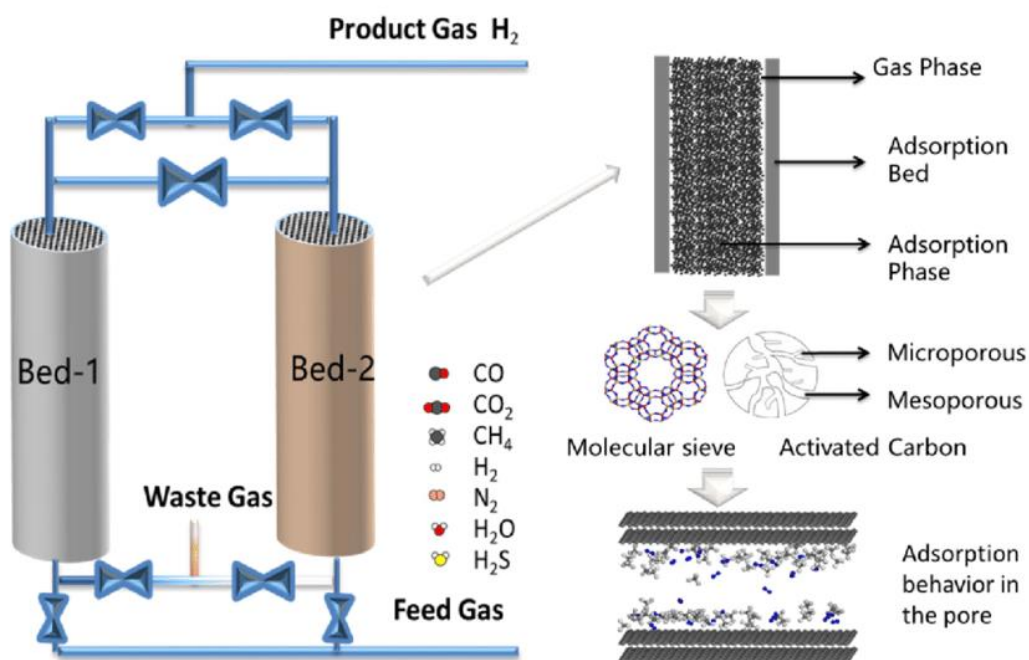


Fig.4: Schema di un classico sistema PSA e letto di materiale adsorbente in colonna¹³

Un importante aspetto del processo di purificazione con PSA, menzionato nell'applicazione di Skarstrom, è legato agli effetti termici e alla conservazione dell'energia.

Nello step di adsorbimento, il processo stesso può generare del calore, causando cambiamenti della temperatura sia in relazione al tempo che alla posizione in colonna. La conseguenza di questo aspetto è una diminuzione della capacità di adsorbimento dell'adsorbente. Inoltre, mentre in esperimenti condotti su piccola scala il processo si svolge in condizioni molto prossime a quelle isoterme, i processi condotti su scala reale mostrano un comportamento adiabatico.

Nell'operazione di desorbimento avviene il procedimento opposto: il processo di desorbimento richiede energia, portando ad una diminuzione della temperatura. Tale riduzione di temperature si traduce in un miglioramento della capacità dell'adsorbente, rendendo il desorbimento più difficile.¹⁸

Nella performance della PSA svolge un ruolo essenziale il materiale adsorbente.

Esso deve essere caratterizzato da una elevata affinità per le specie che costituiscono le impurezze, ovvero tutte quelle presenti all'infuori dell'idrogeno.

Lo sviluppo della scienza dei materiali, negli ultimi sessant'anni, è stato molto intenso. Il risultato è stato la scoperta di molti materiali porosi, da differenti tipi di zeoliti e materiali mesoporosi, alle più diversificate superfici nei carboni attivi, fino anche ai polimeri di coordinazione ad elevata area superficiale. Ad ogni modo, per quanto possa sembrare singolare, solo pochi materiali sono usati nelle unità di PSA al giorno d'oggi. I materiali più impiegati nella pratica comune sono il gel di silice, i carboni attivi e le zeoliti.¹⁹

In Fig.5 è riportato un confronto della capacità di rimozione dei diversi tipi di impurezze tra i tre differenti materiali adsorbenti che possono costituire il letto della PSA.

	Silica gel	Activated carbons	Zeolites
H ₂ O	Very easy	Very difficult	Very easy
C ₂ H ₄	Easy	Very easy	Very easy
C ₄ H ₁₀	Easy	Very easy	Very easy
C ₃ H ₈	Easy	Easy	Very easy
C ₂ H ₆	Moderate	Easy	Very easy
CO ₂	Moderate	Easy	Very easy
CH ₄	Moderate	Easy	Moderate
CO	Moderate	Moderate	Easy
N ₂	Difficult	Difficult	Moderate
Ar	Difficult	Difficult	Difficult
H ₂	Very difficult	Very difficult	Very difficult

Fig.5: Difficoltà di rimozione delle impurezze per diversi adsorbenti nei sistemi PSA ¹⁹

Si riporta in Fig.6 la struttura di un materiale adsorbente, in particolare della Zeolite 13X, per mettere in evidenza la presenza e la distribuzione dei macropori e dei micropori, caratteristiche fondamentali nella capacità di adsorbimento del materiale.

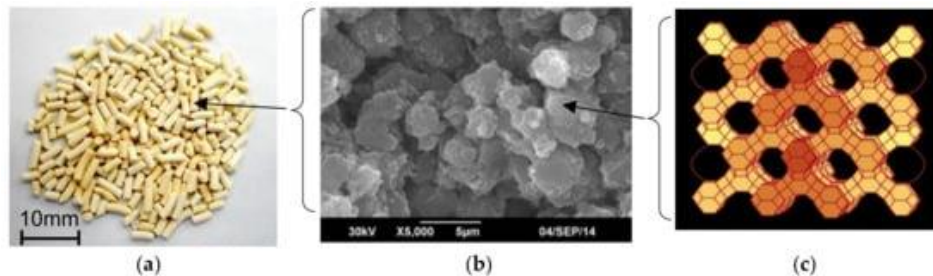


Fig.6: Struttura della Zeolite 13X a) pellet b) cristalliti al SEM c) microstruttura ²⁰

La struttura della zeolite è osservata a diversi livelli, macroscopicamente è strutturata in pellet che vanno a costituire il letto adsorbente della PSA, microscopicamente al SEM (microscopio elettronico a scansione) è visibile la distribuzione e la forma dei cristalliti che costituiscono il pellet ed in ultimo si osserva la microstruttura del cristallite che presenta molti micropori di dimensioni uniformi all'interno della sua struttura a Faujasite, i quali consentono l'accesso delle più piccole specie gassose ai siti di adsorbimento.

Inoltre, in Fig.7 è messa in evidenza la presenza dei macropori tra i cristalliti osservabili come macchie scure nell'immagine al SEM, questi consentono una rapida diffusione delle specie gassose all'interno del pellet.

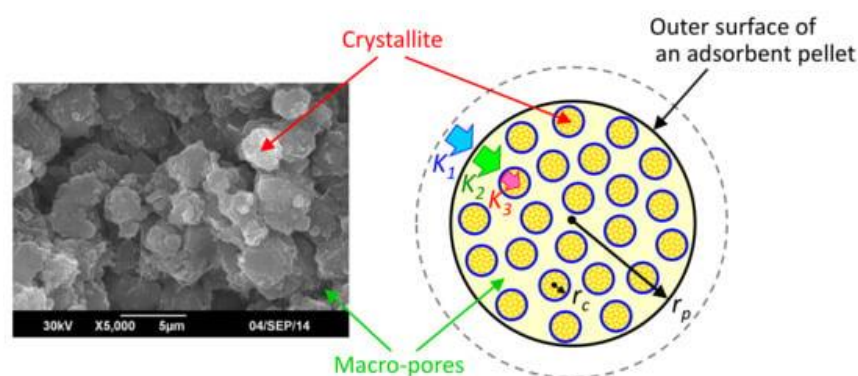


Fig.7: Immagine al SEM e rappresentazione dei macropori nel pellet di Zeolite 13X ²⁰

In Fig.4 è riportata una rappresentazione della fase adsorbente che costituisce il letto in colonna. È importante sottolineare che un materiale, per essere utilizzato nella PSA, dovrebbe poter essere facilmente rigenerato.

La caratteristica fondamentale dell'adsorbente è la sua capacità di adsorbimento. In Fig.8 si possono osservare gli andamenti delle isoterme di adsorbimento per diverse specie, in

particolare H_2 , CH_4 , CO e CO_2 , che correlano la capacità di adsorbimento della Zeolite 13X alle diverse pressioni e temperature. Le isoterme di adsorbimento sono sicuramente funzione del materiale, in Fig.8d è osservabile la diversa pendenza della isoterma della CO_2 a 298K per la zeolite 13X e per la zeolite 5A.

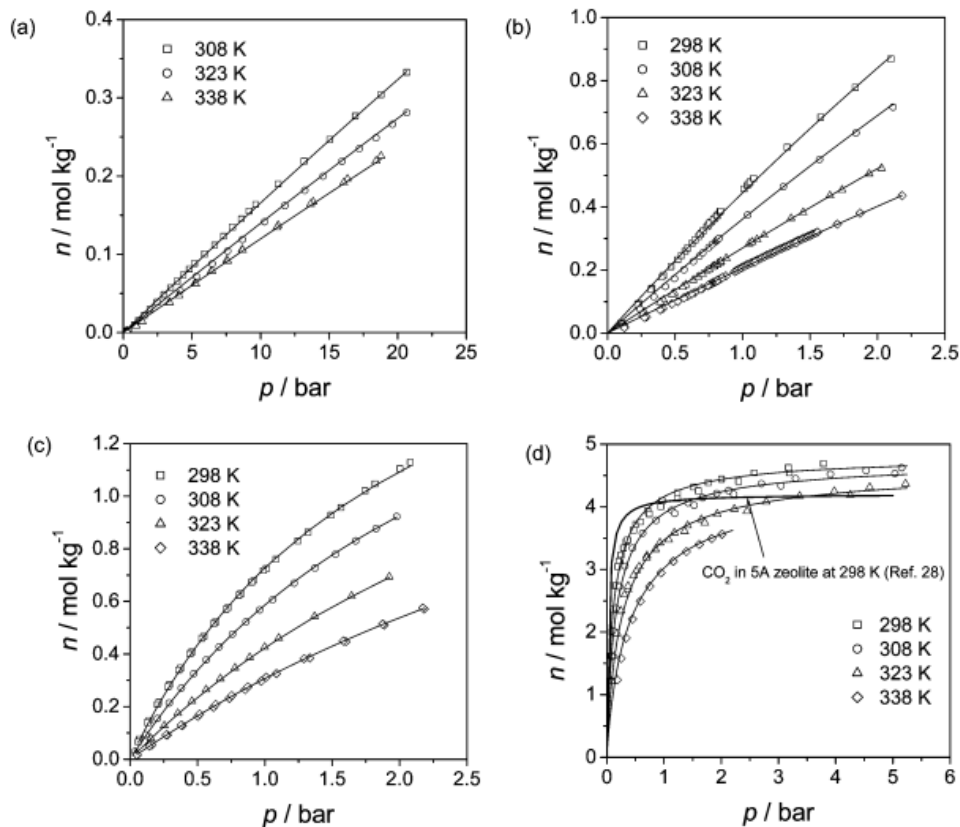


Fig.8: Isotherme di adsorbimento sperimentali in pellet di Zeolite 13X a differenti temperature per a) H_2 b) CH_4 c) CO e d) CO_2 ²¹

Definendo la “capacità ciclica” come la differenza di caricamento tra le alte e basse pressioni del ciclo della PSA, l’unico modo per ottenere una capacità ciclica accettabile è effettuare il *blowdown* in condizioni di alto vuoto. La diretta implicazione dell’utilizzo di tali condizioni è che il consumo di energia aumenta rapidamente. Perciò, nella progettazione della PSA, sono privilegiati i materiali che mostrano isoterme lineari o lievemente non lineari.¹⁸

Un caso frequente è la separazione di una miscela gassosa multicomponente nella quale il numero di composti da separare non può essere rimosso con un solo adsorbente.¹⁸

Questa è la situazione relativa allo specifico caso preso in esame in questo studio della purificazione di idrogeno.

Una caratteristica fondamentale delle tecnologie PSA attualmente impiegate per la purificazione di idrogeno è l’uso di adsorbenti multipli, presenti nei letti adsorbenti come layer

sovrapposti. Se nella corrente da purificare è presente un numero considerevole di specie gassose oltre quella di interesse, che è l'idrogeno in questo studio, i diversi layer di adsorbenti vengono impiegati per rimuovere un particolare contaminante o un gruppo di contaminanti alla volta. Comunemente il primo layer è di silice o allumina che trattengono preferenzialmente il vapore acqueo. Successivamente è utilizzato un layer di carboni attivi per adsorbire selettivamente l'anidride carbonica e gli idrocarburi come il metano. L'ultimo layer è costituito da una zeolite con capacità potenziata per il monossido di carbonio e l'azoto.

La scelta dei layer è giustificata dalla diversa affinità dei materiali adsorbenti per le varie specie gassose, come si evince osservando in Fig.9 le isoterme di adsorbimento delle impurezze in due diversi materiali adsorbenti, i carboni attivi e la zeolite 5A.¹⁹

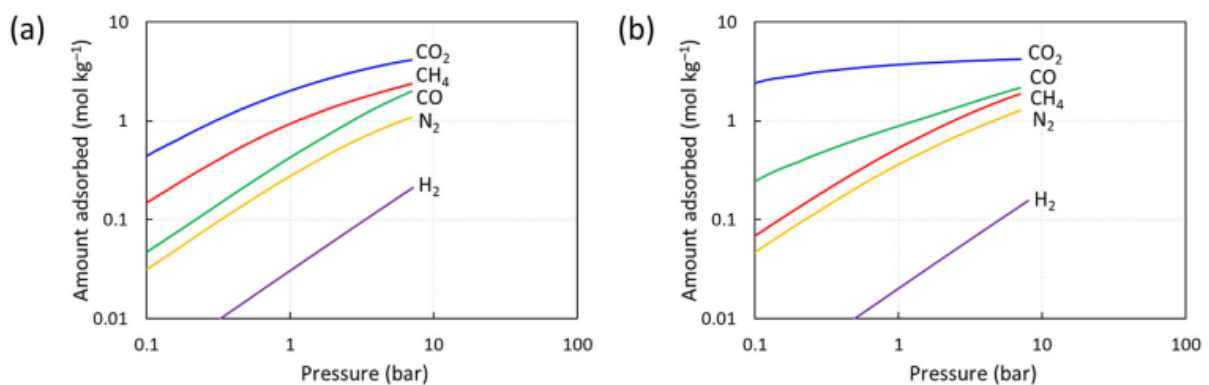


Fig.9: Isotherme di adsorbimento di CO₂, CO, CH₄, N₂ e H₂ a 303K in a) carboni attivi e b) zeolite 5A¹⁹

La CO₂ e il vapore acqueo sono fortemente adsorbiti nella zeolite e non possono essere rimossi facilmente con la diminuzione della pressione e iniziano ad accumularsi nell'adsorbente al procedere dei cicli. Questo fenomeno impone un ulteriore vincolo da considerare nella PSA multistrato, ovvero, oltre al fatto che le impurezze più leggere (CH₄, CO, N₂) non possono saturare l'intero letto, si deve evitare che la CO₂ e il vapore acqueo raggiungano lo strato di zeolite.²²

Lo scopo della PSA è la separazione del componente i dagli N componenti presenti in miscela e possono verificarsi due casi: l'obiettivo può essere la purificazione della specie gassosa meno adsorbita o in alternativa, la concentrazione della specie gassosa più adsorbita.

Per entrambi i casi sono riportati in Tab.2 i più comuni indicatori di performance utilizzati per l'ottimizzazione della PSA.

Less-adsorbed gas is the product	More-adsorbed gas is the product
Purity = $\frac{C_i^T}{\sum_{i=1}^N C_i^T} = y_i^T$	Purity = $\frac{C_i^B}{\sum_{i=1}^N C_i^B} = y_i^B$
Recovery = $\frac{\int_0^t C_i^T Q_i^T dt}{C_i^F Q_i^F}$	Recovery = $\frac{\int_0^t C_i^B Q_i^B dt}{C_i^F Q_i^F}$
Productivity = $\frac{\int_0^{t_{\text{cycle}}} C_i^T Q_i^T dt}{X w_{\text{ads}} t_{\text{cycle}}}$	Productivity = $\frac{\int_0^{t_{\text{cycle}}} C_i^B Q_i^B dt}{X w_{\text{ads}} t_{\text{cycle}}}$
Energy = sum of all compression and vacuum sources used	

Tab.2: Parametri per la performance di un processo PSA ¹⁸

Tali parametri sono stati definiti sulla base del processo con PSA riportato in Fig.10, dove è mostrato un processo con X colonne (o unità) che contengono una massa specifica di adsorbente per colonna (w_{ads}), unite con linee di connessione multiple per gestire i diversi step.

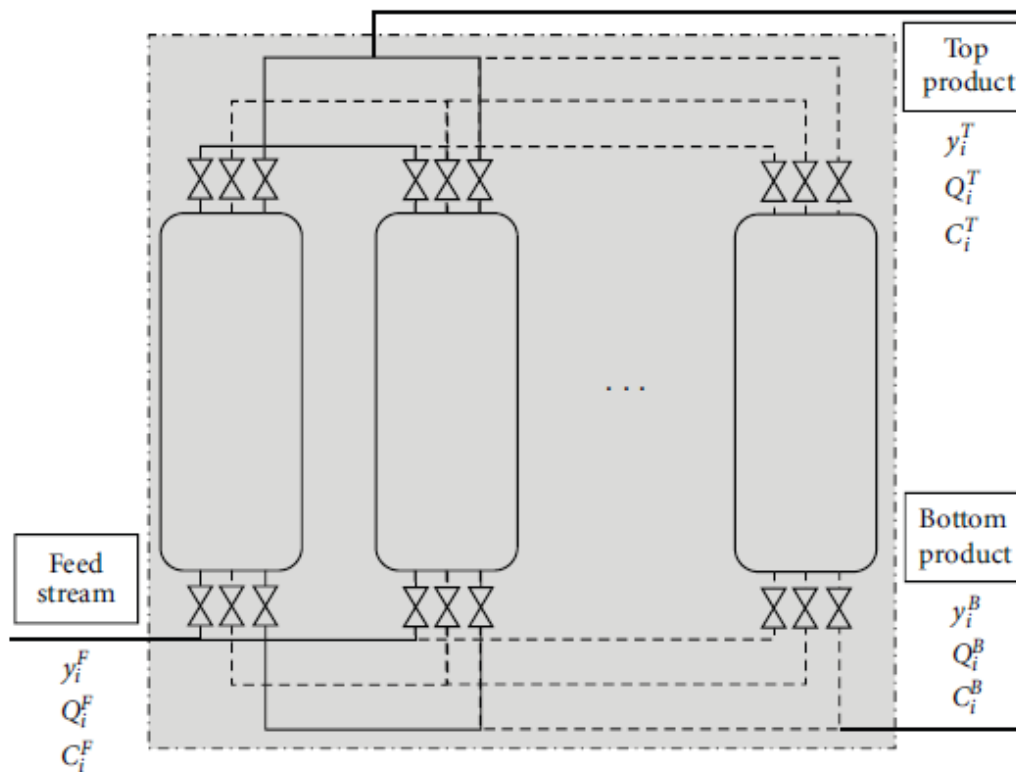


Fig.10: Schema di un processo PSA con grandezze caratteristiche delle correnti in ingresso e uscita dalla "grey-box" ¹⁸

La maggior parte degli studi sui processi con PSA hanno mostrato che normalmente la purezza e il recovery presentano un *trade-off* per la progettazione. Nel caso di recupero della specie gassosa meno adsorbita, se si impiega uno spurgo maggiore, un maggiore quantitativo di contaminanti può desorbire dalla colonna e la purezza aumentare, ma poiché la maggior parte dei gas leggeri è sul fondo, il recupero di tali gas leggeri è inferiore. Un effetto simile è osservato nell'inserimento di uno step di risciacquo per aumentare la purezza ed il recovery della specie gassosa più adsorbita.

Ad ogni modo ci sono altre strategie per migliorare il recovery del processo senza influenzare notevolmente la purezza. Ne è un esempio, nel processo di purificazione dell'idrogeno, l'impiego di PSA *multibed*.

Le unità costruite fino al 1975 avevano 4 colonne ed il recovery era circa del 60%.

Ad oggi, esistono PSA con 12 colonne e sono state brevettate anche PSA con 16 colonne e un recovery prossimo al 90%. Aumentando il numero di colonne, possono essere effettuati più step di equalizzazione della pressione e perciò perdendo meno idrogeno con i contaminanti, si aumenta il recovery.¹⁸

Distillazione criogenica

La distillazione criogenica sfrutta la caratteristica dell' H_2 di essere una delle sostanze con la più bassa temperatura di ebollizione normale (-252,9 °C). Tale tecnica si basa sulla separazione dell'idrogeno dalle altre specie presenti in miscela per parziale condensazione di queste ultime. Un limite della distillazione criogenica è che la massima purezza raggiungibile è approssimativamente del 99%.²³

Un vantaggio di tale tecnica è che l'idrogeno prodotto può essere stoccato direttamente come liquido. Un altro aspetto da considerare è che l'intenso raffreddamento necessario per l'impiego della distillazione criogenica rende tale tecnologia più indicata per impianti di grande scala industriale. Inoltre, l'elevato grado di raffreddamento, rende il processo estremamente energivoro e costoso, rispetto ad altri metodi di purificazione.²⁴

Membrane

Un metodo di purificazione dell'idrogeno che sta rivelando un interesse sempre crescente negli ultimi anni riguarda l'impiego di sistemi a membrane, che sono applicate per separazione di gas in maniera via via crescente.

L'attenzione nel campo della separazione e purificazione verso questa tecnologia, è legata alla sua semplicità, economicità e al basso consumo energetico. Essa ha reso le unità di separazione più compatte, portatili e più compatibili con l'ambiente. Con la tecnologia a membrane la separazione può essere condotta in condizioni di bassa pressione e a temperatura ambiente, caratteristica nettamente vantaggiosa rispetto alle condizioni operative estreme di temperatura e pressione richieste dalla distillazione criogenica. La tecnologia a membrane ha inoltre il vantaggio di poter essere impiegata in combinazione con altre tecnologie per il raggiungimento di elevate efficienze con un livello di purezza efficace.³

Le membrane più interessanti a livello commerciale sono di quattro tipi: polimeriche, porose (ceramiche, metalliche, al carbonio), metalliche dense e a conduzione ionica. Le più sviluppate per applicazioni di separazione di gas e per la purificazione di idrogeno in particolare, sono le polimeriche e le metalliche dense.²⁵

Un punto di debolezza della separazione a membrane è che l'idrogeno, dopo la separazione, deve essere ulteriormente compresso per il trasporto e lo stoccaggio.

Inoltre, i sistemi a membrane posso raggiungere livelli di purezza modesti, dell'ordine del 90-95%, e valori di recovery dell'idrogeno tra l'85% e il 90%.²⁶

In questo studio, pertanto, sono state approfondite le prospettive di utilizzo di sistemi a membrane per la purificazione di idrogeno sia in quanto tali, sia accoppiandole con un metodo più tradizionale quale la PSA in sistemi integrati, per il raggiungimento di performance sempre più efficienti in termini di recupero e di purezza dell'idrogeno.

In Tab.3 si riporta un confronto tra le diverse tecnologie di separazione dell'idrogeno mettendo in luce i principali vantaggi e svantaggi di ognuna di esse, per guidare la scelta della più opportuna tecnologia da impiegare nella purificazione.

Tecnica di purificazione dell'idrogeno	Vantaggi	Svantaggi
PSA	<ul style="list-style-type: none"> • Purezza H₂ raggiungibile (99.999%) • Variabilità materiali adsorbenti 	<ul style="list-style-type: none"> • Recovery H₂ <65-90% • Ingombro del sistema • Costo materiali adsorbenti
Distillazione criogenica	<ul style="list-style-type: none"> • Stoccaggio di idrogeno prodotto liquido (assenza costi di ricompressione) 	<ul style="list-style-type: none"> • Purezza raggiungibile < 99% • Consumo energetico elevato per il raffreddamento • Necessità cicli frigoriferi per condizioni operative estreme • Necessità di pretrattamento della corrente per eliminare H₂O ed altre impurezze • Limitata flessibilità per differenti composizioni da trattare in ingresso
Membrane	<ul style="list-style-type: none"> • Semplicità del sistema • Modularità del sistema • Consumo energetico modesto • Costo del sistema a membrane modesto • Compattezza del sistema • Variabilità materiali selettivi 	<ul style="list-style-type: none"> • Purezza raggiungibile < 90-95% • Costi di compressione della corrente da trattare • Frequente necessità di ricompressione della corrente in uscita

Tab.3: Vantaggi e svantaggi delle principali tecnologie impiegate per la purificazione dell'idrogeno: PSA, distillazione criogenica e membrane

1.3 Produzione di idrogeno da syngas

Tra i metodi più utilizzati per la produzione di idrogeno ci sono quelli che prevedono come step intermedio il passaggio per il syngas, ovvero una miscela di gas di sintesi composti prevalentemente da H₂ e CO. È una prassi comunemente utilizzata la conversione del syngas, mediante reazione di *Water Gas Shift* (WGS) (1), al fine di ottenere un maggiore quantitativo di H₂ in miscela.



Lo step di reazione con WGS, aumentando la concentrazione di idrogeno nella corrente da trattare, rende più agevole l'applicazione delle tecniche di purificazione come step successivo di trattamento.

1.3.1 Bio-syngas da gassificazione

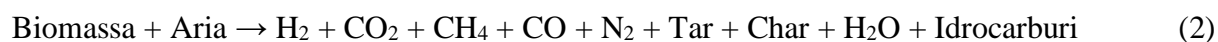
Una via per la produzione di syngas *green* molto interessante e che ha coinvolto i ricercatori negli ultimi anni, è la gassificazione delle biomasse, dalle quali deriva il nome del prodotto finale “bio-syngas”.

La gassificazione della biomassa finalizzata alla produzione di idrogeno mostra eccezionali vantaggi in termini di rinnovabilità delle fonti energetiche, di emissioni zero, di elevata efficienza e di benefici ambientali. Però, i fattori che influenzano la produzione di H₂ mediante gassificazione di biomassa sono complessi e rendono impegnativa la ricerca delle ottimali condizioni operative.²⁷

Si tratta di un processo di conversione termochimica condotta ad elevate temperature che include la parziale ossidazione della biomassa.

Nel processo di gassificazione i principali step sono l’essiccazione della biomassa, la pirolisi e la riduzione, seguita dalla combustione.

Si riporta una rappresentazione schematica della gassificazione:²⁸



La biomassa può essere definita in diversi modi. La Commissione Europea sostiene che la biomassa “dovrebbe indicare la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui dell’agricoltura (includendo sostanze vegetali e animali), silvicoltura e industrie correlate, come anche la frazione biodegradabile dei rifiuti industriali e municipali”.²⁹

Gli aspetti di rinnovabilità e sostenibilità delle biomasse derivano dal fatto che l’anidride carbonica dell’atmosfera è stoccata dalle piante durante il processo di fotosintesi e rilasciata nuovamente durante la conversione della biomassa per generare energia disponibile.³⁰

Questi step rappresentano idealmente un ciclo di trasformazioni a zero emissioni di carbonio, se non si considerano le emissioni legate ad ulteriori aspetti del processo nella sua globalità, tra i quali si menzionano il trasporto, l’essiccamento e lo stoccaggio della biomassa.

In Fig.11 è riportato un diagramma di flusso di un generico processo di gassificazione della biomassa.³⁰

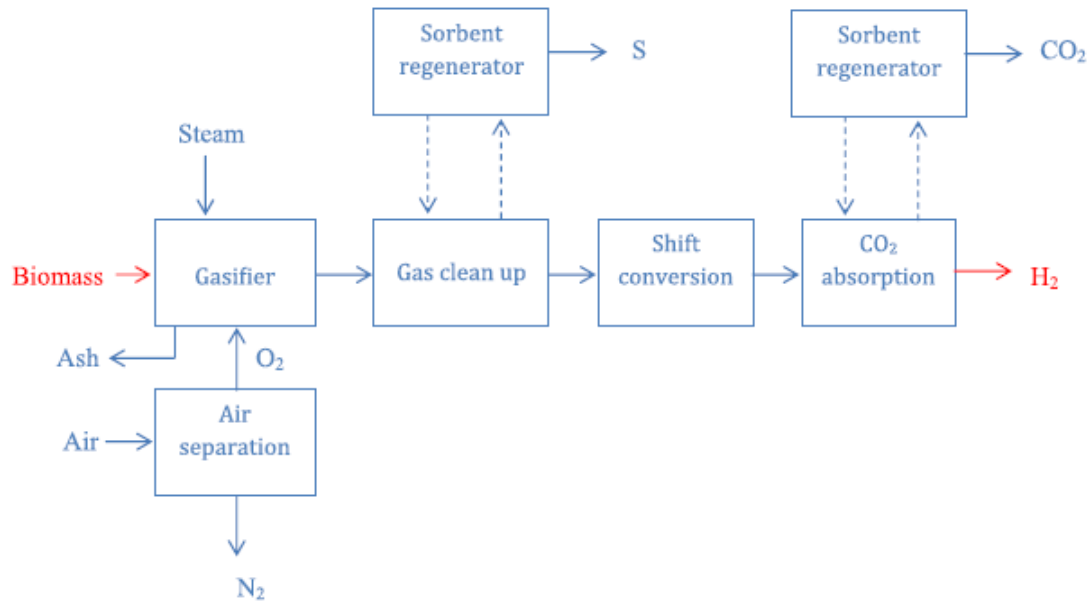


Fig.11: Diagramma di flusso di un processo di gassificazione della biomassa ³¹

Il processo di gassificazione può essere effettuato con diversi tipi di reattori, i principali sono: i reattori a letto fisso, i reattori a letto fluido e gli *entrained flow*. Le diverse tipologie di reattori sono specificatamente ottimizzate sulla base di molti fattori che influenzano la resa in idrogeno del processo, tra i quali, la quantità di agente gassificante, di umidità e la composizione della biomassa.

Una problematica molto rilevante nella gassificazione di biomassa, è la produzione di tar, dove con il termine tar si indicano tutti gli idrocarburi con peso molecolare superiore a quello del benzene che si trovano in fase gassosa insieme al syngas prodotto, ma che con il raffreddamento della corrente gassosa tendono a condensare risultando problematici.³² Il tar incide per il 5-15% sui prodotti gassosi totali, contiene elevata energia e non solo mina l'efficienza della gassificazione e della conversione energetica, ma blocca anche le tubazioni e le valvole dopo il suo raffreddamento.²⁶ Per far fronte a questa problematica una serie di catalizzatori efficienti e di nuove tecnologie di gassificazione sono state recentemente sviluppate, con l'obiettivo ultimo di migliorare la resa e la concentrazione di H₂ oltre all'efficienza della gassificazione.

Questo lavoro è focalizzato proprio sui sistemi di purificazione dell'idrogeno a partire da correnti di syngas prodotte mediante gassificazione di biomassa.

2. Membrane per la purificazione di idrogeno

Per la purificazione dell'idrogeno la via più promettente ad oggi è l'utilizzo delle membrane. Il motivo principale è legato ai molteplici vantaggi in termini di stabilità meccanica e chimica, semplicità, versatilità e modularità rispetto alle tecnologie di separazione più tradizionali.

Le membrane sono mezzi fisici che fungono da barriere selettive e si lasciano attraversare solamente da alcune sostanze della miscela fluida che le investe, risultando poco o per nulla permeabili alle altre specie. Nel processo di separazione di miscele gassose la membrana vede arrivare da monte una corrente ad elevata pressione, l'alimentazione, che investendo la membrana in parte la attraversa e in parte è da essa trattenuta (vedi Fig.12). La corrente che attraversa la membrana e fuoriesce a valle di essa, trovandosi a bassa pressione, è detta *permeato*, mentre la corrente trattenuta è indicata come *retentato*.

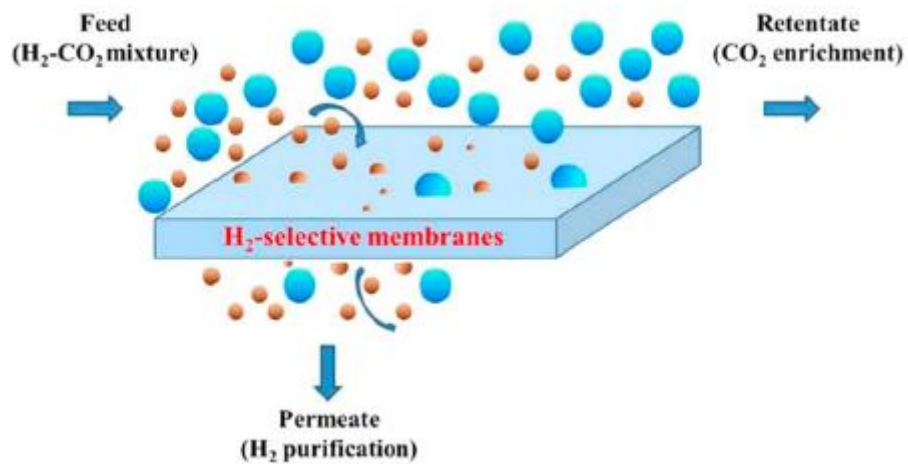


Fig.12: Rappresentazione schematica di una membrana (nello specifico una membrana H₂-selettiva) e del processo di separazione a membrana in fase gas³³

2.1 Stato dell'arte

2.1.1 Permeabilità e selettività delle membrane

Per quantificare e confrontare le performance delle membrane si utilizzano diversi parametri, tra i più importanti troviamo: la solubilità, la diffusività, la permeabilità e la selettività.

La permeabilità di una specie i -esima P_i è definita come il rapporto tra il flusso di materia della specie i -esima attraverso la membrana J_i e la forza motrice che governa il processo, normalizzata sullo spessore della membrana stessa l . Pertanto, la permeabilità è determinata dalla seguente espressione:

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p_i l} \quad (3)$$

Il flusso di materia per la specie i -esima è governato dal gradiente di concentrazione presente nella membrana ed è espresso dalla prima legge di Fick:

$$J = -D_i(c_i) \frac{dc_i}{dx} \quad (4)$$

La forza motrice del processo è invece legata alla differenza delle pressioni parziali della specie i -esima nella membrana Δp_i .

Pertanto, la permeabilità si può esprimere in questo modo:

$$P_i = \frac{-D_i(c_i)dc_i}{dx} \frac{l}{\Delta f_i} \quad (5)$$

La solubilità (S) interessa l'interazione esistente tra le molecole di gas e il materiale della membrana, pertanto definisce la concentrazione di molecole gassose presenti all'interno della membrana. La diffusività (D) è un parametro cinetico che descrive la mobilità delle molecole di gas nella membrana, perciò riguarda il movimento delle molecole gassose all'interno della membrana stessa.

La permeabilità (P) matematicamente, può essere espressa come il prodotto della solubilità e della diffusività:

$$P = S \times D \quad (6)$$

La selettività (α) di una membrana indica la capacità della membrana di separare tra loro due specie gassose. Per una miscela gassosa binaria, i cui componenti gassosi sono le specie A e B, la selettività ideale può essere definita come il rapporto tra le permeabilità delle due specie gassose.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (7)$$

La selettività ideale può anche essere espressa scomponendo la permeabilità nei suoi fattori di solubilità e diffusività in questo modo:

$$\alpha_{AB} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (8)$$

dove D_A/D_B è la selettività della diffusività e S_A/S_B è la selettività della solubilità.

La selettività della diffusività dipende dalla dimensione e dalla forma della specie penetrante, dalla densità di energia di coesione del polimero, dalla mobilità delle catene del polimero e dalla distanza media intersegmentale tra le catene polimeriche.

La selettività della solubilità è una funzione della condensabilità della specie penetrante, delle interazioni tra il penetrante e il polimero e della frazione di volume libero (FFV) della membrana polimerica.³⁴

I parametri comunemente utilizzati per interpretare agevolmente l'efficienza di una membrana sono la permeabilità e la selettività.

2.1.2 Classificazione delle membrane

Le membrane sono una tecnologia ampiamente studiata e impiegata anche per altri scopi diversi dalla purificazione di idrogeno. Ci sono pertanto, molte tipologie di membrane e anche di classificazioni possibili.

In relazione al tipo di materiale, le membrane per la separazione di idrogeno possono essere classificate nelle seguenti categorie:³⁵

- Membrane polimeriche
- Membrane porose
- Membrane metalliche dense
- Membrane *proton conducting*

Le membrane dense metalliche sono solitamente realizzate in palladio o più frequentemente in leghe a base di Pd, perché l'utilizzo di Pd puro è associato alla comparsa del fenomeno dell'infragilimento da idrogeno. Un'ulteriore problematica è l'avvelenamento della superficie di Pd, a causa di composti solforati, CO, H₂O ed altri, che può rivelarsi molto significativa, specialmente per membrane metalliche di spessore sottile. Pertanto, queste sono spesso realizzate in combinazione con altri metalli, tra i quali i cosiddetti refrattari, che mostrano anche maggiori permeabilità rispetto al Pd a basse temperature e limitano i costi delle membrane, piuttosto elevati per il solo palladio.

Le membrane microporose fanno riferimento a quelle membrane che hanno pori di diametro inferiore ai 2 nm. In relazione alla loro struttura, le membrane microporose per la purificazione di idrogeno possono essere ulteriormente classificate in cristalline e amorfe. Tra le cristalline si

annoverano le zeoliti e le *metal organic framework* (MOF), mentre tra le amorfe si presentano membrane a base di silice e al carbonio.

Le membrane *proton conducting* possono recuperare correnti con purezze di idrogeno molto elevate, ma, per il loro meccanismo di trasporto protonico, devono operare a temperature molto alte, dell'ordine dei 900 °C.³⁵

Un confronto tra i diversi tipi di membrana è riportato sinteticamente in Tab.4.

Membrane type	Polymeric	Microporous ceramic	Porous carbon	Dense metallic	Proton conducting dense ceramic
Materials	Polymers: polyimide, cellulose acetate, polysulfone, etc.	Silica, alumina, zirconia, titania, zeolites, metal-organic frameworks (MOF)	Carbon	Palladium alloys	Perovskites (mainly SrCeO _{3-δ} , BaCeO _{3-δ})
Temperature (°C)	< 100	200-600	500-900	300-700	600-900
H ₂ selectivity	Low	5-139	4-20	> 1000	> 1000
H ₂ flux (10 ⁻³ mol m ⁻² s ⁻¹) at ΔP=1 bar	Low	60-300	10-200	60-300	6-80
Transport mechanism	Solution-diffusion	Molecular sieving	Surface diffusion, molecular sieving	Solution-diffusion	Solution-diffusion
Stability issues	Swelling, compaction, mechanical strength	Stability in H ₂ O	Brittle, oxidizing	Phase transition (causes embrittlement)	Stability in CO ₂
Poisoning issues	HCl, SO _x , CO		Strong adsorbing vapors, organics	H ₂ S, HCl, CO	H ₂ S
Cost	Low	Low	Low	Moderate	Low

Tab.4: Confronto tra diversi tipi di membrane per la purificazione di idrogeno

Le membrane polimeriche, diversamente dalle precedenti, comprendono una vasta gamma di possibili materiali base per la loro produzione. Sebbene la solubilità dell'idrogeno sia un aspetto sfavorevole a causa della sua debole affinità per i materiali polimerici, il diametro molecolare più piccolo si traduce in un coefficiente di diffusione maggiore che contribuisce ad una elevata selettività.³

Molti ricercatori stanno lavorando all'avanzamento dei sistemi a membrane polimeriche per la purificazione dei gas e hanno già sintetizzato membrane altamente idrogeno-selettive e con notevole resistenza al calore e alle pressioni, ma ancora questo ramo di ricerca è in crescita. A dimostrarlo è il costante aumento di pubblicazioni sulle membrane polimeriche per la purificazione di idrogeno (vedi Fig.13).

Sebbene molti tipi di membrane possono essere utilizzate per la purificazione dell'idrogeno, quelle polimeriche risultano essere le più attenzionate, per i bassi costi dei materiali e di fabbricazione, per la semplicità di lavorazione, per la capacità di operare a lungo in condizioni operative di temperatura e pressione relativamente miti.

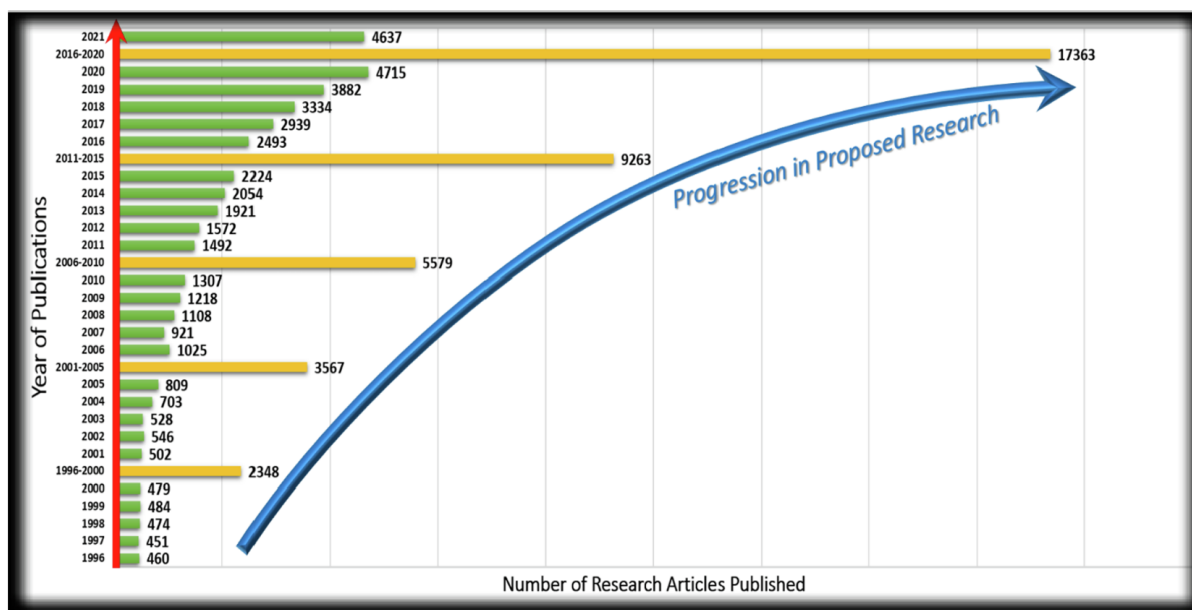


Fig.13: Pubblicazioni annuali nel campo della separazione di idrogeno con membrane polimeriche³⁶

Le membrane polimeriche per la separazione H_2/CO_2 e dunque per la purificazione di idrogeno possono essere selettive sia per l' H_2 che per la CO_2 . Solitamente le membrane H_2 -selettive sono realizzate usando polimeri vetrosi e la loro capacità di separare le molecole gassose è basata sulle diverse dimensioni delle molecole stesse, infatti la differenza tra i diametri cinetici dell' H_2 e della CO_2 è di $0,41 \text{ \AA}$ e tale aspetto è cruciale per la separazione. Viceversa, le membrane CO_2 -selettive sono solitamente realizzate a partire da polimeri gommosi e la solubilità elevata della CO_2 è determinante per il suo trasporto preferenziale in membrana. La solubilità della CO_2 , se comparata a quella dell' H_2 , è più elevata e tale caratteristica è attribuita alla temperatura critica significativamente più alta della CO_2 .³⁷

Le membrane H_2 -selettive, costituite da polimeri vetrosi, mostrano una elevata resistenza meccanica e buone selettività. A tale scopo sono impiegati polimeri vetrosi differenti, i principali sono il policarbonato (PC), la poliimmide (PI), il polisulfone (PSF), il polietersulfone (PES), il polibenzimidazolo (PBI) e tra questi i più utilizzati commercialmente sono il PI e il PBI.

Tra i polimeri che costituiscono le membrane CO_2 -selettive troviamo invece, come principali, l'acetato di cellulosa (CA), il polidimetilsilossano (PDMS) e l'ossido di polietilene (PEO).

La scelta nell'impiego di membrane H_2 -selettive o CO_2 -selettive per la purificazione dell'idrogeno è stata valutata in questo lavoro, considerando anche l'eventuale combinazione dell'utilizzo di entrambe le tipologie.

Questo perché molti studi riportano diversi vantaggi e limiti nell'utilizzo di entrambi i tipi di membrane. Le membrane H₂-selettive fabbricate con polimeri vetrosi mostrano una elevata stabilità termica rispetto ai polimeri gommosi di cui sono costituite le CO₂-selettive, pertanto possono essere impiegate a temperature operative più elevate. Le H₂-selettive riescono a tollerare anche stress di compressione elevati dovuti alle correnti inviate ad alta pressione in ingresso alla membrana. Inoltre, poiché la separazione nelle H₂-selettive è dominata dalla diffusività, l'elevata diffusività dell'H₂ rispetto ad altre specie gassose assicura una buona separazione dalle impurezze con caratteristiche chimiche e fisiche differenti che possono essere presenti nella corrente da processare. Ricordando che la permeabilità della membrana è anche espressa dal prodotto della diffusività e della solubilità, nella separazione rivestono un ruolo entrambi i contributi. Infatti, l'H₂ è una specie con un diametro molecolare più piccolo della CO₂ e di molte altre specie e questo aspetto determina un'elevata diffusività; d'altro canto la CO₂ è una specie più condensabile rispetto all'H₂, per cui il valore della solubilità risulta anch'essa elevata.

Un limite nell'impiego delle membrane H₂-selettive può essere la necessità di ricomprimere la corrente di permeato uscente dalla membrana dopo la separazione, poiché la ricompressione è un'operazione altamente energivora. In aggiunta, per tali membrane riveste un ruolo importante nel decadimento delle prestazioni, la presenza di gas plasticizzanti, che può essere ridotta di un certo grado adottando vari approcci, tra i quali il *crosslinking* chimico.³⁷

Un vantaggio delle membrane CO₂-selettive è che l'H₂ nella separazione permane nella corrente di retentato ad alta pressione e pertanto non richiede la ricompressione. Inoltre, la plasticizzazione indotta dalla presenza di CO₂ ad elevate pressioni operative non presenta limitazioni alle performance delle membrane CO₂-selettive, viceversa, in alcuni casi ne aumenta la selettività e permeabilità. In termini di composizione solitamente la corrente da trattare contiene percentuali inferiori di H₂ rispetto alla CO₂, pertanto, utilizzando membrane CO₂-selettive, è necessaria un'area di membrana inferiore. Tuttavia, tali membrane non possono essere impiegate ad elevate temperature, per la nota diminuzione della selettività al crescere della temperatura e possono richiedere operazioni energivore di raffreddamento qualora venissero impiegate in condizioni operative di bassa temperatura per aumentarne la selettività. In ultimo, non sostengono elevate pressioni dell'alimentazione e nel caso ci fossero impurezze con bassa condensabilità (es. N₂ e O₂) queste tendono a restare nel retentato insieme con l'H₂ e potrebbero essere necessari ulteriori processi per la loro rimozione.³⁷

Le membrane H₂-selettive e CO₂-selettive sono sempre più oggetto di studio dei ricercatori per le loro peculiarità e per la loro applicabilità in molti processi di separazione. La modularità delle membrane polimeriche e la possibilità di configurare sistemi in serie e con ricircoli, permettono di sfruttare la capacità di queste membrane di separare preferenzialmente l'H₂ o la CO₂ rispetto alle altre specie molecolari, in processi il cui obiettivo è l'ottenimento di un prodotto di purezza elevata, che può essere l'H₂ o la CO₂.

In questo lavoro ci si è focalizzati nello studio dei sistemi a membrane che permettessero il recupero di correnti di idrogeno ad elevata purezza al fine di impiegarlo come combustibile, ma l'aspetto interessante di questo ambito di ricerca è che le stesse membrane polimeriche impiegate per la purificazione dell'idrogeno possono essere studiate e configurate per l'ottenimento di correnti di CO₂ ad elevata purezza. Tale obiettivo è di interesse in moltissimi processi di CCS. Tra gli ambiti di applicazione della CCS che vedono un forte sviluppo nelle membrane, per cercare di sostituire tecniche più tradizionali di rimozione della CO₂, ci sono le centrali elettriche a carbone ad esempio, in cui vengono studiati sistemi IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*) per la cattura *pre-combustion* della CO₂ mediante utilizzo di sistemi a membrane polimeriche.³⁸

In questa applicazione, tra le altre, si evince che le performance delle membrane polimeriche convenzionali spesso non sono sufficienti ad incontrare adeguatamente la domanda industriale, pertanto, si stanno mettendo in atto varie strategie al fine di regolare le proprietà delle membrane controllandone le caratteristiche di assorbimento e diffusione. Le molte strategie adottate includono: il trattamento superficiale delle membrane, la progettazione di nuovi polimeri, la modifica dei materiali esistenti miscelando polimeri diversi tra loro, l'aggiunta di nanoparticelle di filler e additivi, la modifica della superficie con rivestimenti metallici, il miscelamento con materiali come zeoliti e GO (ossido di grafene) per ottenere membrane composite ecc.

Molte di queste sperimentazioni sono ad oggi ancora effettuate su scala di laboratorio, sebbene la prospettiva sia quella di riuscire ad ottenere le stesse performance, una volta assemblate le membrane in moduli, al fine di impiegarle direttamente su scala industriale.

2.1.3 Trade-off del Robeson upper bound

Obiettivo primario della ricerca nell'ambito dei materiali polimerici per la separazione in fase gas è quello di ottenere materiali che mostrino valori sempre più elevati di permeabilità e di selettività.

Tra questi due parametri che esprimono al meglio l'efficienza e la produttività del processo di separazione in membrana esiste però un *trade-off*, ovvero una relazione tra i due, tale per cui la selettività generalmente decresce all'aumentare della permeabilità della specie gassosa più permeabile.³⁹

Tale *trade-off* fu notato da Robeson già nel 1991, il quale lo rese esplicito proponendo una correlazione empirica che fissa un “*upper bound*”, ovvero un limite superiore per i materiali polimerici. La relazione dell'*upper bound*, se si considera una miscela gassosa binaria di componenti i e j , dove i è la specie più permeabile alimentata ad una membrana, è matematicamente espressa in questo modo:

$$P_i = k \alpha_{i/j}^n \quad (9)$$

dove P_i è la permeabilità della specie i , α è la selettività, k è una costante ed n è la pendenza della retta che rappresenta l'*upper bound* nel diagramma in scala bi-logaritmica con P_i in ascissa e $\alpha_{i/j}$ in ordinata.

Fu osservato inoltre da Robeson che i termini $-1/n$ e Δd_{ji} (dove Δd_{ji} è la differenza tra i diametri molecolari delle specie gassose) sono legati da una relazione lineare e questa osservazione dimostra come il limite dell'*upper bound* sia determinato dal coefficiente di diffusione.

Questo limite superiore per le prestazioni delle membrane fu revisionato dallo stesso Robeson che ne propose uno più aggiornato nel 2008 e ad oggi sono solitamente riportati entrambi in letteratura con le diciture “prior” e “present upper bound”.

In Fig.14 sono riportati i grafici con le rette del *Robeson upper bound* del 1991 e del 2008 per le miscele H_2/N_2 , H_2/CH_4 e H_2/CO_2 .⁴⁰ Gli stessi mostrano inoltre, in termini di permeabilità e selettività, le prestazioni di alcuni materiali commerciali per membrane polimeriche dense, realizzati a partire da polimeri di base quali Polisulfone (PSF), Policarbonato (PC), Acetato di cellulosa (CA), Polifenilenoossido (PPO) e Poliimmide (PI).

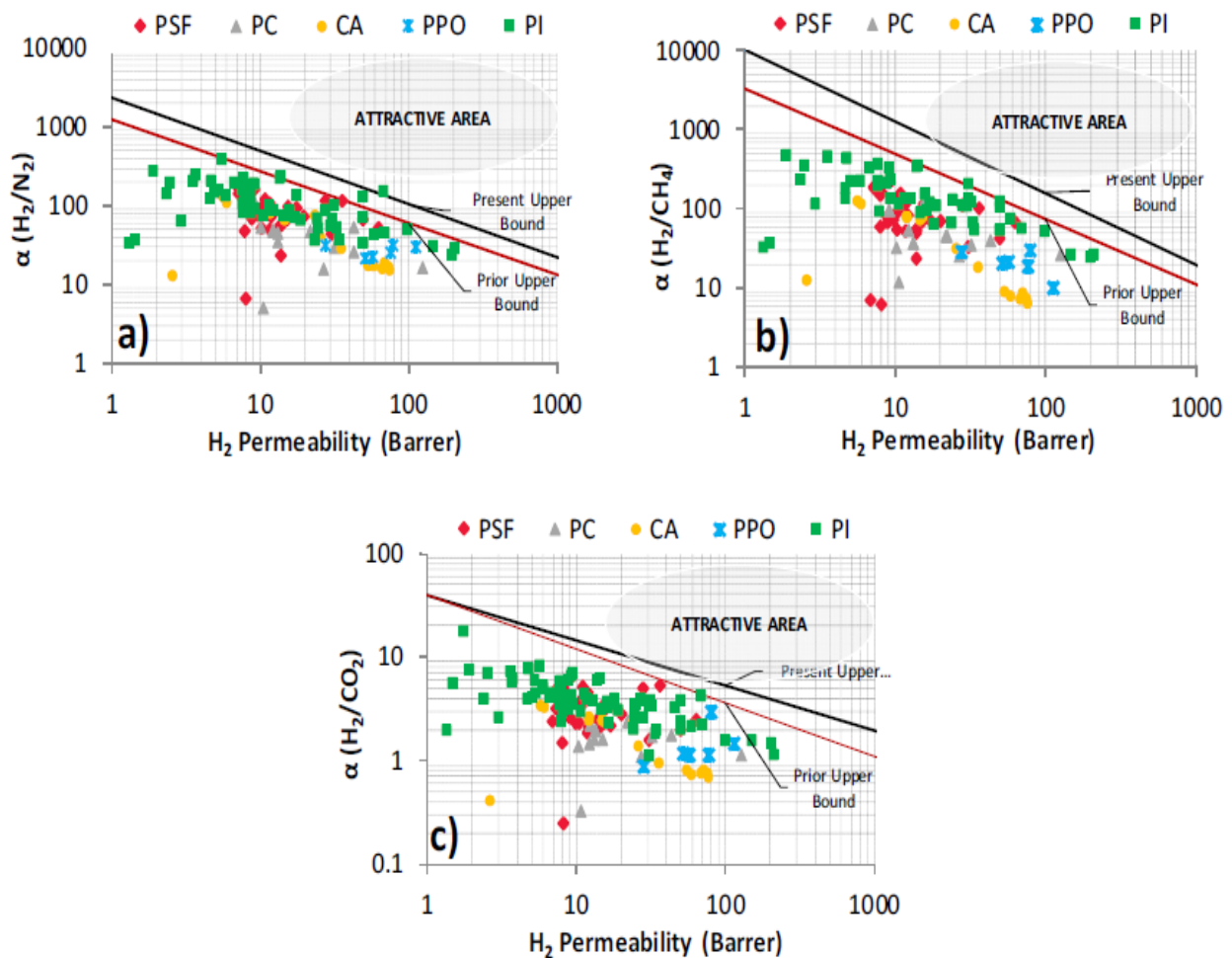


Fig.14: Confronto dei Robeson upper bound e delle selettività e permeabilità di alcuni materiali commerciali di membrane polimeriche dense per separazioni di miscele rispettivamente di a) H₂/N₂ b) H₂/CH₄ e c) H₂/CO₂ ⁴⁰

2.2 Configurazioni delle membrane

Per l'impiego delle membrane su scala reale è solitamente richiesta un'elevata area di membrana per poter trattare portate di gas sufficientemente elevate agli scopi di processo. La più piccola unità nella quale la membrana è assemblata è chiamata modulo. La configurazione più semplice che si può avere conta un singolo modulo di membrana.

In Fig. 15 è riportata una rappresentazione schematica di un modulo a membrana, nel quale entra una corrente di alimentazione caratterizzata da una certa portata e una certa composizione. Per la capacità della membrana di trasferire un componente più facilmente di altri, sia la composizione che la portata dell'alimentazione variano all'interno del modulo in funzione della distanza.

Nel passaggio all'interno del modulo la corrente in ingresso è separata in due correnti, una di permeato, costituita dalla frazione dell'alimentazione che ha attraversato la membrana e l'altra di retentato, costituita dalla frazione trattenuta.⁴¹

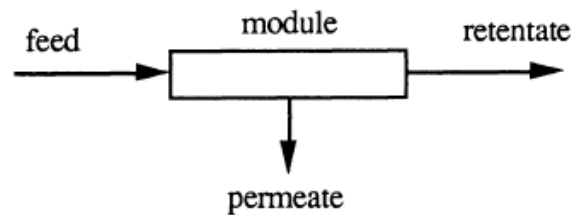


Fig.15: Rappresentazione schematica di un modulo a membrana

A seconda del tipo di materiale da utilizzare nel modulo a membrana, oltre che in funzione della tipologia di corrente da trattare, il modulo può avere configurazioni differenti.

La geometria della membrana può essere infatti piana, tubulare (includendo moduli tubulari, capillari e a fibre cave), *plate and frame* e a spirale. Tra queste, le configurazioni più comunemente impiegate per la *gas separation*, ad oggi, sono le tubolari. Spesso le membrane piane sono impiegate per la ricerca e lo sviluppo su scala di laboratorio, mentre per l'utilizzo su scala industriale le membrane tubolari sono l'opzione prediletta, il motivo risiede nel loro elevato rapporto di area superficiale e volume rispetto alle piane. Un parametro importante per la valutazione dell'impiego di una certa tipologia di modulo è infatti la "packing density", definita come il rapporto tra l'area della membrana nel modulo e il volume complessivo del modulo stesso.⁴² La sua importanza risiede nel fatto che per elevati valori di "packing density", a parità di area necessaria per la separazione, è richiesto un minore volume del modulo, dunque nel complesso risultano sufficienti per l'operazione moduli meno ingombranti e più economici. Di seguito si riportano le caratteristiche di alcune delle principali tipologie di moduli.

Membrane piane

Queste membrane solitamente sono impiegate per applicazioni con gas ad elevate temperature e i sistemi di tenuta possono essere complessi. Le membrane piane polimeriche sono semplici da realizzare, maneggiare e montare. Nel caso della *gas separation* esse sono membrane composite, costituite da un polimero selettivo che riveste un supporto.

Vengono realizzate come membrane piane anche membrane metalliche o inorganiche. Questi fogli sottili, talvolta realizzati anche come dischi, possono essere molto vulnerabili alla rottura e l'assemblamento delle membrane in moduli è difficoltoso.

Le "packing density" per le membrane piane ricadono nell'intervallo di 100-400 m²/m³.⁴³

Membrane a spirale

La tipica configurazione di membrana a spirale è mostrata in Fig.16 ed è composta da quattro layer avvolti attorno ad un canale di raccolta centrale: una membrana, un distanziatore (per il canale del permeato), una membrana e un altro distanziatore (per il canale di alimentazione). Il distanziatore lato alimentazione agisce come promotore di turbolenza, e mentre l'alimentazione fluisce assialmente attraverso il modulo cilindrico posto parallelamente al tubo centrale di raccolta, il permeato fluisce radialmente verso il canale centrale di raccolta.⁴³

La membrana a spirale tipicamente è di un materiale polimerico composito ed è molto usata anche per separazioni di liquidi. La "packing density" di questo tipo di modulo dipende dall'altezza del canale, ma di solito è nell'intervallo 300-1000 m²/m³. Molti moduli di questo tipo possono essere assemblati in un unico serbatoio in pressione ed essere connessi in serie.

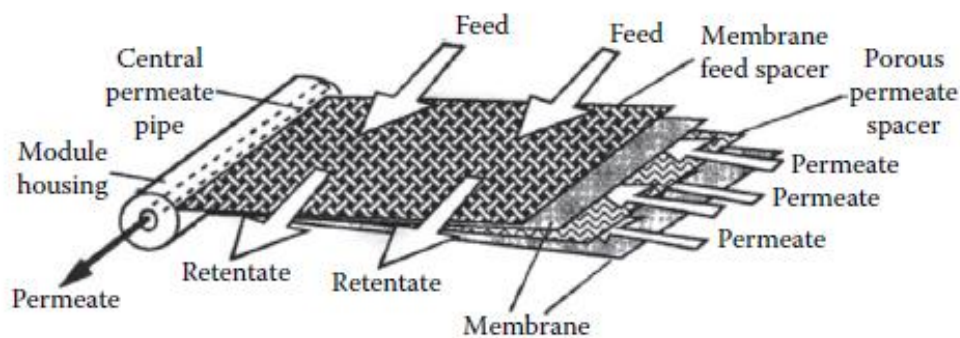


Fig.16: Un modulo di membrana a spirale⁴⁴

Membrane hollow fiber

Le membrane a fibra cava sono un'ottima scelta per i moduli nella separazione dei gas perché hanno una "packing density" molto elevata (si può raggiungere un valore fino a 30000 m²/m³).⁴³

In Fig.17 è mostrata una possibile configurazione di modulo a membrana *hollow fiber*.

Esistono comunque diverse variazioni di questa configurazione, una di queste prevede ad esempio l'introduzione di uno *sweep gas* dal lato del permeato.

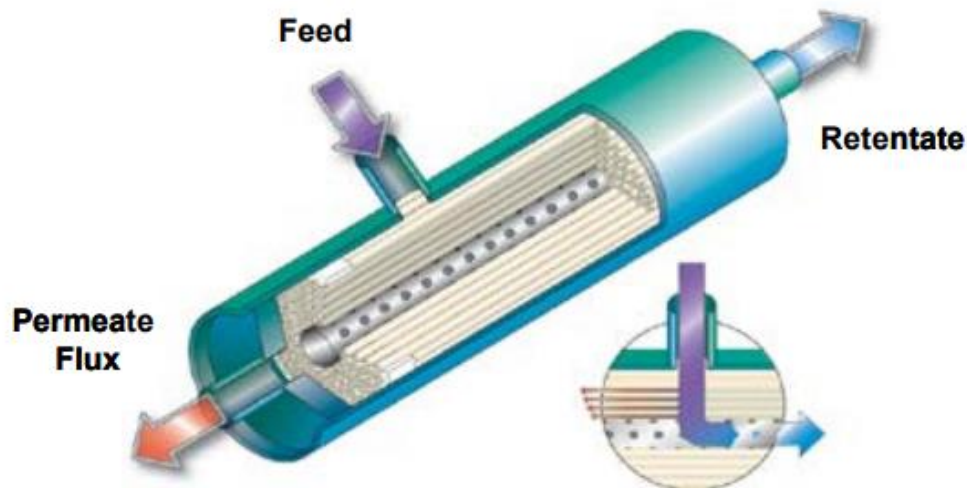


Fig.17: Modulo di membrana a fibre cave ⁴⁵

Le membrane a fibre cave solitamente sono realizzate come membrane asimmetriche, costituite da un supporto poroso e uno skin denso, del tipo riportato in Fig.18.

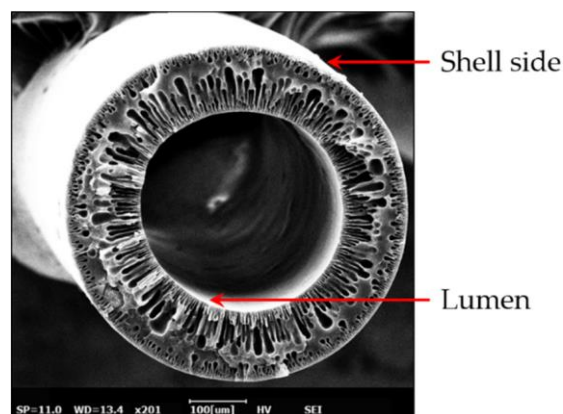


Fig.18: Sezione trasversale di una fibra cava al SEM ⁴⁶

Esistono moduli a fibre cave con caratteristiche diverse tra loro e con lo sviluppo di nuovi materiali per le membrane, in futuro ci si può attendere la realizzazione di nuove configurazioni ottimizzate per le specifiche applicazioni.

In un caso di applicazione reale, in aggiunta all'area del modulo, ci sono molte altre variabili da tenere in considerazione per una corretta progettazione del modulo a membrana quali: la possibilità di avere polarizzazione di concentrazione, le perdite di carico e il trasferimento di calore da monte a valle della membrana per effetto Joule-Thomson. L'effetto J-T può infatti diventare significativo quando c'è un elevato gradiente di pressione attraverso la membrana e sono presenti gas non ideali.

La scelta della configurazione del modulo, come anche la disposizione dei moduli all'interno del sistema a membrane complessivo, è basata solitamente su considerazioni di tipo economico, una volta impiegati i corretti parametri ingegneristici nella progettazione del modulo. Alcuni aspetti da considerare sono il tipo di separazione da effettuare, la facilità di pulizia, di manutenzione e di operatività, la compattezza del sistema, la scalabilità e la sostituzione della membrana.

3. Modelli di trasporto per la separazione delle specie in fase gas

Esistono diversi meccanismi di trasporto delle specie gassose in membrana, i quali si differenziano dalla struttura e dal tipo di membrana impiegata nella separazione.

In questo lavoro, per la purificazione dell'idrogeno, sono state indagate nel dettaglio le membrane polimeriche e il trasporto dei gas attraverso materiali polimerici non porosi è descritto correttamente dal meccanismo di diffusione di tipo *solution-diffusion*.

3.1. Modello *Solution-diffusion*

Secondo il modello *solution-diffusion* il trasporto delle specie gassose nelle membrane polimeriche avviene in tre fasi distinte: in primo luogo la specie gassosa penetrante dissolve nel polimero dal lato dell'alimentazione alla membrana, successivamente diffonde nella membrana stessa, in ultimo è desorbita dal lato del permeato come tale (vedi Fig.19).

Il modello *solution-diffusion* combina le proprietà di solubilità e diffusività delle specie gassose nella membrana per stimarne la permeabilità.⁴⁷

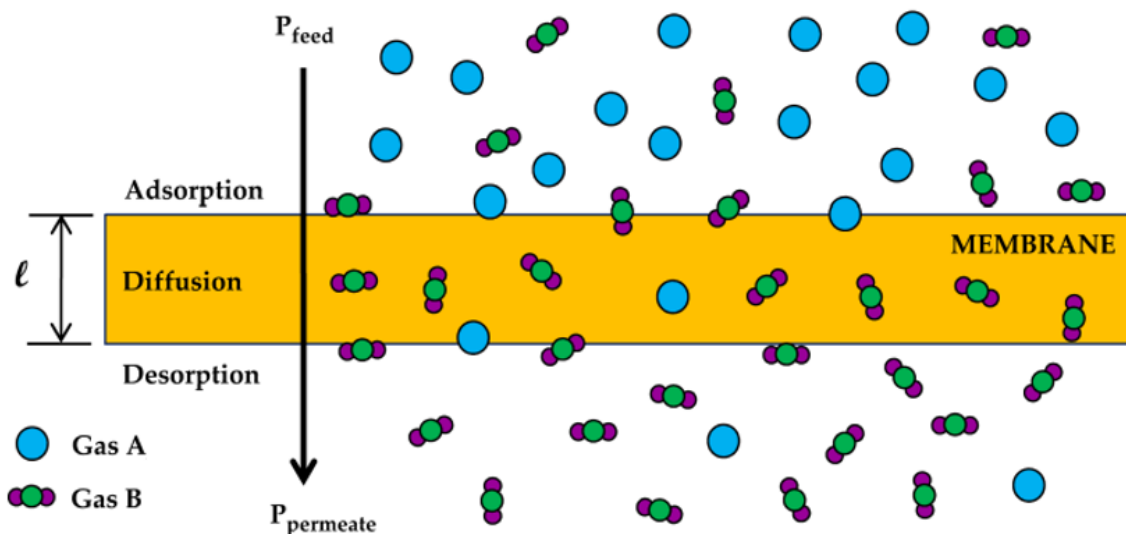


Fig.19: Schematizzazione del trasporto delle specie gassose in membrane polimeriche dense secondo il modello *solution-diffusion*⁴⁷

La diffusione dei gas attraverso membrane dense è un processo governato dal gradiente di concentrazione e generalmente espresso dalla prima legge di Fick:

$$J_i = -D_i \nabla c_i \quad (10)$$

dove J_i è il flusso di materia, D_i è il coefficiente di diffusione e c_i è la concentrazione locale del penetrante i -esimo. Per la diffusione unidirezionale attraverso una membrana piana, l'equazione (10) può essere scritta in relazione alla specie i -esima come:

$$J_i = -D_i(c_i) \frac{dc_i}{dx} \quad (11)$$

dove $D_i(c_i)$ indica che il coefficiente di diffusione può dipendere dalla concentrazione locale della specie penetrante i -esima.⁴⁸

Si definisce il coefficiente di permeabilità P_i della specie i -esima, la cui unità di misura convenzionale è il *Barrer*, in termini di flusso stazionario J_i e di forza motrice di pressione o di fugacità (ΔP_i o Δf_i) e lo si normalizza con lo spessore della membrana l :

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta f_i l} \quad (12)$$

La sostituzione nell'equazione (12) del flusso stazionario descritto dall'equazione (11) risulta in questa relazione:

$$P_i = \frac{-D_i(c_i)dc_i}{dx} \frac{l}{\Delta f_i} \quad (13)$$

dove Δf_i si riferisce alla differenza di fugacità di una data specie i , tra le condizioni a monte ($x = 0$) e a valle ($x = l$) della membrana, mentre (dc_i/dx) è il gradiente di concentrazione locale ad una determinata posizione nella membrana.

Si mette in evidenza che il prodotto di $D_i(c_i)$ e dc_i/dx deve essere una costante in ogni punto di una membrana piana, poiché la permeabilità allo stato stazionario e a fissate condizioni di monte e di valle è una costante.

Nel caso particolare in cui la concentrazione del penetrante è nulla sulla superficie di valle della membrana, l'equazione (13) può essere manipolata e integrata con le opportune condizioni al contorno in questo modo:

$$\int_0^l \frac{P_i}{l} dx = \int_{c_{il}}^{c_{i0}} \frac{D_i(c_i)dc_i}{(f_i' - f_i'')} \quad (14)$$

Quest'ultima può essere riarrangiata nella seguente forma:

$$P_i = \frac{1}{f_i' - f_i''} \int_{f_i''}^{f_i'} [D_i(c_i)dc_i] \frac{df_i}{dc_i} \quad (15)$$

Dall'equazione (15) si osserva che la permeabilità è una funzione del prodotto di fattori cinetici ($D_i(c_i)dc_i$) e termodinamici (df_i/dc_i).⁴⁹

In queste espressioni la forza motrice è espressa come fugacità ed è termodinamicamente più corretta della pressione impiegata nelle espressioni a seguire, tuttavia per gas che permangono a pressioni moderate (≤ 50 atm) la differenza tra pressione e fugacità è circa trascurabile.

Un modo più comune di esprimere l'equazione (15), altrimenti, è dato dalla relazione:

$$P_i = D_i S_i \quad (16)$$

dove D_i e S_i sono, rispettivamente, i coefficienti di diffusività e di solubilità per il componente i -esimo.

Il termine di solubilità S_i è di natura termodinamica e risente delle interazioni polimero-penetrante, come anche dell'eccessivo vuoto tra le catene dei polimeri vetrosi.

Il coefficiente di diffusione medio D_i è di natura cinetica ed è ampiamente dettato dalla dinamica polimero-penetrante. Tipicamente, la permeabilità e la solubilità sono misurate indipendentemente e il coefficiente di diffusione è calcolato dall'equazione (16). In questo caso il coefficiente di diffusione è una misura media della diffusività del penetrante nella membrana alle concentrazioni di monte e di valle.

In aggiunta, la capacità della membrana di separare le specie gassose è caratterizzata dal fattore di separazione:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (17)$$

dove y_i , x_i , e y_j , x_j , denotano le frazioni molari dei componenti i e j , rispettivamente, nella corrente a valle e in alimentazione.

Quando la pressione di valle è trascurabile rispetto a quella di monte, il fattore di separazione diventa un fattore di separazione "ideale" dato dal rapporto delle permeabilità dei componenti:

$$\alpha_{ij}^* = \frac{P_i}{P_j} \quad (18)$$

In assenza di effetti plasticizzanti dovuti ad elevati livelli di assorbimento del penetrante, il fattore di separazione per una miscela di gas α_{ij} può essere strettamente approssimato al rapporto delle permeabilità dei componenti i e j delle specie gassose pure.

Nel caso in cui la pressione di valle non può essere trascurata, il fattore di separazione reale è definito dalla equazione (17) ed è correlato al rapporto dei coefficienti di permeabilità in questo modo:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij,inh} \left[\frac{x_i(\alpha_{ij}-1)+1-r}{x_i(\alpha_{ij}-1)+1-r} \alpha_{ij} \right] \quad (19)$$

dove:

$$\alpha_{ij,inh} = \frac{P_i}{P_j} \quad (20)$$

e r indica il rapporto tra la pressione di valle e quella di monte.

Inoltre, un modo utile per avere una migliore comprensione di come il materiale della membrana influenzi la separazione, consiste nel dividere il fattore di separazione nelle sue componenti di diffusività e di solubilità.

L'equazione (15) è sostituita nella (18) e il fattore di separazione ideale può essere espresso come:

$$\alpha_{ij}^* = \left(\frac{D_i}{D_j}\right) \left(\frac{S_i}{S_j}\right) \quad (21)$$

In questo modo, comprendendo come la struttura molecolare di una famiglia di polimeri influenzi le componenti del fattore di separazione, si può ottimizzare la struttura del polimero stesso per ottenere la separazione desiderata delle specie gassose. Recentemente sono stati fatti molti avanzamenti nell'indagine di come la struttura polimerica, specialmente per i polimeri vetrosi, influenzi la capacità di separazione dei materiali.

Nella separazione delle specie gassose mediante l'utilizzo di membrane, se si considera p_o la pressione applicata a monte della membrana e p_l la pressione del permeato a valle di essa, è possibile ricavare l'equazione di trasporto di materia della separazione, uguagliando i potenziali chimici delle specie in entrambe le interfacce gas-membrana, a monte e a valle della membrana stessa.⁵⁰

Il potenziale chimico della specie i -esima nella fase gas è dato dall'espressione del potenziale chimico per i fluidi comprimibili:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_{i,sat}} \quad (22)$$

dove n_i è la frazione molare del componente i -esimo, γ_i è il coefficiente di attività che lega la frazione molare all'attività e μ_i^o è il potenziale chimico della specie i -esima pura alla pressione di riferimento p_i^o , la quale è definita come la tensione di vapore saturo di i , $p_{i,sat}$.

Il potenziale chimico della specie i -esima nella fase relativa alla membrana è espresso invece, per un mezzo incompressibile, in questo modo:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i (p - p_{i,sat}) \quad (23)$$

dove v_i è il volume molare del componente i -esimo.

La sostituzione delle equazioni (22) e (23) nell'espressione dell'uguaglianza dei potenziali chimici, all'interfaccia gas-membrana a monte della membrana stessa, restituisce tale condizione:

$$\mu_i^o + RT \ln \left(\gamma_{i_o}^G n_{i_o} \right) + RT \ln \frac{p_o}{p_{i_{sat}}} = \mu_i^o + RT \ln \left(\gamma_{i_{o(m)}} n_{i_{o(m)}} \right) + v_i (p_o - p_{i_{sat}}) \quad (24)$$

che può essere manipolata nel modo seguente:

$$n_{i_{o(m)}} = \frac{\gamma_{i_o}^G}{\gamma_{i_{o(m)}}} \frac{p_o}{p_{i_{sat}}} n_{i_o} \exp \left[\frac{-v_i (p_o - p_{i_{sat}})}{RT} \right] \quad (25)$$

Inoltre, poiché il termine esponenziale assume un valore prossimo ad uno, anche per pressioni molto elevate, l'equazione (25) si riduce a:

$$n_{i_{o(m)}} = \frac{\gamma_{i_o}^G n_{i_o}}{\gamma_{i_{o(m)}}} \frac{p_o}{p_{i_{sat}}} \quad (26)$$

Il termine $n_{i_o} p_o$ è la pressione parziale della specie i -esima nell'alimentazione gassosa, indicata come p_{i_o} , dunque la (26) si semplifica ulteriormente così:

$$n_{i_{o(m)}} = \frac{\gamma_{i_o}^G}{\gamma_{i_{o(m)}}} \frac{p_{i_o}}{p_{i_{sat}}} \quad (27) \quad \text{o} \quad c_{i_{o(m)}} = m_i \rho_m \frac{\gamma_{i_o}^G}{\gamma_{i_{o(m)}}} \frac{p_{i_o}}{p_{i_{sat}}} \quad (28)$$

Definendo un coefficiente di assorbimento per la fase gas K_i^G in questo modo:

$$K_i^G = \frac{m_i \rho_m \gamma_{i_o}^G}{\gamma_{i_{o(m)}} p_{i_{sat}}} \quad (29)$$

La concentrazione della specie i -esima all'interfaccia a monte della membrana può essere espressa come:

$$c_{i_{o(m)}} = K_i^G p_{i_o} \quad (30)$$

Similmente la concentrazione della specie i -esima all'interfaccia a valle della membrana risulta:

$$c_{i_{i(m)}} = K_i^G p_{i_i} \quad (31)$$

Combinando le equazioni (30) e (31) con la legge di Fick si ottiene un'espressione del flusso:

$$J_i = \frac{D_i K_i^G (p_{i_o} - p_{i_i})}{l} \quad (32)$$

Il prodotto $D_i K_i^G$ è spesso abbreviato direttamente con il coefficiente di permeabilità P_i^G fornendo questa espressione:

$$J_i = \frac{P_i^G (p_{i_o} - p_{i_l})}{l} \quad (33)$$

Questa è la forma utilizzata per razionalizzare in modo accurato e prevedibile la permeazione dei gas nella membrana.

Da notare che nell'equazione (33) il flusso in membrana J_i è un flusso massico ($\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$), mentre in letteratura solitamente sono riportati valori di flusso molare ($\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$), pertanto si può correlare il flusso molare j_i a quello massico in questo modo:

$$j_i = J_i \frac{v_i^G}{m_i} \quad (34)$$

dove v_i^G è il volume molare della specie gassosa i -esima. Parimenti la permeabilità della specie gassosa espressa in unità di misura massiche può essere correlata alla permeabilità su base molare \mathcal{P}_i^G ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$):

$$\mathcal{P}_i^G = \frac{P_i^G v_i^G}{m_i} \quad (35)$$

Pertanto, l'equazione (33) può essere riscritta su base molare:

$$j_i = \frac{\mathcal{P}_i^G (p_{i_o} - p_{i_l})}{l} \quad (36)$$

Questa è la forma più comunemente impiegata per esprimere il flusso delle specie gassose in membrana ed è quella che è stata impiegata in questo lavoro per la modellazione del trasporto nelle membrane polimeriche.

3.1.1. Modelli delle configurazioni di processo

Nella modellazione del trasporto delle specie in membrana si devono considerare le diverse possibili configurazioni di processo. Per effettuare delle considerazioni sulle configurazioni di processo si richiama il concetto di processo a membrana, nel quale da un lato della membrana è alimentata la corrente ad alta pressione, dall'altro lato della membrana fuoriesce, in direzione perpendicolare ad essa, la corrente di permeato a bassa pressione.

Poiché i coefficienti di diffusione in fase gas sono molto elevati e i gradienti di concentrazione in fase gas nella direzione normale alla superficie della membrana sono abbastanza modesti, la resistenza al trasporto del film gassoso può essere trascurata, se confrontata con quella della membrana. Ciò implica che la concentrazione in fase gas in direzione perpendicolare alla superficie della membrana è essenzialmente uniforme, sia se la corrente gassosa fluisce in direzione parallela ad essa, sia se fluisce in altra direzione. Se la corrente gassosa fluisce parallelamente alla membrana il flusso è sostanzialmente di tipo *plug flow* e si sviluppa un gradiente di concentrazione in questa direzione.⁵¹

In un modulo a membrana possono verificarsi diversi tipi di flusso ai due lati della membrana. Il permeato nel lato a valle della membrana può essere una fase perfettamente miscelata a concentrazione uniforme (*complete mixing*) oppure, può presentare un flusso a pistone (*plug flow*). Allo stesso modo, anche la corrente nel lato a monte della membrana può essere perfettamente miscelata o di tipo *plug flow*.

Nel caso in cui le correnti da entrambi i lati siano in *plug flow* si possono configurare flussi in equicorrente e in controcorrente, a seconda che le direzioni dei flussi sviluppati parallelamente alla membrana siano coincidenti o opposte.

Pertanto, da queste considerazioni sui diversi tipi di flussi riscontrabili ai due estremi della membrana, sono stati sviluppati modelli teorici differenti.

Nel derivare i modelli teorici principali per la separazione in sistemi a membrane, si assumono generalmente condizioni isoterme e perdite di carico trascurabili, sia a monte che a valle della membrana. Si assume inoltre che siano trascurabili gli effetti della pressione totale e della composizione del gas e che la permeabilità di ogni componente sia costante, non considerando ad esempio le interazioni tra i diversi componenti della miscela.

Ci sono molti tipi di modelli di flusso ideale e tra questi i principali sono: ⁵¹

- ***Complete mixing***: da entrambi i lati della membrana si assume di avere una fase perfettamente miscelata e la si schematizza similmente ad un CST (*Continuous stirred tank*), le composizioni del permeato e del retentato uscenti dal modulo sono uguali alle corrispondenti concentrazioni uniformi presenti ai due lati della membrana
- ***Cross-flow***: la corrente in alimentazione è in *plug flow*, mentre il permeato fuoriesce dalla membrana in direzione perpendicolare ad essa, ma senza miscelarsi e poiché la composizione dell'alimentazione varia lungo il percorso del flusso a monte, anche la concentrazione del permeato varia localmente lungo la membrana

- **Controcorrente:** sia la corrente in alimentazione che il permeato sono in *plug flow*, scorrono in controcorrente tra loro e la composizione di ogni corrente varia localmente lungo la membrana
- **Equicorrente:** anche in questo caso sia la corrente in alimentazione che il permeato sono in *plug flow*, scorrono parallelamente alla membrana nella stessa direzione e la composizione delle due correnti varia localmente lungo la membrana.

In Fig.20 è riportata una schematizzazione di questi quattro modelli di flusso.

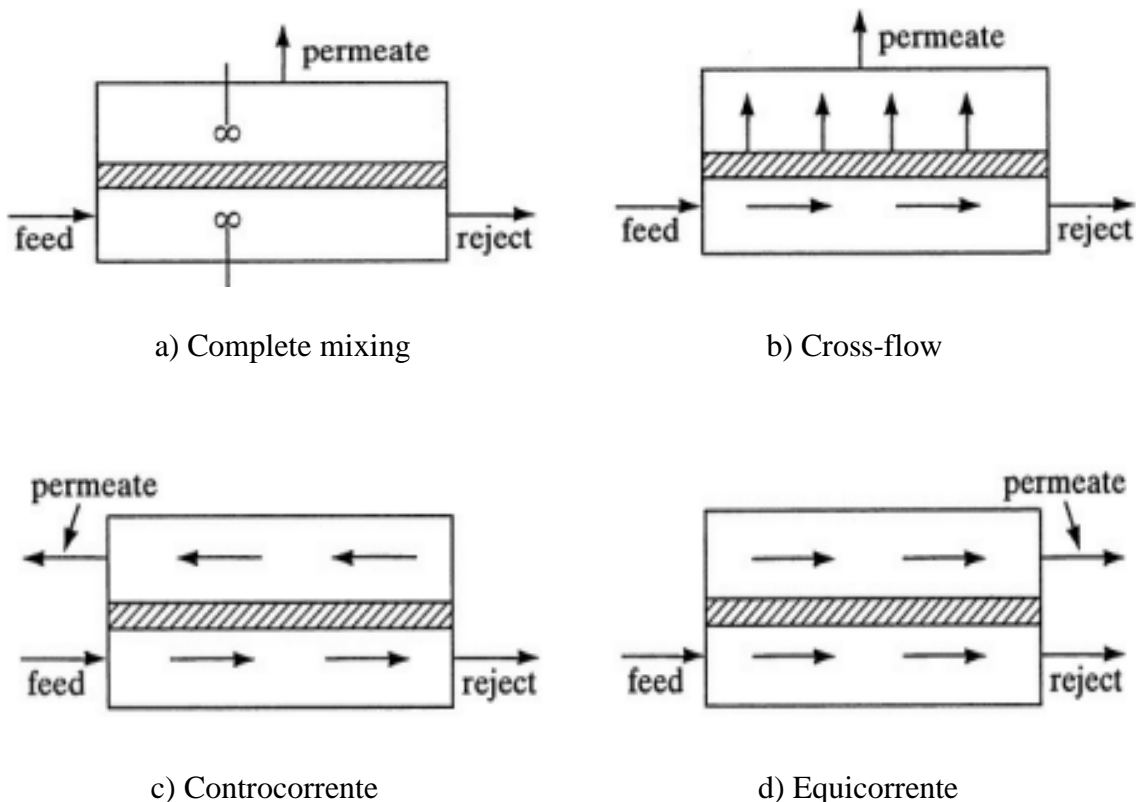


Fig.20: Rappresentazione schematica dei modelli di flusso: a) Complete mixing, b) Cross-flow, c) Controcorrente, d) Equicorrente ⁵¹

Per la modellazione delle diverse configurazioni sono stati effettuati da alcuni studiosi degli studi parametrici dettagliati, principalmente per i sistemi binari, nei quali hanno valutato l'attendibilità del singolo modello proposto e hanno poi confrontato tra loro le prestazioni dei quattro diversi modelli.

Si analizzano qui di seguito i diversi modelli proposti più nel dettaglio e le modalità di calcolo praticabili per la loro applicazione.

3.1.1.1 Complete mixing

Uno dei modelli più semplici per la rappresentazione della separazione in fase gas è il *complete mixing*. In Fig.21 è riportato uno schema di processo che rappresenta tale modello in membrana.

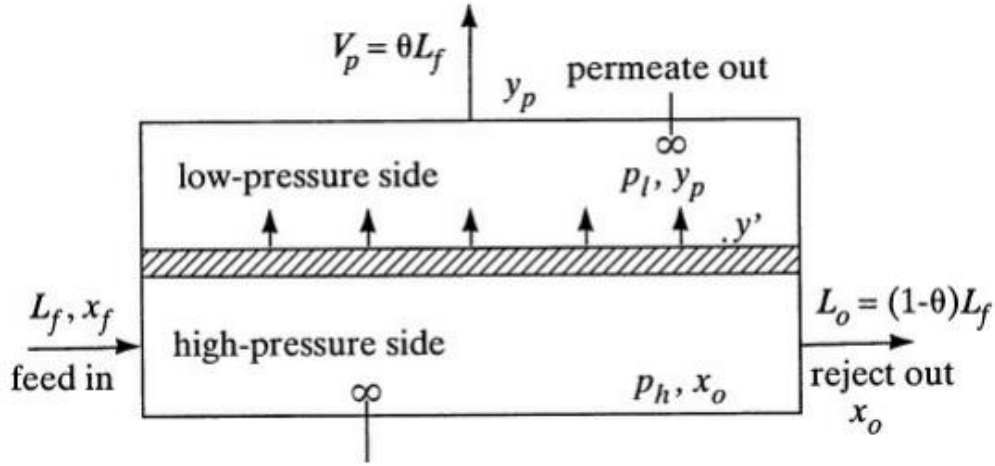


Fig.21: Diagramma di flusso per il modello complete mixing ⁵²

Il modello è governato dalle equazioni di bilancio e il bilancio di materia globale è dato da:

$$L_f = L_o + V_p \quad (37)$$

dove L_f è la portata totale di alimentazione, L_o è la portata di retentato in uscita e V_p è la portata di permeato in uscita.

Per una miscela gassosa binaria, di componenti A e B, il flusso che permea attraverso la membrana per le specie A e B risulta rispettivamente:

$$\frac{V_A}{A_m} = \frac{V_p y_p}{A_m} = \left(\frac{P'_A}{t} \right) (p_h x_o - p_l y_p) \quad (38)$$

$$\frac{V_B}{A_m} = \frac{V_p (1 - y_p)}{A_m} = \left(\frac{P'_B}{t} \right) (p_h (1 - x_o) - p_l (1 - y_p)) \quad (39)$$

dove P'_A e P'_B sono rispettivamente le permeabilità di A e B in membrana, V_A è la portata di A nel permeato, A_m è l'area della membrana, t è lo spessore della membrana, p_h è la pressione totale lato alimentazione, ovvero a monte della membrana, p_l è la pressione totale lato permeato, ovvero a valle della membrana. x_o , x_f e y_p sono le frazioni molari di A rispettivamente nel retentato, nell'alimentazione e nel permeato.

In Tab.5 sono riportate le grandezze presenti nel modello con le relative unità di misura.

Variabile	Simbolo	Unità di misura
Portata di alimentazione alla membrana	L_f	$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$
Portata di retentato totale	L_o	$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$
Portata di permeato totale	V_p	$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$
Frazione molare della specie A nell'alimentazione	x_f	-
Frazione molare della specie A nel retentato	x_o	-
Frazione molare della specie A nel permeato	y_p	-
Stage cut	θ	-
Permeabilità della specie A	P'_A	$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{s cm}^2 \text{ cmHg})$
Permeabilità della specie B	P'_B	$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{s cm}^2 \text{ cmHg})$
Area della membrana	A_m	cm^2
Spessore della membrana	t	cm
Pressione di monte	p_h	cmHg
Pressione di valle	p_l	cmHg

Tab.5: Variabili nel modello complete mixing con le relative unità di misura

Un parametro importante nella valutazione della performance della separazione in membrana è lo *stage cut*, definito come il rapporto tra la portata di permeato in uscita e quella di alimentazione in ingresso al sistema, espresso in questo modo:

$$\theta = \frac{V_p}{L_f} \quad (40)$$

In aggiunta è definito un fattore di separazione ideale α^* :

$$\alpha^* = \frac{P'_A}{P'_B} \quad (41)$$

Dividendo le equazioni (38) e (39) si ottiene un'espressione che correla la composizione del permeato y_p a quella del retentato x_o e al fattore di separazione α^* :

$$\frac{y_p}{1-y_p} = \frac{\alpha^*[x_o - (p_l/p_h)y_p]}{(1-x_o) - (p_l/p_h)(1-y_p)} \quad (42)$$

Effettuando un bilancio di materia al sistema per il componente A:

$$L_f x_f = L_o x_o + V_p y_p \quad (43)$$

dividendo tale equazione per L_f e risolvendo per la composizione del retentato o per quella del permeato si ottiene:

$$x_o = \frac{x_f - \theta y_p}{(1 - \theta)} \quad (44) \quad \text{o} \quad y_p = \frac{x_f - x_o(1 - \theta)}{\theta} \quad (45)$$

Infine, sostituendo $V_p = \theta L_f$ da (40) in (38) si ricava una espressione per l'area della membrana:

$$A_m = \frac{\theta L_f y_p}{(P_A/t)(p_h x_o - p_l y_p)} \quad (46)$$

Con le equazioni derivate da questo modello è possibile risolvere un problema di progetto ricavando l'area di membrana necessaria alla separazione sulla base delle specifiche note. Manipolando le equazioni del modello è possibile ricavare la soluzione, con la risoluzione di semplici equazioni, impiegando un metodo analitico.

Per la miscela binaria, che presenta sette variabili di cui quattro indipendenti, si analizzano i due casi più comuni.

Nel primo caso sono note x_f, x_o, α^* e p_l/p_h , mentre devono essere determinate y_p, θ e A_m .

Nel secondo caso sono note x_f, α^*, θ e p_l/p_h e devono essere determinate y_p, x_o e A_m .

Nel primo caso si risolve la seguente equazione:

$$y_p = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (47)$$

dove:

$$a = 1 - \alpha^* \quad (48)$$

$$b = -1 + \alpha^* + \frac{p_h}{p_l}(1 - x_o) + \frac{p_h}{p_l}\alpha^*x_o \quad (49)$$

$$c = -\alpha^*x_o \frac{p_h}{p_l} \quad (50)$$

Nel secondo caso si risolve un'altra equazione quadratica:

$$y_p = \frac{-b_1 + \sqrt{b_1^2 - 4a_1c_1}}{2a_1} \quad (51)$$

dove:

$$a_1 = \theta + \frac{p_l}{p_h} - \frac{p_l}{p_h}\theta - \alpha^*\theta - \alpha^*\frac{p_l}{p_h} + \alpha^*\frac{p_l}{p_h}\theta \quad (52)$$

$$b_1 = 1 - \theta - x_f - \frac{p_l}{p_h} + \frac{p_l}{p_h}\theta + \theta\alpha^* + \alpha^*\frac{p_l}{p_h} - \alpha^*\frac{p_l}{p_h}\theta + \alpha^*x_f \quad (53)$$

$$c_1 = -\alpha^*x_f \quad (54)$$

3.1.1.2 Cross-flow

Per analizzare il modello *cross-flow* si riporta in Fig.22 uno schema del flusso in membrana secondo tale modello.

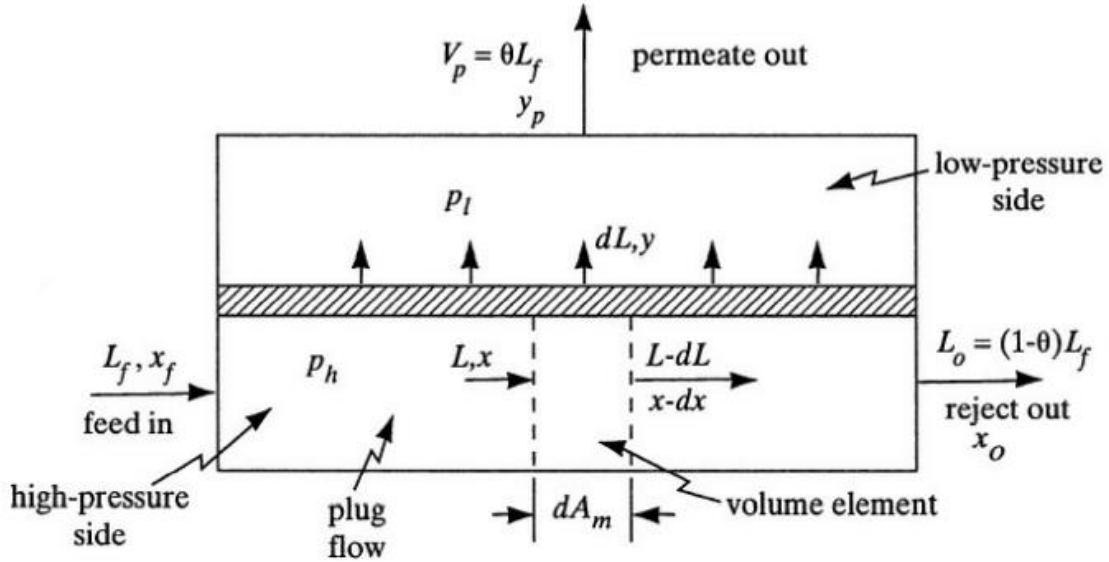


Fig.22: Diagramma di flusso per il modello *cross-flow* ⁵²

Sulla base di questo schema, il flusso locale di permeato su un'area di membrana differenziale per le specie A e B di una miscela binaria risulta:

$$-y dL = \frac{P'_A}{t} [p_h x - p_l y] dA_m \quad (55)$$

$$-(1-y) dL = \frac{P'_A}{t} [p_h (1-x) - p_l (1-y)] dA_m \quad (56)$$

Dove dL è la portata totale che permea attraverso l'area differenziale dA_m .

Dal rapporto tra le due equazioni (55) e (56) si ottiene un'espressione che correla la composizione del permeato y a quella del retentato x in un determinato punto lungo la membrana:

$$\frac{y}{(1-y)} = \frac{\alpha^* [x - (p_l/p_h) y]}{(1-y) - (p_l/p_h)(1-y)} \quad (57)$$

La soluzione del sistema completo di equazioni differenziali si trova applicando solitamente un metodo numerico, ma utilizzando delle ingegnose trasformazioni è stato possibile ottenere una soluzione analitica del sistema, ottenuta risolvendo questa equazione:⁵²

$$\frac{(1-\theta^*)(1-x)}{(1-x_f)} = \left(\frac{u_f-E/D}{u-E/D}\right)^R \left(\frac{u_f-\alpha^*+F}{u-\alpha^*+F}\right)^S \left(\frac{u_f-F}{u-F}\right)^T \quad (58)$$

Dove:

$$\theta^* = 1 - \frac{L}{L_f} \quad (59)$$

$$i = \frac{x}{1-x} \quad (60)$$

$$u = -Di + (D^2i^2 + 2Ei + F^2)^{0.5} \quad (61)$$

$$D = 0.5 \left[\frac{(1-\alpha^*)p_l}{p_h} + \alpha^* \right] \quad (62)$$

$$E = \frac{\alpha^*}{2} - DF \quad (63)$$

$$F = -0.5 \left[\frac{(1-\alpha^*)p_l}{p_h} - 1 \right] \quad (64)$$

$$R = \frac{1}{2D-1} \quad (65)$$

$$S = \frac{\alpha^*(D-1)+F}{(2D-1)(\alpha^*/2-F)} \quad (66)$$

$$T = \frac{1}{1-D-(E/F)} \quad (67)$$

Il termine u_f è il valore che assume u in $i = i_f = \frac{x_f}{q-x_f}$. Il valore di θ^* è la frazione che permea fino al punto x in Fig.22.

L'area di membrana totale risulta:

$$A_m = \frac{t L_f}{p_h P_B'} \int_{i_0}^{i_f} \frac{(1-\theta^*)(1-x) di}{(f_i-i) \left[\frac{1}{1+i} - \frac{p_l}{p_h} \left(\frac{1}{1+f_i} \right) \right]} \quad (68)$$

dove:

$$f_i = (Di - F) + (D^2i^2 + 2Ei + F^2)^{0.5} \quad (69)$$

L'integrale può essere risolto numericamente, oppure, è possibile ottenere una soluzione senza ricorrere ai metodi numerici effettuando una approssimazione dell'area con un errore massimo del 20%.

3.1.1.3 Controcorrente

Si riporta in Fig.23 uno schema di flusso per il modello controcorrente per una membrana densa.

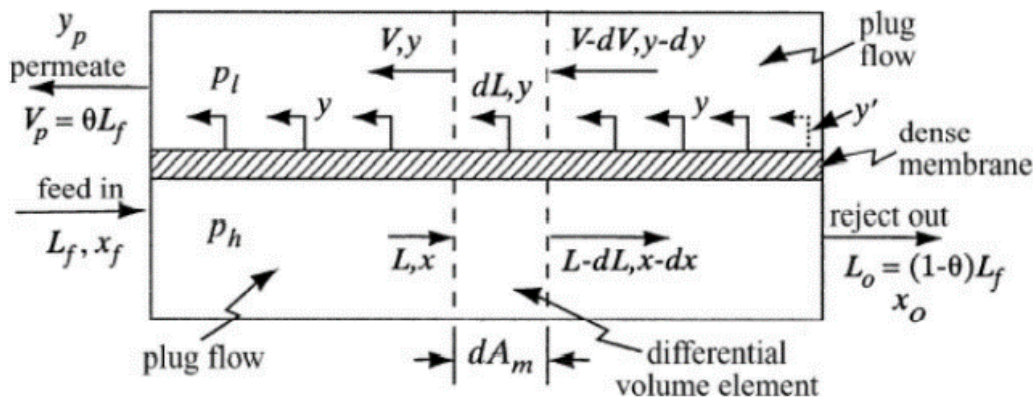


Fig.23: Diagramma di flusso per il modello controcorrente in una membrana densa ⁵²

Effettuando i bilanci di materia per questa configurazione con lo stesso metodo impiegato per le precedenti e riarrangiando in maniera opportuna le equazioni, al termine delle manipolazioni matematiche si ottengono le seguenti equazioni finali:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(y-x_o) \{(1-y)a^*(x-ry) - y[(1-x)-r(1-y)]\}}{(x-x_o) \{(1-x)a^*(x-ry) - x[(1-x)-r(1-y)]\}} \quad (70)$$

$$\frac{dA_m}{dx} = \frac{-L_o}{(P'_B/t)p_h} \frac{[(y-x_o)/(x-y)]}{\{(1-x)a^*(x-ry) - x[(1-x)-r(1-y)]\}} \quad (71)$$

Qualora si considerasse una membrana asimmetrica, composta da due layer, il primo polimerico denso e il secondo poroso, differenti per i gradienti di concentrazione che si instaurano al loro interno, il flusso in controcorrente potrebbe essere schematizzato come mostrato in Fig.24 impiegando un metodo numerico alle differenze finite per la sua modellazione matematica.

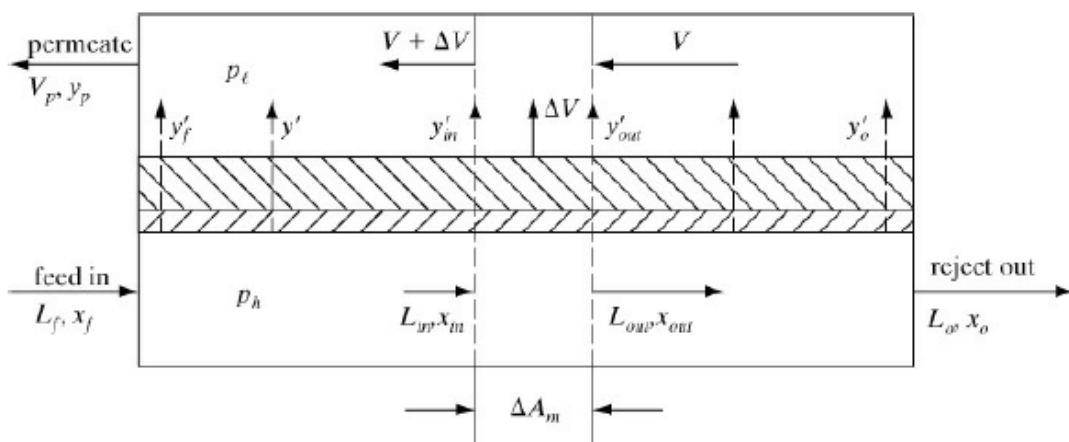


Fig.24: Schema di flusso controcorrente in una membrana asimmetrica impiegando un metodo alle differenze finite ⁵²

Considerando un'area ΔA_m , il bilancio di massa può essere scritto come:

$$\Delta V = L_{in} - L_{out} \quad (72)$$

Nel caso di miscela binaria di componenti A e B, il bilancio per la specie A in ΔA_m risulta:

$$\Delta V y'_{av} = L_{in} x_{in} - L_{out} x_{out} \quad (73)$$

Dove:

$$y'_{av} = \frac{(y'_{in} + y'_{out})}{2} \quad (74)$$

Dalle equazioni (72) e (73) si ricava l'espressione dell'incremento di portata ΔV :

$$\Delta V = L_{in} \frac{(x_{in} - x_{out})}{(y'_{av} - x_{out})} \quad (75)$$

Fissato x_0 , ovvero la frazione molare di A nel retentato si discretizza la differenza di composizione tra x_f e x_0 in un certo numero di incrementi, dieci sono solitamente sufficienti e per ognuno di essi si ricava il ΔV e y'_{av} . Da quest'ultimi si ottengono i valori di V e della composizione del bulk y , funzione della x , per addizione da x_0 a x_f :

$$V = \sum \Delta V \quad (76)$$

$$y = \frac{\sum y'_{av} \Delta V}{V} \quad (77)$$

Il calcolo dell'area è effettuato a partire dall'equazione:

$$\frac{\Delta V y'_{av}}{\Delta A_m} = \frac{\Delta V_A}{\Delta A_m} = (P'_A/t) p_h (x - r y')_{av} \quad (78)$$

dove $r = p_l/p_h$ e la forza motrice media è espressa come:

$$(x - r y')_{av} = \frac{[(x_{in} - r y'_{in}) + (x_{out} - r y'_{out})]}{2} \quad (79)$$

È possibile calcolare il ΔA_m partendo da x_f per ogni incremento:

$$\Delta A_m = \frac{\Delta V y'_{av}}{(P'_A/t) p_h (x - r y')_{av}} \quad (80)$$

e ottenere da essi l'area complessiva A :

$$A = \sum \Delta A_m \quad (81)$$

3.1.1.4 Equicorrente

Un altro modello, le cui equazioni caratteristiche possono essere ricavate in modo simile al controcorrente, è il modello equicorrente, il cui schema di flusso è riportato in Fig.25.

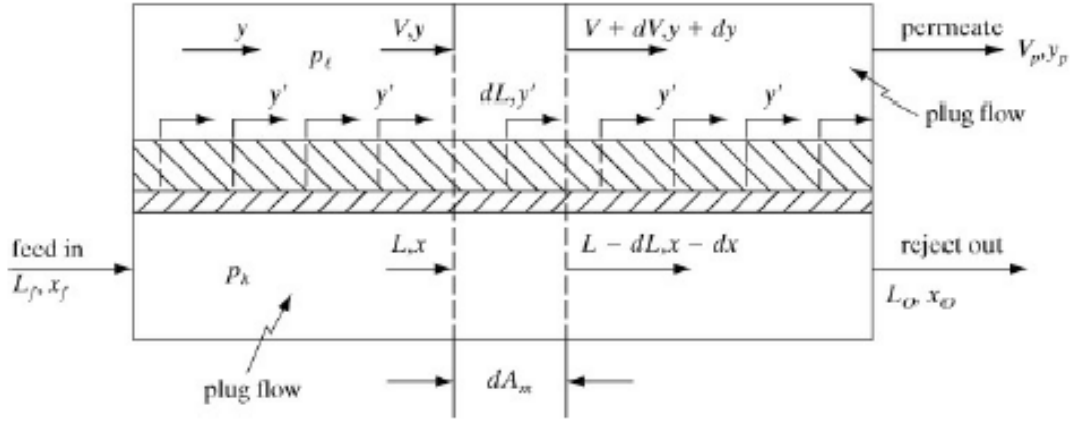


Fig.25: Diagramma di flusso per il modello equicorrente in una membrana asimmetrica ⁵²

Si riportano per questo modello le equazioni finali ottenute come per il precedente schema controcorrente, ma per il caso di una membrana asimmetrica:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(y-x_f) \{(1-y)a^*(x-ry')-y[(1-x)-r(1-y')]\}}{(x-x_f) \{(1-x)a^*(x-ry')-x[(1-x)-r(1-y')]\}} \quad (82)$$

$$\frac{dA_m}{dx} = \frac{L_f}{(P'_B/t)p_h} \frac{[(y-x_f)/(x-y)]}{\{(1-x)a^*(x-ry')-x[(1-x)-r(1-y')]\}} \quad (83)$$

Anche in questo caso è possibile applicare un metodo alle differenze finite per la modellazione del flusso. Il metodo è affine a quello impiegato per la configurazione controcorrente, con un'unica differenza per il calcolo della portata V , ottenuta aggiungendo gli incrementi di portata ΔV da x_f a x_0 .

3.1.2 Validazione e confronto dei modelli

I modelli citati sono stati confrontati, valutando le performance di separazione e l'area richiesta da ciascuno di essi.

Dall'analisi dell'andamento della concentrazione del permeato espressa in funzione dello *stage cut*, per i quattro modelli a confronto, si evince che la migliore separazione si ottiene con il modello controcorrente. Per le altre configurazioni si ottengono separazioni di grado inferiore

rispetto al controcorrente e nell'ordine si hanno: *cross-flow*, equicorrente e *complete mixing*, come mostrato in Fig.26.

Si nota che per *stage cut* pari a 0 o pari ad 1 si ottiene lo stesso grado di separazione con tutte e quattro le configurazioni.

Inoltre, per i quattro modelli a confronto, è stata anche determinata l'area di membrana richiesta per fissate condizioni di processo e in funzione dello *stage cut*.

Le aree richieste dai quattro modelli risultano essere tutte all'incirca in un range che si discosta al massimo del 10% rispetto alle altre. Tra i vari modelli si osserva che il controcorrente e il *cross-flow* richiedono un'area minore a parità di altre condizioni.

In conclusione, da molti studi parametrici, si è dedotto che il modello controcorrente fornisce la migliore separazione e richiede l'area minore. L'ordine di efficienza dei diversi modelli di flusso risulta essere: controcorrente > *cross-flow* > equicorrente > *complete mixing*.

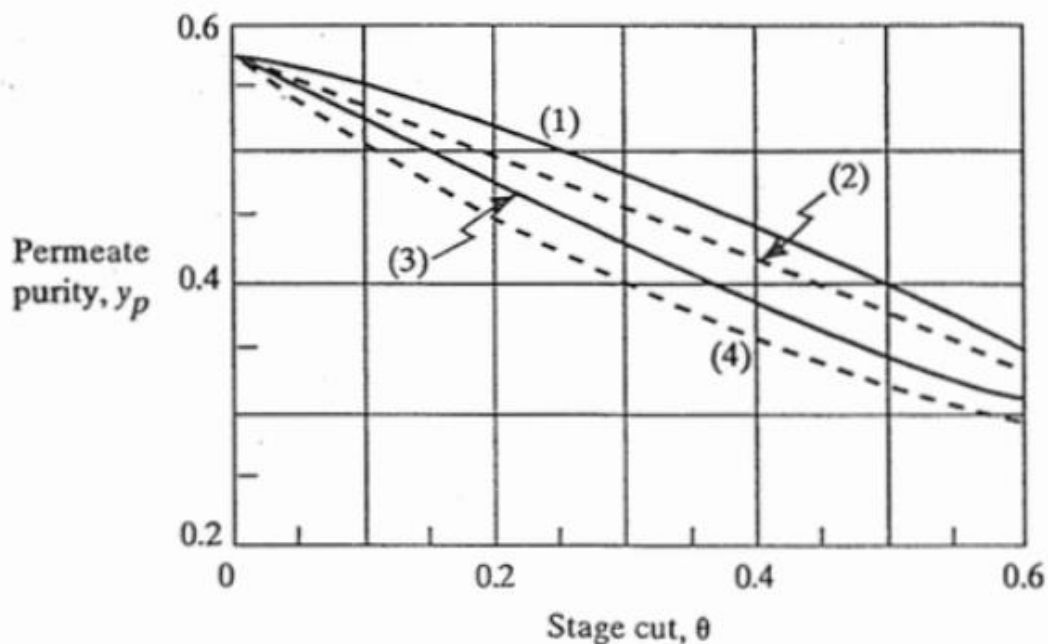


Fig.26: Confronto della purezza del permeato in funzione dello stage cut e delle diverse configurazioni di flusso: 1) Controcorrente, 2) *Cross-flow*, 3) Equicorrente, 4) *Complete mixing*⁵¹

I modelli citati sono stati implementati e testati sulla corrente gassosa da purificare in questo lavoro e sono stati ottenuti risultati in accordo con quanto riscontrato negli studi parametrici a cui si è fatto riferimento.

I modelli, essendo applicabili solamente a miscele binarie, sono stati testati per una miscela di H_2 e CO_2 , di frazione molare dell'idrogeno pari a 0.525, scegliendo i due componenti presenti

maggiormente nella corrente da trattare. Per il caso in esame sono stati confrontati i modelli *complete mixing* e *cross-flow* per membrane dense ed il controcorrente e l'equicorrente per membrane asimmetriche.

Si riportano in Fig.27 i risultati ottenuti in termini di purezza del permeato, dello *stage cut* e di area di membrana, confrontando i vari casi a parità di frazione molare del componente di interesse, l'idrogeno, nella corrente di retentato in uscita.

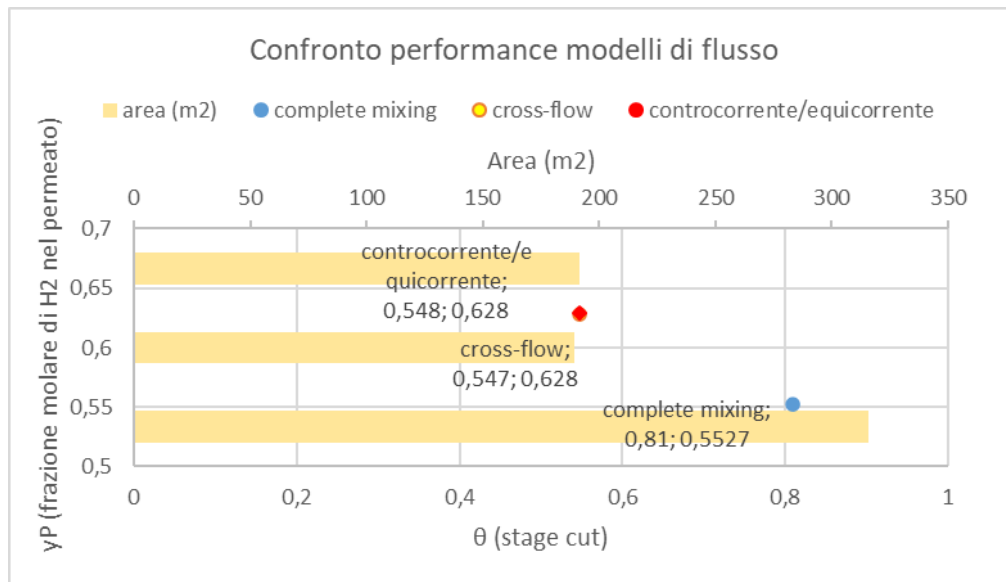


Fig.27: Confronto performance dei modelli per miscele binarie applicati al caso di studio

Osservando i risultati ottenuti è possibile confermare in primo luogo che il modello controcorrente e l'equicorrente per una membrana asimmetrica restituiscono delle performance identiche, come affermato dalla letteratura, poiché il supporto poroso evita il miscelamento del permeato nel bulk e pertanto la direzione del flusso nel bulk non ha effetto sulla concentrazione del permeato. In secondo luogo, si riscontra lo stesso andamento previsto in termini di *stage cut* e di purezza, come anche di area richiesta, per i diversi modelli e a parità di condizioni della corrente da trattare si osserva che le configurazioni schematizzabili con modelli di flusso *cross-flow* e controcorrente sarebbero le migliori da impiegare per ottenere purezze più elevate con minori aree di membrana necessarie.

4. Metodi di simulazione dei processi a membrana

4.1 Moduli a membrana

Per la modellazione dei moduli a membrana si è considerato un modello di flusso di tipo *cross-flow*, basando la scelta sulla valutazione del modello che risultasse più aderente alla situazione reale. Infatti, i modelli *cross-flow* e controcorrente descrivono ugualmente bene il trasporto nelle applicazioni reali, essendo il caso reale sostanzialmente una situazione intermedia tra quelle descritte dai due modelli. Pertanto, essendo i due modelli ugualmente validi per la determinazione del trasporto in membrana, si è scelto di procedere con il modello *cross-flow*, poiché di più semplice implementazione.

In aggiunta, come tipologia di modulo nella valutazione dell'area di membrana e nella stima delle perdite di carico è stato scelto il modulo a fibre cave, poiché mostra i più elevati valori di *packing density* tra le varie tipologie e perché risulta essere tra i più utilizzati a livello industriale nelle separazioni in fase gas.

Per la modellazione del modulo a membrana in questo lavoro sono stati impiegati due software alternativi, *Excel* della suite di *Office* ed *Aspen Custom Modeler (ACM)* della suite di *AspenTech*.

Il modello per il flusso in membrana è stato implementato sia in ACM che in *Excel*, mentre il modello per le perdite di carico nel modulo a fibre cave solamente in *Excel*.

4.1.1 Modello implementato in *Excel* per il trasporto nel modulo a membrana

Per la modellazione del trasporto di materia in un modulo a membrana con flusso di tipo *cross-flow* in *Excel* è stata effettuata una discretizzazione dell'area della membrana. L'area è stata frazionata esattamente in 100 celle ($N=100$), un valore indicato in letteratura come un ottimo compromesso per avere una buona stima della variazione delle proprietà in membrana con un numero abbastanza limitato di discretizzazioni. In questo modo è stato possibile risolvere in maniera semplificata i bilanci di materia, evitando di ricorrere ad equazioni differenziali di bilanci di materia locali.

Il modello è stato sviluppato per migliorare le performance di simulazione dei modelli citati in precedenza, i quali risultavano applicabili limitatamente a miscele binarie o ternarie.

Il modello di questo lavoro è invece applicabile ad una miscela multicomponente, costituita da n componenti.

Le principali equazioni impiegate nel modello sono riassunte in Tab.6.

$\sum_{i=1}^n y_{i,P} = 1$ (84)	la somma delle frazioni molari delle n specie nel permeato uscente è unitaria
$\sum_{i=1}^n y_{i,R} = 1$ (85)	la somma delle frazioni molari delle n specie nel retentato uscente è unitaria
$J_{i,j} = A_j \mathcal{P}_i (p_{IN} y_{i,Pj} - p_{OUT} y_{i,Rj})$ (86)	il flusso attraverso la membrana per il componente i -esimo nella cella j -esima
$J_i = \sum_{j=1}^n J_{i,j}$ (87)	il flusso complessivo attraverso la membrana nella cella j -esima
$P = \sum_{j=1}^N J_j$ (88)	la portata complessiva di permeato uscente dalla membrana è ottenuta come somma dei flussi uscenti dalle N celle in cui è discretizzata la membrana
$R = \sum R_{i,N}$ (89)	la portata complessiva di retentato uscente dalla membrana è ottenuta come somma dei retentati di tutte le specie uscenti dall'ultima cella N della membrana
$F_{i,j} = R_{i,j-1}$ (90)	la portata in ingresso alla cella j -esima è uguale alla portata del retentato uscente dalla cella precedente $j-1$
$R_{i,j} = F_{i,j} - J_{i,j}$ (91)	la portata di retentato uscente della cella j -esima è ottenuta dal bilancio di materia nella cella j -esima per la specie i -esima

Tab.6: Principali equazioni del modello implementato in Excel

Nella simulazione del modello l'insieme delle soluzioni del sistema è trovata iterativamente, utilizzando come strumento di calcolo il *Risolutore*, componente aggiuntivo di *Excel* che effettua la risoluzione iterativa di sistemi di equazioni.

Come è tipico di ogni modello, per il funzionamento dello stesso, sono necessari dei valori da inserire in input, per far sì che il modello restituisca determinati altri valori di output.

Tra i valori di input da inserire nel modello ci sono la pressione a monte e quella a valle della membrana, la cui differenza rappresenta il salto di pressione imposto per la separazione in membrana. Altri dati di input sono la portata della corrente di alimentazione alla membrana e la sua composizione, espressa in termini di frazioni molari degli n composti. In input devono essere note anche le permeanze in membrana delle n specie della miscela, le quali possono

essere ottenute a partire dalle permeabilità, come rapporto tra queste ultime e lo spessore della membrana. In ultimo viene inserita come input anche l'area del modulo a membrana.

Come output il modello restituisce le portate di permeato e retentato in uscita dalla membrana e anche le frazioni molari degli n componenti in ambedue le correnti.

Per le grandezze da fornire in input al modello è bene effettuare una precisazione sulla provenienza. I dati di permeabilità delle specie in membrana sono reperiti dalla letteratura. La portata e la composizione dell'alimentazione sono quelle del caso di interesse e dunque sono fissate come valori di riferimento. In ultimo, l'area del modulo e le pressioni di monte e di valle, sono le grandezze considerate variabili nel processo di ottimizzazione.

In Tab.7 sono riassunti gli input e gli output del modello con le relative unità di misura, nel caso di applicazione del modello alla miscela di nostro interesse, costituita da H₂, CO₂, CO, N₂ e CH₄.

Input	u.d.m.	Output	u.d.m
Portata di alimentazione	kmol/h	Portata di permeato	kmol/h
Pressione di monte	bar	Frazione molare H ₂ nel permeato	-
Pressione di valle	bar	Frazione molare CO ₂ nel permeato	-
Permeanza H ₂	kmol/m ² h bar	Frazione molare CO nel permeato	-
Permeanza CO ₂	kmol/m ² h bar	Frazione molare N ₂ nel permeato	-
Permeanza CO	kmol/m ² h bar	Frazione molare CH ₄ nel permeato	-
Permeanza N ₂	kmol/m ² h bar	Portata di retentato	kmol/h
Permeanza CH ₄	kmol/m ² h bar	Frazione molare H ₂ nel retentato	-
Area modulo	m ²	Frazione molare CO ₂ nel retentato	-
		Frazione molare CO nel retentato	-
		Frazione molare N ₂ nel retentato	-
		Frazione molare CH ₄ nel retentato	-

Tab.7: Variabili in input e in output al modello sviluppato in Excel con relative unità di misura

Nello sviluppo del modello in *Excel*, tuttavia, sono state applicate delle ipotesi semplificative al processo di separazione. Pertanto, il modello implementato in *Excel* non è un modello del tutto rigoroso e nel suo sviluppo sono state applicate le seguenti ipotesi:

- Processo stazionario (il modulo a membrana opera in stato stazionario)
- Processo isoterma (si trascura l'effetto Joule-Thomson in membrana e le variazioni di temperatura che possono scaturirne)
- Permeabilità costante (si impiegano valori di permeabilità estratti dalla letteratura, non riportandone il valore alla esatta temperatura di alimentazione, per insufficienza di dati sui fattori pre-esponenziali e sulle energie di attivazione richieste dall'equazione di

Arrhenius che servirebbe ad esprimere la dipendenza della permeabilità dalla temperatura)

- Assenza di polarizzazione di concentrazione (si trascura la possibile presenza di minimi gradienti di concentrazione nello strato limite in prossimità della superficie della membrana)
- Densità e viscosità costanti lungo la membrana (si assumono tali per la stima delle perdite di carico)
- Componenti della miscela gassosa considerati come gas ideali

Nel seguito si approfondiscono alcuni di questi aspetti, considerando che potrebbero essere oggetto di future ottimizzazioni del modello.

4.1.2 Aspetti caratteristici di una modellazione rigorosa

Per effettuare una modellazione rigorosa del modulo a membrana si devono prendere in considerazione alcuni aspetti che vengono riportati di seguito.

1) *La polarizzazione di concentrazione*

Il fenomeno della polarizzazione di concentrazione, nel processo di separazione a membrana, si manifesta come una differenza di concentrazione tra il fluido a contatto con la superficie della membrana e il *bulk* del fluido stesso. Ciò avviene perché i componenti della miscela gassosa in ingresso alla membrana permeano con velocità differenti e a valle della membrana fuoriesce una corrente di permeato arricchita di un componente della miscela, pertanto, possono formarsi gradienti di concentrazione nel fluido sia a monte che a valle della membrana.⁵³

Questo fenomeno risulta spesso particolarmente rilevante in processi di separazione che coinvolgono liquidi e può limitare in maniera significativa la forza motrice del processo. Nella maggior parte delle applicazioni di *gas separation* non ci si aspetta di avere tale fenomeno o comunque risulta trascurabile ai fini della valutazione delle performance di separazione dei moduli.⁵³ Questa considerazione è legata agli elevati valori dei coefficienti di diffusione dei gas, decisamente superiori a quelli dei liquidi. Si introduce il numero di Peclet (Pe), parametro che esprime il rapporto tra il trasporto convettivo e quello diffusivo, nel *boundary layer* tra membrana e *bulk* della fase gassosa. Per valori elevati dei coefficienti di diffusione, il termine di trasporto diffusivo risulta più elevato del convettivo, comportando una diminuzione del

numero di Peclet a cui corrisponde una diminuzione della presenza di polarizzazione di concentrazione.

2) L'effetto Joule-Thomson

L'effetto Joule-Thomson è un fenomeno termodinamico per il quale la temperatura di un gas reale aumenta o diminuisce in seguito ad una compressione o ad una espansione condotta ad entalpia costante, ovvero in seguito ad una trasformazione adiabatica.

L'effetto Joule-Thomson (J-T) può verificarsi nella separazione a membrana perché, come il gas passa dal lato ad alta pressione a quello a bassa pressione, attraversando la membrana, avviene una espansione isoentalpica simile a quella che si verifica in una valvola di strozzamento e questa espansione comporta una significativa variazione della temperatura del gas.

Con il procedere della permeazione attraverso la membrana, l'entalpia di permeazione è trasferita dal lato del retentato al lato del permeato. Per l'espansione del gas dall'alta alla bassa pressione, si instaura una differenza di temperatura tra la corrente di retentato e quella di permeato, generando un flusso netto di calore trasferito attraverso il materiale della membrana.⁵⁴

L'effetto J-T causa delle variazioni di temperatura all'interno della membrana, pertanto, se anche la permeabilità è dipendente dalla temperatura, si esprime la variazione della permeabilità del componente i -esimo in miscela al variare della temperatura, utilizzando solitamente un'espressione di tipo Arrhenius di questo genere:⁵⁴

$$\mathcal{P}_i = \mathcal{P}_{i,0} \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT_R^{out}}\right) \quad (92)$$

$\mathcal{P}_{i,0}$ e $E_{p,i}$ sono rispettivamente il fattore pre-esponenziale e l'energia di attivazione di permeazione della specie i -esima, entrambi indipendenti dalla temperatura. R è la costante universale dei gas ideali di valore 8,314 J/(mol K) e T_R^{out} è la temperatura del retentato in uscita dalla membrana, che per effetto J-T è diversa da quella della corrente in ingresso.

Tale espressione, esprimendo la dipendenza della permeabilità dalla temperatura, può essere impiegata anche per ricavare i valori della permeabilità alla esatta temperatura dell'alimentazione, a partire da quelli reperibili in letteratura, che sono stati misurati a specifiche temperature.

3) La non idealità dei gas

Il comportamento reale e non ideale dei gas potrebbe influire sull'accuratezza del modello per la simulazione.

Per tener conto della non idealità dei gas è necessario includere i coefficienti di fugacità nel bilancio di massa attraverso la membrana, considerando la differenza delle fugacità tra retentato e permeato come forza motrice del processo di separazione. Si riporta di seguito una possibile espressione del flusso della specie i -esima in membrana tenendo conto dei coefficienti di fugacità della medesima.⁵⁴

$$F_P^{out} y_{i,P}^{out} - F_P^{in} y_{i,P}^{in} = \frac{P_i}{\delta M} A (\phi_{i,R}^M x_i^M P_R^{out} - \phi_{i,P}^M y_i^M P_P^{out}) \quad (93)$$

I coefficienti di fugacità delle singole specie nelle correnti di retentato e di permeato sono funzione della composizione, della temperatura e della pressione di ogni corrente e possono essere calcolati ricorrendo alle equazioni di stato per i gas reali. Tuttavia, considerate le pressioni parziali dei componenti presenti nella miscela gassosa da separare questo fattore potrebbe non risultare particolarmente rilevante. Infatti se si considera la CO₂, che è la specie più condensabile tra le altre, si nota che i valori di pressione parziale ad essa associati sono modesti e dunque la non idealità non influisce in maniera determinante.

4.1.3 Stima delle perdite di carico e calcolo area moduli

Stima delle perdite di carico

È stata effettuata una stima delle perdite di carico nel modulo a membrana, per analizzare l'entità della diminuzione della forza motrice lungo la membrana.

Per effettuare tale stima si è ipotizzato l'utilizzo di un modulo a membrane a fibre cave e due possibili configurazioni di processo (vedi Fig.28). Nella prima configurazione l'alimentazione entra nel modulo lato mantello (*shell side*) e il permeato fuoriesce dal lato della cavità presente all'interno delle fibre cave (*bore side*). Nella seconda configurazione le correnti sono invertite e dunque l'alimentazione è posta lato *bore*, mentre il permeato fuoriesce lato *shell*.

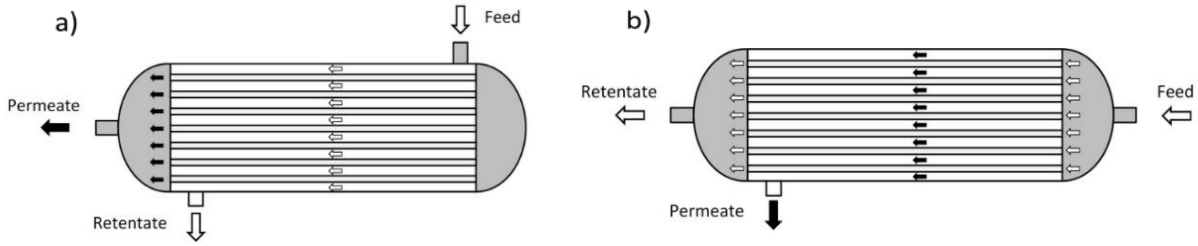


Fig.28: Modulo a fibre cave a) con alimentazione shell side e permeato bore side b) con alimentazione bore side e permeato shell side

Per la stima numerica delle perdite di carico sono state considerate due diverse equazioni rispettivamente per il lato *shell* e per il lato *bore*. In entrambi i lati si è considerato un flusso laminare di tipo *plug flow*, con questa assunzione è possibile esprimere il bilancio di quantità di moto con l'equazione di Hagen-Poiseuille, impiegata in due diverse forme per il lato *bore* e per il lato *shell*, poiché mentre per il primo caso la si deriva per un condotto cilindrico semplice a sezione circolare, nel secondo caso è necessario considerare anche la presenza delle fibre all'interno del recipiente cilindrico e lo si fa introducendo un fattore di impaccamento che permetta di calcolare un diametro idraulico equivalente e di valutare correttamente le perdite di carico.

Si considera, di seguito, la stima per la specifica configurazione nella quale l'alimentazione è nel lato *bore* e il permeato è nel lato *shell*.

Lato *shell* è stata impiegata l'equazione di Hagen-Poiseuille in questo modo:⁵⁴

$$\Delta P = \left(\frac{128 \mu_j P_j}{\pi d_{hyd}^2 \rho_j (d_m^2 - N_f OD^2)} \frac{l}{N} \right) \quad (94)$$

Con μ_j e ρ_j rispettivamente la viscosità e la densità della corrente di permeato nella cella j -esima. P_j è la portata di permeato uscente dalla cella j -esima, d_{hyd} è il diametro idraulico, d_m è il diametro del modulo, ovvero dello *shell*, N_f è il numero di fibre cave, OD è il diametro esterno delle fibre. Poiché anche le perdite di carico sono state discretizzate, si ha che l è la lunghezza della fibra cava ed N il numero delle celle in cui è stata discretizzata la membrana, nel caso di applicazione di questo lavoro N è pari a 100.

Il diametro idraulico è ricavato in funzione della *packing fraction* (φ):

$$d_{hyd} = \frac{(1-\varphi)}{\varphi} OD \quad (95)$$

e la *packing fraction* è ottenuta in questo modo:

$$\varphi = N_f \left(\frac{OD}{d_m} \right) \quad (96)$$

Lato *bore* è stata utilizzata, invece, la seguente espressione:⁵⁴

$$\Delta P = \left(\frac{128 \mu_j R_j}{\pi \rho_j N_f ID^4} \frac{l}{N} \right) \quad (97)$$

nella quale compare R_j che è la portata di retentato nella cella j -esima e ID che è il diametro interno della fibra cava.

Le grandezze che compaiono nelle equazioni sono espresse nel modello nelle seguenti unità di misura: le lunghezze in m , le viscosità in $Pa \cdot s$ e le portate in mol/s .

Sebbene anche il calcolo delle perdite di carico sia stato effettuato con una discretizzazione della membrana, per il calcolo di entrambe le espressioni le densità e le viscosità sono state considerate costanti lungo la membrana, assunzione da ritenere valida per variazioni di pressione modeste dell'ordine di bar o di qualche decina di bar, come quelle impiegate in questo lavoro.

Area moduli

Nel modello sviluppato è possibile inserire direttamente come input un valore di area di membrana, indipendentemente dal tipo di modulo, a fibre cave, a spirale, o di altra tipologia, nel quale tale membrana è inserita, potendo fare considerazioni e comparazioni generali, a livello di area richiesta dal processo. Tuttavia, per analizzare più nel dettaglio le performance di una possibile applicazione reale, sono stati calcolati valori di aree di moduli a fibre cave caratterizzati da plausibili valori delle grandezze caratteristiche.

Una grandezza caratteristica del modulo a fibre cave è la *packing density*, poiché la membrana a fibre cave tra le diverse tipologie, è quella che può raggiungere i più elevati valori del rapporto tra l'area della membrana e il volume occupato dal modulo.

Il valore della *packing density* di un modulo a fibre può arrivare fino a $30000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. In questo lavoro si è scelto di utilizzare una *packing density* pari a $6000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, poiché caratteristica di una membrana polimerica a fibre cave utilizzata in uno studio di Yunhan Chu et al.⁵⁵ preso come riferimento. Nello studio si osserva che, per una fissata portata di alimentazione al lato *shell* del modulo a fibre cave, i moduli con più elevata *packing density* mostrano perdite di carico più elevate, a parità di diametro e lunghezza della fibra e di area superficiale della

membrana. Le perdite di carico più elevate nei moduli con più elevata *packing density* sono dovute alla più piccola area della sezione trasversale lato *shell*. Pertanto, si preferisce impiegare una *packing density* ridotta, sebbene sia comunque elevata rispetto alle altre tipologie di moduli, poiché potenzialmente questo compromesso aumenta l'efficienza globale del modulo.⁵⁵

Il calcolo dell'area dei moduli a membrana impiegati nelle simulazioni è ottenuta calcolando il volume del modulo, noti il diametro e la lunghezza ed utilizzando un fissato rapporto A/V, corrispondente alla *packing density*, del valore di 6000 m²/m³.

I moduli a fibre cave impiegati nelle simulazioni sono caratterizzati anche da altre grandezze come il numero di fibre, la lunghezza, il diametro esterno ed interno della fibra e il diametro esterno del modulo.

Si riportano in Tab.8 i valori specifici delle grandezze impiegate per il calcolo dei volumi e delle aree dei moduli, reperiti come dati di riferimento di moduli a membrane commerciali.

Scegliendo di fissare come parametro di progetto il diametro esterno della fibra cava pari a 200 µm, è possibile ricavare per i tre moduli il numero di fibre presenti all'interno del modulo stesso.

Moduli	Diametro (m)	Lunghezza (m)	Volume (m ³)	Area (m ²)	Numero fibre cave
M1	0,08	1,53	0,0077	46,0	48000
M2	0,19	1,28	0,0343	205,5	256688
M3	0,25	1,85	0,0906	543,7	468750

Tab.8: Grandezze geometriche dei principali moduli impiegati nelle simulazioni

4.1.4 Modello implementato in *Aspen Custom Modeler* per il trasporto nel modulo a membrana

Per le simulazioni è stato utilizzato anche un modello in *Aspen Custom Modeler* (ACM), uno strumento di modellazione fornito da *AspenTech*, impiegato per la creazione di modelli matematici e che può essere utilizzato nella progettazione di blocchi personalizzati per le membrane. L'uso di tale software ha come vantaggio che il modello creato in ACM è facilmente esportabile ed interfacciabile con *Aspen Plus*, nel quale può essere richiamato ed utilizzato come uno degli altri modelli disponibili nella libreria di *Aspen Plus*.⁵⁶

L'interfaccia del modello della membrana con *Aspen Plus* consente di integrare il processo di separazione con altri processi standard simulabili sempre nell'ambiente di *Aspen Plus*.

La costruzione di un modello in ACM è basata sulla scrittura delle equazioni che governano il processo in esame, dove spesso queste equazioni sono bilanci di materia e di energia e condizioni al contorno aggiuntive. Si possono selezionare dal database di ACM i parametri e le variabili da inserire nel modello e poi si scrivono le equazioni. ACM per risolvere le equazioni utilizza le unità di misura base, pertanto anche nel modello tutti i parametri devono essere inseriti coerentemente in quelle stesse unità di misura, sebbene successivamente possa essere comunque selezionata l'unità di misura che si preferisce visualizzare nel pannello di interfaccia con l'utente. In una seconda fase, successiva all'inserimento delle equazioni, si collegano le correnti di processo al blocco che rappresenta il modello. Nello specifico caso della membrana, si ha una corrente di ingresso che è quella di alimentazione e due correnti in uscita dal blocco, che sono rispettivamente la corrente di permeato e quella di retentato. Dopo aver completato tutte le operazioni di definizione del modello, questo può essere testato, attivando il compilatore integrato in ACM che eseguirà i calcoli predisposti nel modello, individuando anche eventuali errori di costruzione del modello stesso.⁵⁶

In questo lavoro, per simulare la membrana è stato impiegato in ACM un blocco provvisto di una corrente in ingresso di alimentazione e due correnti in uscita, rispettivamente, di permeato e di retentato, come riportato in Fig.29.

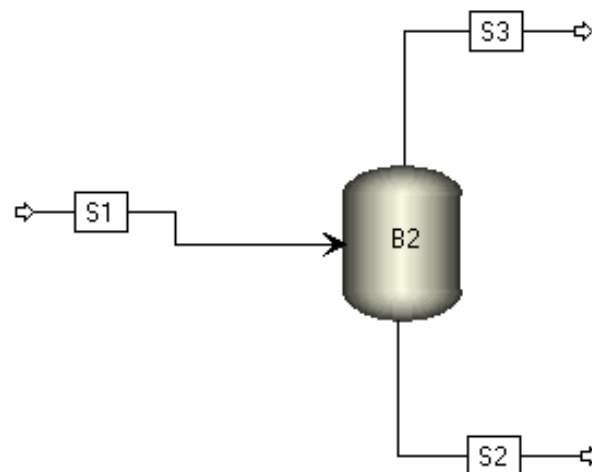


Fig.29: Blocco di processo per il modulo a membrana nel flowsheet di ACM

Il codice implementato nel blocco corrisponde al codice presente nella libreria di ACM per la *gas separation* ed implementa anch'esso un modello *cross-flow*.

Si riporta qui di seguito in Fig.30 il codice nella versione integrale.

```

Model CROSSFLOW

// Parameters and variables
NCells      as IntegerParameter (Description:"Number of cross flow cells", 100);
A           as Area             (Description:"Total membrane area", Fixed); // (m2)
L(ComponentList) as Notype      (Description:"Permeability in m3(STP)/(m2 h bar)", Fixed);
Lmol(ComponentList) as Notype   (Description:"Molar permeability (kmol/(m2 h bar))");
PPerm      as Pressure         (Description:"Permeate pressure", Fixed); // (bar)
ACell      as Area             (Description:"Area per cross flow cell (m2)");
FRet([0:NCells]) as Flow_Mol   (Description:"Retentate mole flow from cell"); // (kmol/h)
FPerm([1:NCells]) as Flow_Mol   (Description:"Permeate mole flow from cell"); // (kmol/h)
ZRet(ComponentList,[0:NCells]) as Molefraction (Description:"Retentate mole fraction in cell");
ZPerm(ComponentList,[1:NCells]) as Molefraction (Description:"Permeate mole fraction in cell");
RhoRet     as hidden Dens_Mol; // Retentate molar density (kmol/m3)
RhoPerm    as hidden Dens_Mol; // Permeate molar density (kmol/m3)

// Ports
Inlet      as Input  MoleFractionPort;
Retentate  as Output MoleFractionPort;
Permeate   as Output MoleFractionPort;

// Convert permeability to molar basis
Lmol = L*1.01325 / (273.15*0.0831433);

// Retentate inlet conditions
FRet(0) = Inlet.F;
For comp in ComponentList Do
  ZRet(comp,0) = Inlet.z(comp);
EndFor

// Balance equations for each cell
ACell = A/NCells;
For k in [1:NCells] Do
  FRet(k-1) = FRet(k) + FPerm(k);

  For comp in ComponentList Do
    FPerm(k) * ZPerm(comp,k) = ACell * Lmol(comp) * (Retentate.P*ZRet(comp,k) - Permeate.P*ZPerm(comp,k));
    FRet(k-1)*ZRet(comp,k-1) = FRet(k)*ZRet(comp,k) + FPerm(k)*ZPerm(comp,k);
  EndFor
  sigma (foreach (comp in componentlist) ZPerm(comp,k)) = 1;
EndFor

// Retentate total flow and composition
Retentate.F = FRet(NCells);
For comp in ComponentList Do
  Retentate.z(comp) = ZRet(comp,NCells);
EndFor

// Permeate total flow and composition
Permeate.F = Sigma(FPerm);
For comp in ComponentList Do
  Permeate.F * Permeate.z(comp) = Sigma(Foreach (cell in [1:NCells]) FPerm(cell)*ZPerm(comp,cell));
EndFor

// Other outlet stream conditions
Retentate.T = Inlet.T;
Retentate.P = Inlet.P;
Permeate.T = Inlet.T;
Permeate.P = PPerm;

Call(RhoRet) = pDens_Mol_Vap(Retentate.T, Retentate.P, Retentate.z);
Call(Permeate.h) = pEnth_Mol_Vap(Permeate.T, Permeate.P, Permeate.z);

Call(RhoRet) = pDens_Mol_Vap(Retentate.T, Retentate.P, Retentate.z);
Call(RhoPerm) = pDens_Mol_Vap(Permeate.T, Permeate.P, Permeate.z);
Retentate.v = 1/RhoRet;
Permeate.v = 1/RhoPerm;

End

```

Fig.30: Codice in ACM

Dello stesso codice di ACM si riporta in Fig.31 il diagramma di flusso che ne schematizza i principali step di calcolo.

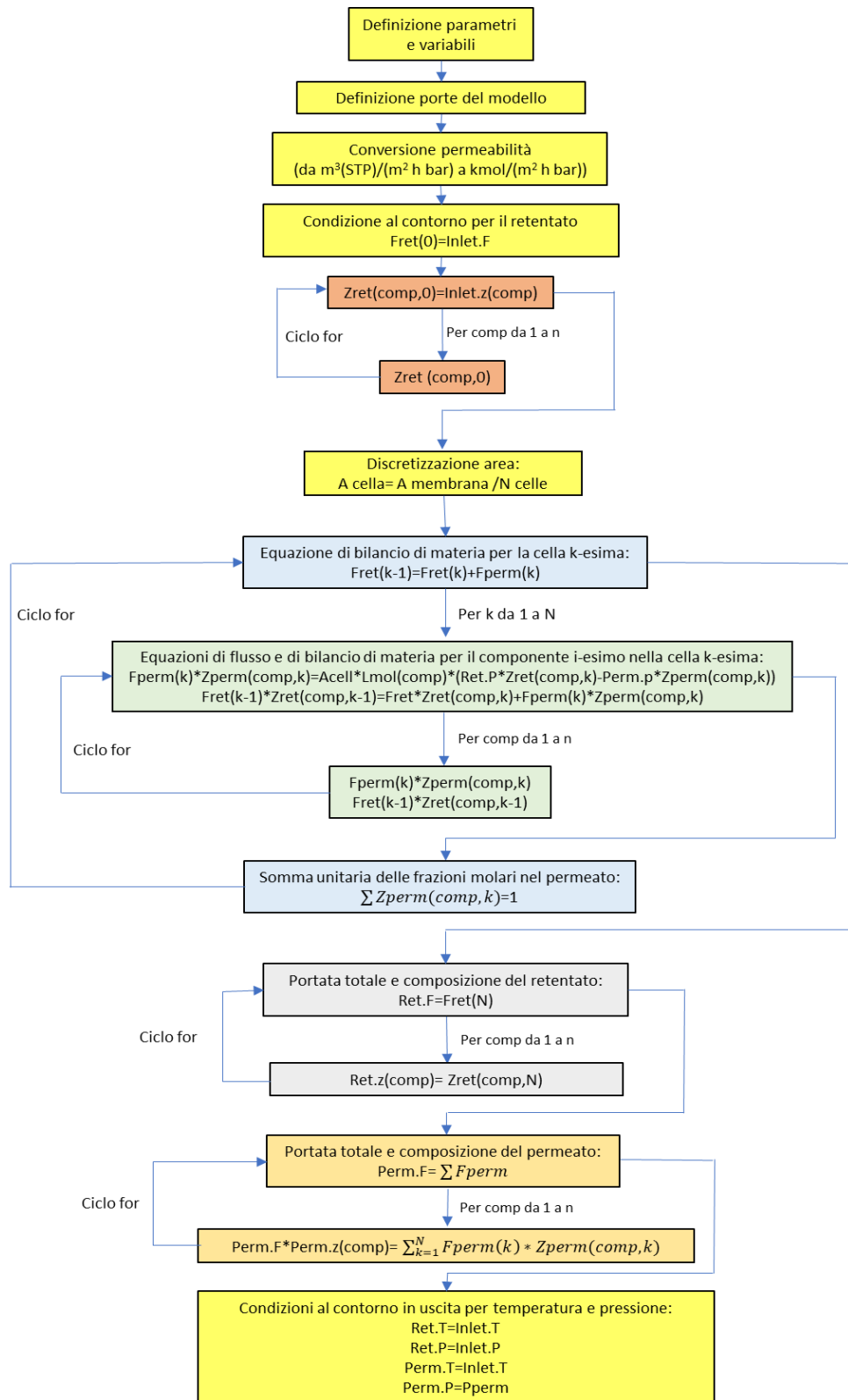


Fig.31: Diagramma di flusso del codice in ACM

La simulazione con il modello implementato in ACM è stata confrontata con quella realizzata con il modello *Excel* per una reciproca validazione, utilizzando dati sperimentali tratti dalla letteratura.

5.1 Metodi di simulazione dei processi integrati con PSA

Per incrementare e ottimizzare le performance di purificazione dell'idrogeno, in aggiunta ai soli processi a membrana, sono stati studiati e simulati dei processi integrati, combinando l'impiego delle membrane con i sistemi PSA.

5.1 Modellazione della PSA in *Aspen Adsorption*

Per simulare la performance della PSA nei sistemi integrati con le membrane, è stato utilizzato *Aspen Adsorption*, un simulatore della suite di *AspenTech* per la progettazione, la simulazione, l'ottimizzazione e l'analisi dei processi di adsorbimento in fase liquida e gassosa.

Per i processi di adsorbimento in fase gassosa, caratterizzanti la PSA, in *Aspen Adsorption* sono disponibili due modalità di simulazione: *Gas Dynamic* e *Gas CSS (Cyclic Steady State)*. Nel caso di processi di adsorbimento ciclici possono essere impiegate entrambe le modalità, le quali differiscono principalmente per i metodi numerici impiegati nella risoluzione dei sistemi di equazioni con le relative condizioni al contorno. I sistemi di equazioni, algebriche e differenziali, sono costituiti dai bilanci di materia, di energia e di quantità di moto, oltre che dai modelli cinetici e di equilibrio per l'adsorbimento. In questo lavoro, per la simulazione della PSA nei sistemi integrati, è stata impiegata la modalità *Gas Dynamic*.

Nel predisporre una simulazione in modalità *Gas Dynamic* si compiono due fasi: la prima è la definizione del problema e la seconda è l'automatizzazione del processo ciclico.

Nella prima fase si costruisce il flowsheet della simulazione inserendo tutti i blocchi di processo e si definisce il problema impostando le proprietà negli specifici blocchi. I blocchi di processo nella modalità *Dynamic* si distinguono in elementi attivi e passivi e nella creazione del flowsheet è necessario sempre interporre tra due elementi attivi un elemento passivo. Inoltre, i blocchi vengono collegati opportunamente tra loro impiegando delle correnti denominate *Gas Material Connection*.

I blocchi di processo impiegati nella simulazione della PSA, sono rappresentati in Fig.32 e sono i seguenti:

- *Gas Bed*: è il blocco che rappresenta il letto adsorbente nella simulazione, può essere configurato specificando numerosi aspetti del processo di adsorbimento da simulare, tra i quali caratteristiche geometriche, parametri cinetici, termodinamici, ecc.
- *Gas feed/Gas product*: sono blocchi che rappresentano le correnti in ingresso e in uscita al processo

- *Gas Tank Void*: è un blocco che può rappresentare un serbatoio di un certo volume contenente gas ben miscelato e più genericamente rappresenta gli spazi vuoti nel letto di adsorbimento, è impiegato in combinazione con il *Gas Bed* per simulare il corpo principale del sistema PSA
- *Gas Valve*: è il blocco che simula la valvola, può essere configurato in varie modalità
- *Gas Interaction Unit*: è un blocco in grado di immagazzinare informazioni del processo che possono essere richiamate in momenti opportunamente specificati. È per questa sua caratteristica che spesso si trova impiegato in simulazioni di processi ciclici ed anche nel caso della PSA *multibed* è utilizzato per simulare letti adsorbenti fittizi.

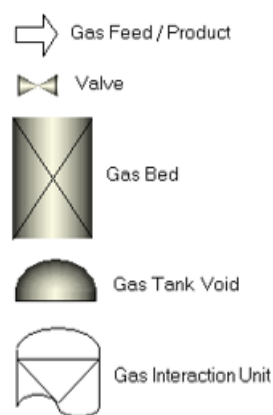


Fig.32: Blocchi per la simulazione della PSA in modalità Gas Dynamic

Nella seconda fase, per l'automatizzazione del processo ciclico, si impiega uno specifico blocco denominato *Cycle organizer* (vedi Fig.33). In esso è possibile definire le operazioni che il letto adsorbente deve compiere ciclicamente. Dapprima si predispose il numero di step da compiere nel letto, successivamente si specificano le variabili manipolabili per ogni step, ovvero quelle che varieranno tra uno step e il successivo. Esse possono essere composizioni, temperature e pressioni dei vari blocchi di processo o specifiche delle valvole. In ultimo, si imposta la durata dei singoli step.

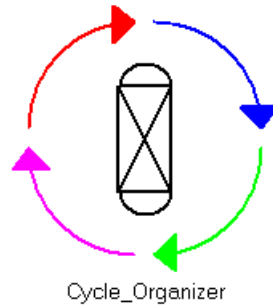


Fig.33: Blocco Cycle Organizer

È degno di nota il fatto che la definizione del processo di adsorbimento in gran parte avviene nella specifica del letto adsorbente all'interno della simulazione. Nel blocco di processo *Gas Bed* è infatti possibile definire le caratteristiche e la geometria del letto adsorbente nel dettaglio, specificando il numero di layer che compongono il letto e per ognuno di esso è possibile dettagliare l'altezza, il diametro interno, la densità e l'area superficiale specifica, come anche indicare il raggio delle particelle e i valori di vuoto interparticellare e intraparticellare.

Per la simulazione della PSA è stato considerato un letto composto da due layer di diverso materiale adsorbente posti in serie, il primo riempimento è costituito da carboni attivi, il secondo dalla zeolite 5A. La scelta di adottare corpi di riempimento in serie è dettata dalla differente affinità tra i materiali e le specie presenti in miscela: i carboni attivi adsorbono preferenzialmente la CO_2 , mentre la zeolite 5A l' N_2 .

In Tab.9 si riportano alcune caratteristiche dei due diversi riempimenti.

	Carboni attivi	Zeolite 5A
Diametro letto (m)	0.7	0.7
Altezza riempimento (m)	1.82	0.98
Densità del pellet (kg/m^3) ⁵⁷	850	1160
Raggio particella adsorbente (m) ⁵⁷	0.00115	0.00157

Tab.9: Caratteristiche dei riempimenti di carboni attivi e di zeolite 5A

È inoltre possibile configurare il singolo layer adsorbente sulla base di ulteriori caratteristiche dello specifico materiale adsorbente, mediante una serie di finestre specificatamente dedicate presenti nella sezione *Configure* di ogni layer (vedi Fig.34).

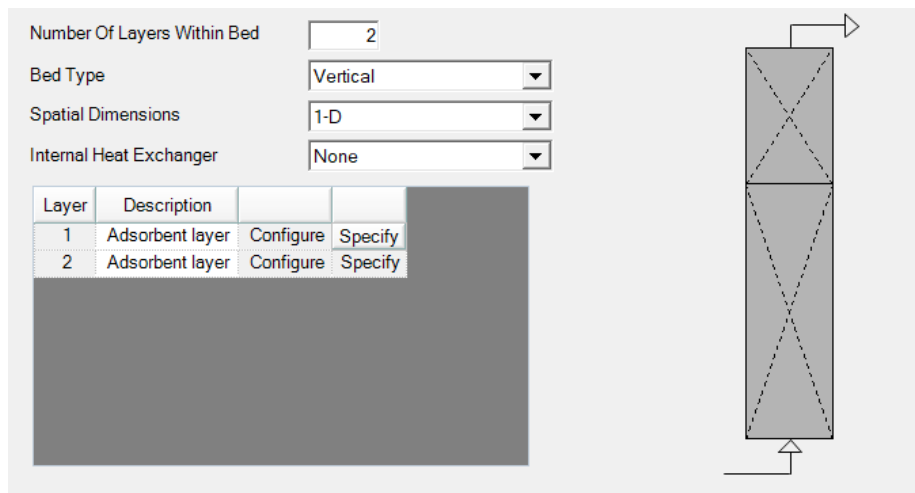


Fig.34: Finestra di configurazione del Gas Bed

Nella finestra denominata *Material and Momentum balances* è possibile caratterizzare i bilanci di materia e di quantità di moto.

Per i bilanci di materia è possibile scegliere diverse opzioni. La scelta principale da cui poi derivano le altre è legata al termine di dispersione. Questo perché quando un fluido fluisce in una colonna a riempimento, può verificarsi un miscelamento della fase gassosa in direzione assiale.

Un'opzione, applicata anche nelle simulazioni effettuate in questo lavoro, è quella di considerare la sola convezione in colonna, trascurando la diffusione radiale e assiale, in questo modo il modello rappresenta un perfetto *plug flow*, caratterizzato da un coefficiente di dispersione nullo e da un numero di Peclet (Pe) infinito. In questo caso il numero di Peclet, parametro che esprime il rapporto tra il termine di trasporto convettivo e quello di trasporto diffusivo, è definito come:

$$Pe = \frac{v_g * H_b}{D_z} \quad (98)$$

dove v_g è la velocità caratteristica del gas nel letto, H_b è l'altezza del letto e D_z è il coefficiente di diffusività effettiva nel bulk.

Se si vuole considerare la presenza della dispersione assiale, dovuta a possibili fenomeni quali il *channeling*, gli effetti di diffusione molecolare e di miscelamento turbolento, è necessario stimare il coefficiente di dispersione. È possibile fissare un valore di quest'ultimo considerandolo costante per tutti i componenti presenti nella miscela, oppure se lo si assume variabile lungo il letto è possibile farlo stimare direttamente da *Aspen Adsorption* o da specifici modelli di calcolo appositamente inseriti dall'utente.

Per i bilanci di quantità di moto è possibile considerare sia casi in cui la pressione nel letto è assunta costante, come nel caso delle simulazioni per il breakthrough, sia casi in cui sono presenti gradienti di pressione. Per questo ultimo caso è possibile modellare le perdite di carico nel letto impiegando diverse espressioni, specifiche per moti laminari o turbolenti. Tra le possibili, è stata scelta per le simulazioni di questo lavoro l'equazione di Ergun. Essa è una relazione ampiamente utilizzata per la determinazione delle perdite di carico in mezzi porosi, valida sia per moto laminare che per moto turbolento e se ne riporta l'espressione:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{15 \times 10^{-3} (1 - \varepsilon_i)^2}{(2r_p \psi)^2 \varepsilon_i^3} \mu v_g + 1.75 \times 10^{-5} M \rho_g \frac{(1 - \varepsilon_i)}{2r_p \psi \varepsilon_i^3} v_g^2 \right) \quad (99)$$

Dove μ è la viscosità della miscela gassosa, ψ è il fattore di forma della particella, r_p è il raggio della particella, ρ_g è la densità del gas, ε_i è il grado di vuoto del letto, v_g è la velocità della particella, M è il peso molecolare della miscela gassosa.

Nella finestra denominata *Kinetics* possono essere specificate le modalità di trasporto di materia. Si può scegliere innanzitutto se considerare la forza motrice per il trasporto di materia come funzione del caricamento della fase solida oppure come funzione della concentrazione in fase gas. In secondo luogo nel processo di adsorbimento in fase gas sono presenti molte resistenze al trasporto di materia, sia quelle tra il bulk della fase gas e l'interfaccia gas-solido, sia quelle dovute alle strutture porose del solido, il quale talvolta presenta regioni con dimensioni dei pori differenti, distinti in macropori e micropori. Per questo è possibile scegliere quale resistenza al trasporto di materia considerare, in questo lavoro è stata scelta una *lumped resistance*, ovvero l'ipotesi in cui si ha un unico fattore globale che contempli tutte le resistenze, oppure che una unica resistenza domini su tutte le altre.

Come espressione della forza motrice inoltre è stata scelta una dipendenza lineare e non quadratica dal caricamento della fase solida, optando per un modello della cinetica di adsorbimento LDF (*Linear Driving Force*) di questo tipo:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = \omega_i (Q_i^* - Q_i) \quad (100)$$

dove Q_i^* è il carico sull'adsorbente all'equilibrio e ω_i è il coefficiente di trasferimento di massa del componente i -esimo.

È possibile inoltre indicare la forma del coefficiente di trasferimento di massa, la scelta effettuata in questo lavoro è stata quella di fissare un valore costante per ogni componente lungo il letto.

I coefficienti di trasferimento di massa impiegati nella simulazione della PSA relativi ai carboni attivi e alla zeolite 5A sono riportati in Tab.10.

ω_i			
Carboni attivi		Zeolite 5A	
H ₂	0.700	H ₂	0.700
CO ₂	0.036	CO ₂	0.014
CO	0.150	CO	0.063
N ₂	0.261	N ₂	0.099
CH ₄	0.195	CH ₄	0.147

Tab.10: Coefficienti di trasferimento di massa delle specie gassose nei carboni attivi e nella zeolite 5A ⁵⁸

Nella finestra denominata *Isotherm* devono essere definite le isoterme di adsorbimento da impiegare nel processo, esse sono proprie dei componenti presenti in miscela e descrivono la quantità della singola specie adsorbita all'equilibrio sul materiale del letto. Le isoterme possono essere espresse sia come funzioni delle pressioni parziali che delle concentrazioni, inoltre esse possono essere stimate dal software in diverse forme o inserite direttamente dall'utente.

In questo lavoro per includere l'andamento delle isoterme dei carboni attivi e della zeolite, è stata definita direttamente nel software l'isoterma di tipo *Extended Langmuir Freundlich* che per il componente *i*-esimo della miscela gassosa è espressa come segue: ⁵⁸

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^{n_j}} \quad (101)$$

dove:

$$q_m = k_1 + k_2 T \quad (102)$$

$$B = k_3 \exp(k_4/T) \quad (103)$$

$$n_i = k_5 + (k_6/T) \quad (104)$$

I parametri dell'isoterma impiegati nella simulazione per il carbone attivo e per la zeolite 5A sono riportati in Tab.11.

	k_1 (mmol/g)	$k_2 \times 10^2$ (mmol g ⁻¹ K ⁻¹)	$k_3 \times 10^4$ (l/atm)	k_4 (K)	k_5 (-)	k_6 (K)
activated carbon						
H ₂	16.943	-2.100	0.625	1229	0.980	43.03
CH ₄	23.860	-5.621	34.780	1159	1.618	-248.9
CO	33.850	-9.072	2.311	1751	3.053	-654.4
N ₂	1.644	-0.073	545.0	326	0.908	0.991
CO ₂	28.797	-7.000	100.0	1030	0.999	-37.04
zeolite 5A						
H ₂	4.314	-1.060	25.15	458	0.986	43.03
CH ₄	5.833	-1.192	6.507	1731	0.820	53.15
CO	11.845	-3.130	202.0	763	3.823	-931.3
N ₂	4.813	-0.668	5.695	1531	0.842	-7.467
CO ₂	10.030	-1.858	1.578	207	-5.648	2098.0

Tab.11: Parametri dell'isoterma *Extended Langmuir Freundlich* per il carbone attivo e per la zeolite 5A ⁵⁸

Nella finestra denominata *Energy Balance* è necessario indicare le ipotesi da applicare nel bilancio di energia. Se si considera il sistema non isoterma, nel bilancio energetico è possibile considerare le variazioni di energia che si verificano sia nella fase fluida che nella fase solida. Se si assume il sistema come isoterma invece, si assumono le temperature del gas e del solido costanti ed uguali.

In questo lavoro il sistema è stato considerato non isoterma per poter rilevare le variazioni di temperatura dovute al processo di adsorbimento stesso e sono stati quindi fissati i valori di conducibilità termica dell'adsorbente, del gas e della parete, come anche i rispettivi calori specifici e il calore di adsorbimento.

Una volta specificati tutti questi aspetti si è conclusa la modellazione del letto adsorbente del sistema.

In *Aspen Adsorption*, tuttavia, la modellazione del sistema PSA completo può essere eseguita in diversi modi. Due tra i possibili approcci di modellazione sono il *single-bed* e il *double-bed*.⁵⁹

Quello impiegato nelle simulazioni è stato l'approccio *single-bed*, perché rispetto all'altro approccio semplifica notevolmente la simulazione e questo aspetto diventa molto vantaggioso soprattutto all'aumentare del numero di letti simulati. Nell'impiegare l'approccio *single-bed* è stato però introdotto l'utilizzo del blocco *Gas Interaction Unit*, in grado di simulare in maniera fittizia la presenza di altri letti, permettendo di fatto la simulazione di un sistema PSA *multibed*.

La simulazione del sistema PSA impiegata in questo lavoro è stata effettuata modellando una PSA con nove letti adsorbenti, nella quale la corrente da purificare in ingresso al sistema viene ripartita su tre letti contemporaneamente. Si è optato per un sistema a nove letti perché solitamente i sistemi PSA per raggiungere buoni livelli di separazione sono realizzati con almeno quattro o sei letti e con nove letti si ottengono soddisfacenti valori di purezza e recovery.

In Fig.35 si riporta una schematizzazione di un ciclo di adsorbimento e della sua logica di funzionamento in un sistema a nove letti di Luberti et al.⁶⁰ preso come riferimento in questo lavoro per lo sviluppo di un ciclo da implementare per la simulazione della PSA.

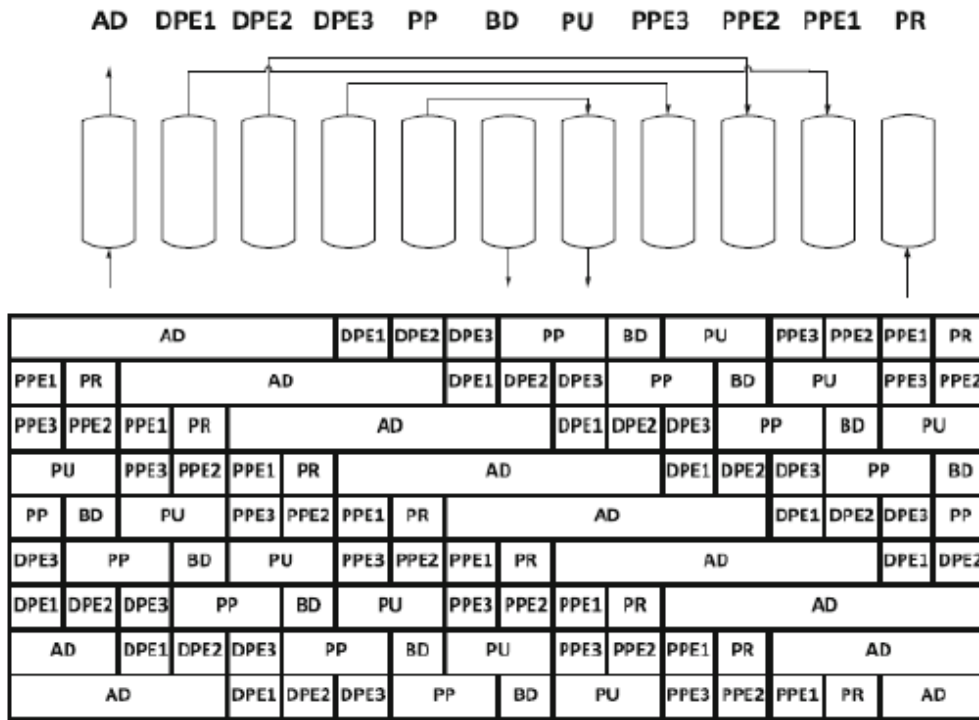


Fig.35: Step di un ciclo di adsorbimento in un sistema PSA a nove letti e logica di funzionamento

(AD= adsorbimento, DPE= equalizzazione di pressione in depressurizzazione, PP= invio spurgo, BD=blowdown, PU= spurgo, PPE=equalizzazione di pressione in pressurizzazione, PR= pressurizzazione) ⁶⁰

In Fig.36 si riportano gli step del ciclo di adsorbimento a nove letti implementato in *Aspen Adsorption* con il relativo schema di funzionamento.

AP			DPE1	DPE2	BD		Purge			PPE1	PPE2	FP
FP	AP				DPE1	DPE2	BD	Purge			PPE1	PPE2
PPE1	PPE2	FP	AP			DPE1	DPE2	BD	Purge			
Purge		PPE1	PPE2	FP	AP			DPE1	DPE2	BD	Purge	
Purge		PPE1	PPE2	FP	AP			DPE1	DPE2	BD	Purge	
BD	Purge			PPE1	PPE2	FP	AP			DPE1	DPE2	
DPE1	DPE2	BD	Purge			PPE1	PPE2	FP	AP			
AP	DPE1	DPE2	BD	Purge			PPE1	PPE2	FP	AP		
AP			DPE1	DPE2	BD	Purge			PPE1	PPE2	FP	AP

Fig.36: Step e schema di funzionamento del ciclo di adsorbimento nel sistema PSA a nove letti simulato

In Tab.12 si riportano i tempi dei singoli step del ciclo di adsorbimento simulato.

Step del ciclo		Durata (s)
AP	Adsorbimento e recupero del gas di spurgo	450
DPE1	Equalizzazione di pressione in depressurizzazione	80
DPE2	Equalizzazione di pressione in depressurizzazione	80
BD	Blowdown	140
Purge	Spurgo in controcorrente	360
PPE1	Equalizzazione di pressione in pressurizzazione	80
PPE2	Equalizzazione di pressione in pressurizzazione	80
FP	Pressurizzazione con il feed	140

Tab.12: Durata degli step nel ciclo di adsorbimento simulato

Per le simulazioni svolte in questo lavoro nell'ambiente di *Aspen Adsorption* è stato impiegato lo schema di processo riportato in Fig.37, composto da un unico letto e dalla *Gas Interaction Unit* che gestita dal *Cycle Organizer* è in grado di simulare tutti i nove letti della *PSA multibed*.

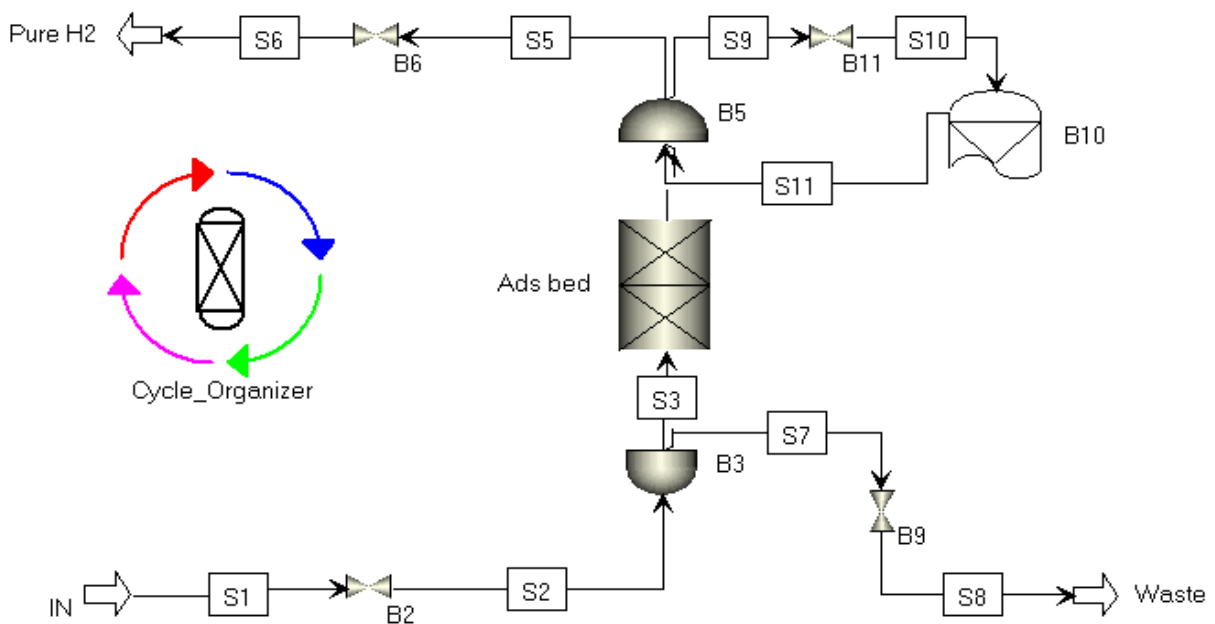


Fig.37: Flowsheet del sistema PSA in Aspen Adsorption

Le prove svolte in questo lavoro sono state effettuate variando la percentuale di gas utilizzata per lo spurgo, prelevata direttamente dal gas puro prodotto in PSA. Questo perché lo spurgo svolge un ruolo fondamentale nella performance complessiva della PSA. Infatti, effettuando uno spurgo in controcorrente nel letto, si rimuovono più efficacemente le componenti adsorbite,

facendole fuoriuscire dall'ingresso del letto e evitando dunque che fuoriescano insieme al prodotto purificato nel successivo ciclo in PSA. Il prodotto risulta maggiormente puro, tanto quanto maggiore è la portata utilizzata per lo spurgo, ma comunque oltre un certo valore l'aumento in purezza risulta trascurabile, mentre diminuisce il recovery a causa dell'utilizzo come spurgo di parte del prodotto puro in uscita dalla PSA.

5.2 Simulazione in Aspen Hysys

Una volta simulato il processo di PSA in *Aspen Adsorption*, per poter sviluppare un processo completo che prevedesse l'integrazione delle membrane con la PSA si è utilizzato *Aspen Hysys*. Con esso è stato possibile inserire nella simulazione sia il blocco della PSA che i blocchi delle membrane come *component splitter*, uno specifico componente di *Hysys*. Con *Aspen Hysys*, in questo modo, sono state collegate in un unico flowsheet le varie apparecchiature e le correnti dell'intero processo di purificazione. È possibile, inoltre, l'inserimento delle operazioni preliminari alla purificazione e quelle che si potrebbero aggiungere a valle di questa in un unico schema di processo: questa caratteristica rende *Hysys* uno strumento molto utile per la progettazione di sistemi anche complessi.

PSA

La PSA nel flowsheet di *Hysys* viene inserita come *component splitter*, ovvero un componente proprio di *Hysys* che ha la funzione di ridistribuire ogni componente presente nella corrente di ingresso, in due correnti in uscita denominate "overhead" e "bottom".

Il *component splitter* che sostituisce la PSA nel flowsheet collega, dunque, tre correnti di processo.

La corrente in ingresso rappresenta la corrente di syngas da purificare in entrata alla PSA e le due correnti in uscita rappresentano invece rispettivamente la corrente di H₂ purificato e il blowdown della PSA. In Fig.38 si riporta l'interfaccia grafica a disposizione dell'utente per definire il blocco della PSA come *component splitter*.

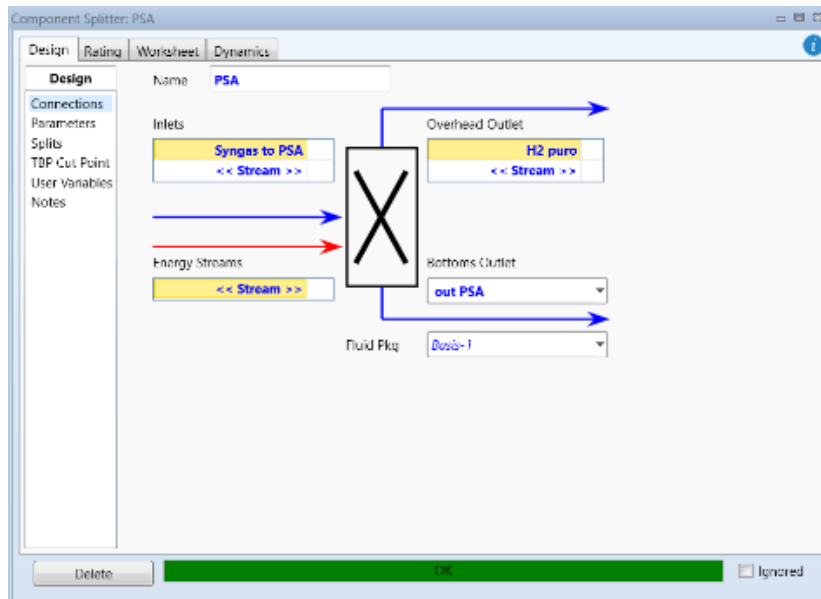


Fig.38: PSA come component splitter di Hysys con relative connessioni del blocco al processo

Una volta determinate le correnti in ingresso e in uscita al sistema, nella parte di *Design*, nella sezione *Parameters*, si specificano le pressioni delle due correnti uscenti, note poiché fissate come specifica per la separazione nella PSA. In ultimo, per ottenere in uscita le esatte composizioni delle due correnti di H₂ puro e di spurgo, nella sezione *Splits* si inseriscono i risultati ottenuti dalla simulazione della PSA in *Aspen Adsorption*, sfruttando il parametro *Feed Fraction to Products*. Il *Feed Fraction to Products* per il componente *i*-esimo della miscela in ingresso non è altro che il rapporto tra la portata di tale componente *i*-esimo nella corrente *overhead* in uscita dalla PSA e la portata dello stesso componente *i*-esimo nella corrente *inlets* da purificare in ingresso alla PSA.

Una volta inserite le indicazioni del *Feed Fraction to Products* per la corrente di H₂ puro uscente dalla PSA, *Hysys* calcola in automatico i *Feed Fraction to Products* per la corrente di blowdown (vedi Fig.39) e automaticamente anche le correnti di purificato e di blowdown nel flowsheet di processo avranno la corretta composizione.

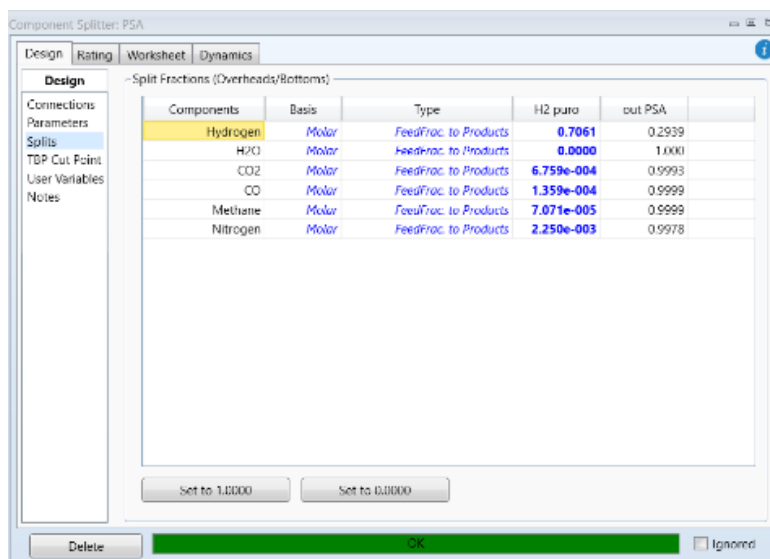


Fig.39: Finestra Splits del component splitter per la PSA

Modulo a membrana

Le unità di separazione a membrana in *Aspen Hysys* sono simulate come *component splitter*, pertanto per saturare i gradi di libertà del componente, è necessario collegarlo alla corrente di alimentazione della membrana e alle due correnti di uscita rispettivamente, di permeato e retentato. Inoltre, è necessario specificare le pressioni delle due correnti uscenti, che corrispondono alle pressioni di monte e di valle imposte come forza motrice nella separazione e specificare le frazioni molari di una delle due correnti tra permeato e retentato come *Feed Fraction to Products*, per ottenere in output anche le frazioni molari dell'altra.

Nel caso delle membrane non è necessario inserire manualmente le specifiche nel *component splitter* perché alla membrana è stato associato direttamente il foglio di calcolo in cui sono specificate o calcolate tali grandezze. Infatti il foglio di calcolo in cui è implementato il modello di separazione del modulo a membrana è collegato ad *Aspen Hysys* mediante lo strumento di *AspenTech* chiamato *Aspen Simulation Workbook*.

Aspen Simulation Workbook si presenta come un foglio di calcolo *Excel* a cui è possibile associare un relativo flowsheet in *Aspen Hysys*. Effettuando questa associazione è possibile selezionare le variabili di *Hysys* che vogliono essere visualizzate o manipolate tramite il foglio di calcolo relativo. Si possono così effettuare calcoli sulle celle di *Excel* nelle quali sono riportati automaticamente i valori delle variabili di processo simulate da *Hysys*. Viceversa, *Hysys* può prendere in input, come variabili di processo, i valori presenti nelle celle che sono stati ottenuti con calcoli eseguiti direttamente nel foglio di calcolo di *Excel*.

Le variabili da collegare sono scelte e gestite tramite lo strumento "Organizer" di *Aspen Simulation Workbook*. Alle variabili possono essere associati due diversi stati, "Specified" nel

caso in cui alla variabile sia stato assegnato un fissato valore in *Hysys*, mentre appare “Calculated” nel caso in cui tale variabile sia stata ottenuta da calcoli effettuati da *Hysys*.

Lo step preliminare per interfacciare *Excel* ad *Hysys* è sempre l’attivazione della connessione del flowsheet al foglio di calcolo. Una volta stabilita la connessione tra i due, è possibile importare in ASW le variabili di interesse dal flowsheet di *Hysys* (vedi Fig.40) e sempre da questa finestra è possibile, successivamente, riportare le variabili nel foglio di calcolo di Excel (vedi Fig.41), mantenendo la connessione al flowsheet di processo. In questo modo è possibile attivare direttamente dal foglio di calcolo la simulazione del modello per la membrana, la quale prenderà in input i dati della corrente in ingresso alla membrana settati in *Hysys* e restituirà come output i valori di *Feed Fraction to Product*.

Fig.40: Finestra per l’importazione delle variabili da *Hysys* a ASW

Name	Value	Units	Status	Variable Name	Object ID1	Object ID2	Container	Type
IN mem.Phase - Temperature.Overall	51.82646159	C	Calculated	Phase - Temperature	Overall		IN mem	IN mem
IN mem.Phase - Pressure.Overall	600	kPa	Calculated	Phase - Pressure	Overall		IN mem	IN mem
IN mem.Phase - Molar Flow.Overall	17.73848258	kgmole/h	Calculated	Phase - Molar Flow	Overall		IN mem	IN mem
IN mem.Calculator.Mass Density.Overall	6.749201031	kg/m3	Calculated	Calculator	Mass Density	Overall	IN mem	IN mem
IN mem.Calculator.Viscosity.Overall	0.016767014	cP	Calculated	Calculator	Viscosity	Overall	IN mem	IN mem
IN mem.Overall and Phase Comp Mole Frac.Overall.Hydrogen	0.196008349		Calculated	Overall and Phase Comp Mole Frac Overall		Hydrogen	IN mem	IN mem
IN mem.Overall and Phase Comp Mole Frac.Overall.H2O	0		Calculated	Overall and Phase Comp Mole Frac Overall		H2O	IN mem	IN mem
IN mem.Overall and Phase Comp Mole Frac.Overall.CO2	0.520513191		Calculated	Overall and Phase Comp Mole Frac Overall		CO2	IN mem	IN mem
IN mem.Overall and Phase Comp Mole Frac.Overall.CO	0.159499634		Calculated	Overall and Phase Comp Mole Frac Overall		CO	IN mem	IN mem
IN mem.Overall and Phase Comp Mole Frac.Overall.Methane	0.096478949		Calculated	Overall and Phase Comp Mole Frac Overall		Methane	IN mem	IN mem
IN mem.Overall and Phase Comp Mole Frac.Overall.Nitrogen	0.027499877		Calculated	Overall and Phase Comp Mole Frac Overall		Nitrogen	IN mem	IN mem
retentato.Pressure	600	kPa	Specified	Pressure			retentato	retentato
permeato.Pressure	100	kPa	Specified	Pressure			permeato	permeato
MEMBRANA.Overhead Fractions.retentato.Hydrogen	0.618280546		Specified	Overhead Fractions	retentato	Hydrogen	MEMBRANA	MEMBRANA
MEMBRANA.Overhead Fractions.retentato.H2O	1		Specified	Overhead Fractions	retentato	H2O	MEMBRANA	MEMBRANA

Fig.41: Esempio di variabili importate in ASW

Nelle simulazioni di processo in questo lavoro sono state incluse anche delle configurazioni con dei ricircoli. È stato possibile configurare il ricircolo della corrente di processo utilizzando lo strumento “Recycle” di *Hysys* (vedi Fig.42).

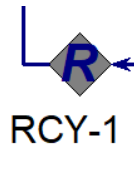


Fig.42: Blocco Recycle in Hysys

Al blocco “Recycle” devono essere collegate due correnti, una in ingresso e una in uscita. In ingresso al blocco si invia la corrente del nodo vero e proprio di ricircolo, ovvero quella proveniente dal *mixer* che riceve in ingresso la corrente di processo principale e quella che è stata ricircolata.

Inoltre, lavorando in *Hysys* è stato possibile aggiungere al vero e proprio processo di separazione anche la simulazione di alcuni step di pretrattamento della corrente da purificare. Di fatto, se si ipotizza che la corrente di syngas da purificare provenga da un reattore di WGS, essa si troverà a temperature elevate e a basse pressioni, di conseguenza per poter essere inviata ad un sistema a membrane o alla PSA dovrà essere prima raffreddata e compressa.

Si effettua pertanto, un’operazione di raffreddamento della corrente di syngas utilizzando un *cooler*, poi si comprime fino alla pressione desiderata per la successiva operazione di separazione e nel contempo si raffredda nuovamente, poiché il processo di compressione comporta un aumento di temperatura della corrente. La compressione viene solitamente effettuata con un processo a più stadi e viene dunque simulata impiegando più compressori in serie. La compressione multistadio si effettua per evitare di utilizzare rapporti di compressione che assumano valori superiori a tre, che comporterebbero enormi consumi energetici, e per poter effettuare anche dei raffreddamenti intermedi. Inoltre, negli schemi di processo, si è soliti anteporre al compressore un separatore, in modo da evitare che in ingresso al compressore possano arrivare gocce di liquido e per tale motivo sono stati aggiunti alla simulazione anche dei separatori.

In questo modo si risolve anche un’altra problematica che è quella relativa alla possibile presenza di H₂O nella corrente di syngas, perché viene in parte rimossa dai separatori. Inoltre, essendo già presente in piccole quantità, la parte residuale nel successivo processo di separazione la si trascura e nella simulazione la si rimuove con un *component splitter* aggiuntivo.

Di fatto, sulla base di queste considerazioni, è stata simulata questa parte di processo come riportato in Fig.43.

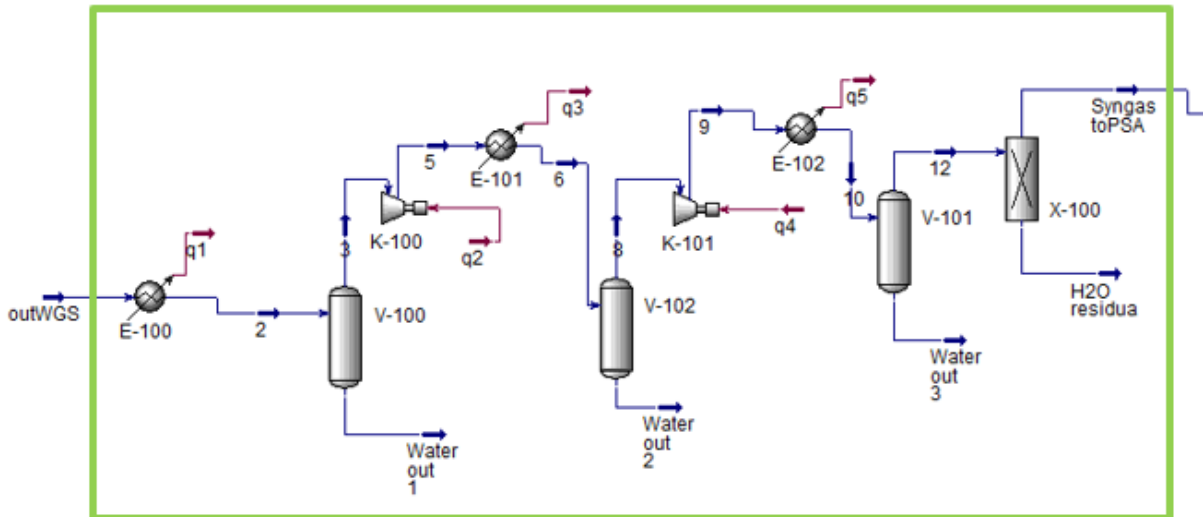


Fig.43: Flowsheet degli stadi preliminari alla purificazione per la corrente di processo

Si riportano in Figg.44 e 45 due flowsheet nei quali è stata integrata la parte di pretrattamento della corrente di processo con la separazione in membrana, realizzata rispettivamente a due e a tre stadi, in Hysys.

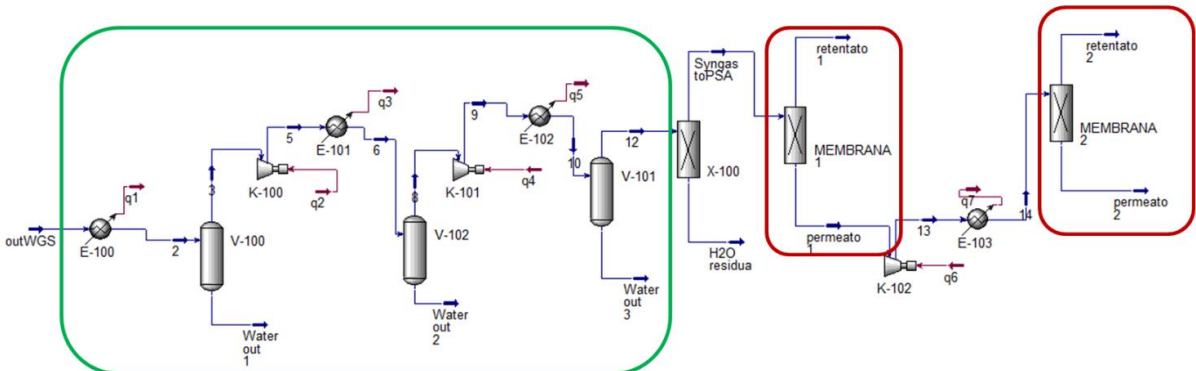


Fig.44: Flowsheet di Hysys per processo di separazione a membrana a due stadi

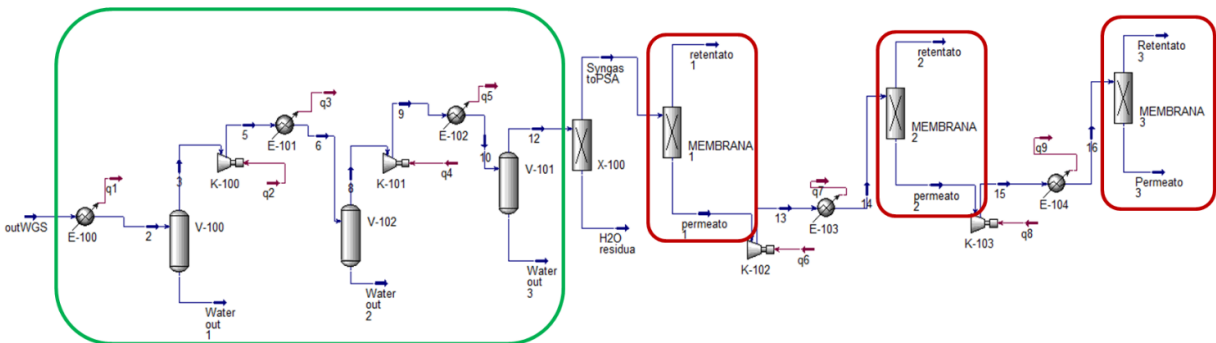


Fig.45: Flowsheet di Hysys per processo di separazione a membrana a tre stadi

6. Analisi dei risultati

In questo lavoro sono stati indagati vari sistemi e configurazioni di processo, avendo come obiettivo l'individuazione di un'ottimale configurazione per il processo di purificazione dell'idrogeno da syngas prodotto dalla gassificazione della biomassa, in grado di fornire una corrente in uscita dal processo con un recovery dell'idrogeno superiore al 53% e una purezza non inferiore al 99,99%.

La scelta di questi valori minimi come target dello studio è dettata dal fatto che la purezza del 99,99% risulta essere sufficientemente elevata da poter utilizzare l'idrogeno in diverse applicazioni, tra le quali l'impiego come combustibile nei veicoli a celle a combustibile. La ricerca di una soluzione che presenti un recovery superiore al 53% è invece dettata dal confronto con il valore del recovery che si è ottenuto nella simulazione di un sistema di purificazione costituito da un sistema PSA, del quale si riportano le specifiche nel seguito.

In primo luogo, da un'attenta analisi della letteratura e sulla base delle considerazioni sviluppate precedentemente, sono stati indagati i sistemi a membrane come possibili soluzioni da adottare per la purificazione dell'idrogeno.

6.1 Processi a membrana

Per le simulazioni dei processi a membrana sono state individuate le membrane polimeriche dense come le più idonee ed in particolare si è posta l'attenzione sulle H₂-selettive e le CO₂-selettive. Pertanto, sulla base del modello di trasporto sviluppato in *Excel*, è stato possibile simulare e confrontare le performance in termini di purezza e recovery delle singole membrane applicate in un processo di separazione dell'idrogeno da syngas.

6.1.1 Materiali polimerici

I materiali polimerici scelti per essere simulati sono di diverse tipologie, oltre alla sostanziale differenza tra materiali H₂-selettivi e CO₂-selettivi legata alla specie che permea preferenzialmente attraverso di essi, sono soggetti alla distinzione tra materiali commerciali, già in uso e direttamente reperibili e materiali realizzati ancora solamente su scala di laboratorio e che sono in fase di studio nell'ottica di un'applicazione su più ampia scala.

Tra i polimeri commerciali H₂-selettivi è stato individuato il PEI Ultem[®]1000B, una polietereimmide, realizzata a partire da monomeri la cui formula di struttura è riportata in Fig.46. Contestualmente in Fig.46 si riportano anche le formule di struttura dei monomeri di

partenza per altri due interessanti polimeri commerciali H₂-selettivi quali il PES Ultrason[®]E, un polieterosulfone e il PBI Celazole[®], a base di polibenzimidazolo.

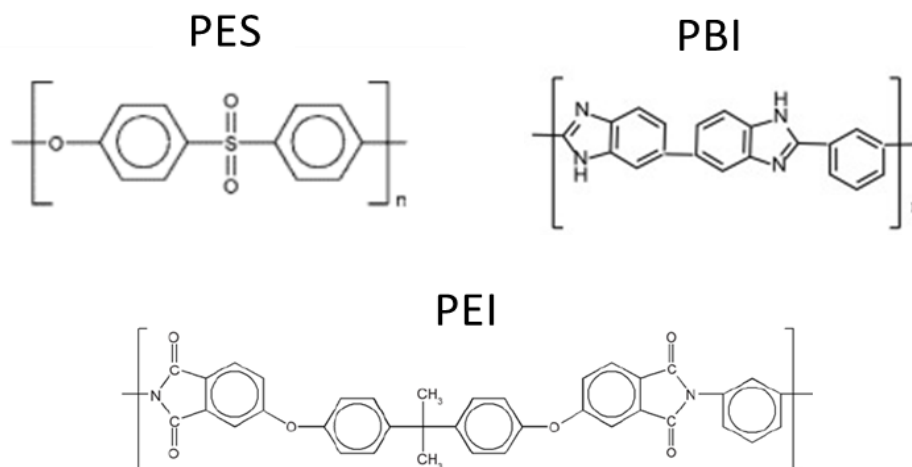


Fig.46: Formule di struttura dei monomeri rispettivamente per PES⁶¹, PBI⁶², PEI⁶³

Sono stati selezionati anche altri polimeri H₂-selettivi, in particolare tre diverse poliimmidi, per i loro caratteristici valori di selettività. Il primo è il Matrimid[®]5218 composto fluorurato, realizzato a partire dal commerciale Matrimid[®]5218, di cui si riporta la formula di struttura in Fig.47, sottoposto a fluorurazione per aumentarne la stabilità chimica, termica e le proprietà barriera.

La seconda poliimmide, la P84[®], è commerciale ed è derivata da dianidridi aromatiche e diisocianati aromatici⁶⁴ (vedi Fig.47).

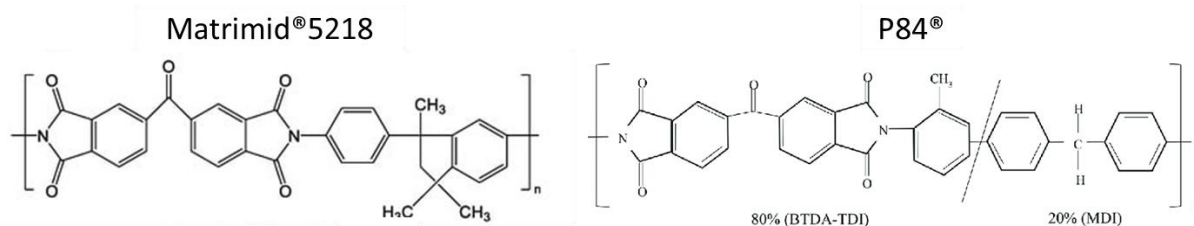


Fig.47: Formule di struttura del Matrimid[®]5218⁶⁵ e del P84^{®66}

La terza tipologia di poliimmide, indicata come PI (BPDA-CDM), è realizzata a partire dai monomeri BPDA e CDM come mostrato in Fig.48 ed è caratterizzata da ottime proprietà per l'impiego in membrane a fibre cave.

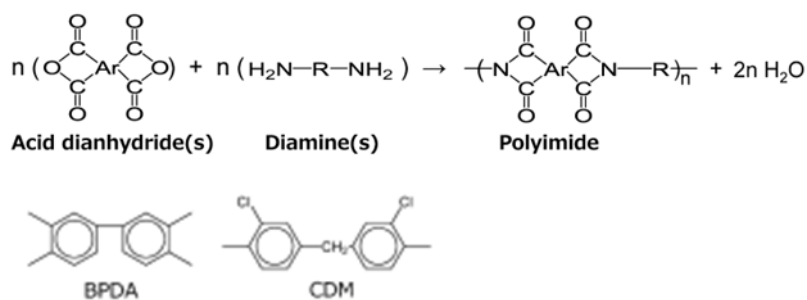


Fig.48: Reazione di sintesi della poliiimide e monomeri costituenti ⁶⁷

In ultimo tra i materiali H₂-selettivi si è selezionato anche un polimero particolarmente performante in termini di selettività H₂/CO₂, il 6FDA-DAM:DABA-m-PBI *blended*, un polimero ottenuto a partire da una miscela contenente una copoliimide e il polibenzimidazolo commerciale *poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole)* ⁶⁸ indicato come m-PBI e del tipo riportato in Fig.46.

Tra i polimeri CO₂-selettivi ne sono stati individuati due di largo impiego che sono l'acetato di cellulosa (CA) e il polidimetilsilossano (PDMS) le cui formule di struttura sono riportate in Fig.49 e un terzo, XLPEO2, che è un polimero reticolato a base di ossido di polietilene.

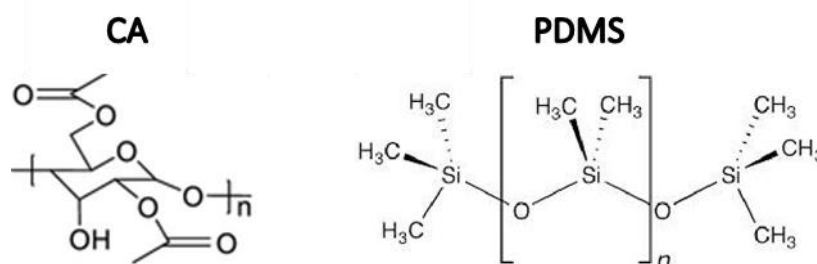


Fig.49: Formule di struttura dei polimeri CA ⁶⁹ e PDMS ⁷⁰

I materiali polimerici scelti per le simulazioni dei processi a membrana sono riepilogati in Tab.13 con le relative proprietà di selettività e permeabilità.

	Permeabilità (barrer)					Selettività	Rif.
Materiale H₂-selettivo	H ₂	CO ₂	CO	N ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	
PEI Ultem [®] 1000B	7,9	2,1	0,04	0,03	0,05	3,7	71
PES Ultrason [®] E	12	3,1	0,11	0,09	0,2	3,8	71
PBI Celazole [®]	0,77	0,3	0,004	0,002	0,001	3	71
Matrimid [®] 5218 composito fluorurato	145 ^Δ	18,87 ^Δ	0,07 ^Δ	0,03 ^Δ	0,14 ^Δ	7,7	72
P84 [®]	7,2	1,2	0,024*	0,024	0,024	6	73
PI (BPDA-CDM)	6,9**	0,98	0,031*	0,031	0,016	7,04	74
6FDA-DAM:DABA-m-PBI blended	4,04	0,1	0,01***	0,01	0,01*	40,4	75
	Permeabilità (barrer)					Selettività	Rif.
Materiale CO₂-selettivo	H ₂	CO ₂	CO	N ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	
PDMS	550	2700	250*	250	800	4,91	76
CA	2,63	6,3	0,21*	0,21	0,21	2,4	76
XLPEO2	46,7	560	11,91*	11,91	35	12	77
*valore di N ₂ ** valore di He *** valore stimato da selettività CO ₂ /CO costante ^Δ valori di permeanza in L(STP)/(m ² h atm)							

Tab.13: Riepilogo dei valori di permeabilità e selettività (misurati a 35°C) dei polimeri impiegati nelle simulazioni

È da puntualizzare che per alcuni polimeri, indicati in Tab.13, è stato stimato il valore di permeabilità al CO, poiché di difficile reperimento in letteratura. Il valore della permeabilità al CO è stato assunto pari a quello per l'N₂, poiché è stato constatato che per le due specie si può considerare la stessa permeabilità nei materiali polimerici densi con buona approssimazione.^{71,74}

Si specifica che il valore di permeabilità del 6FDA-DAM:DABA-m-PBI *blended* al CO è stato stimato sulla base di un'osservazione sperimentale che riporta valori costanti del rapporto tra la

permeabilità del polimero alla CO₂ e quella al CO.⁷⁸ Inoltre, sulla base delle considerazioni sviluppate si è assunto il valore delle permeabilità a N₂ e a CH₄ pari a quello per il CO, tale scelta è giustificata anche dal fatto che queste specie sono presenti nella corrente da trattare in minime quantità.

È importante mettere in evidenza che i valori di permeabilità dei materiali, reperiti dalla letteratura, sono inseriti nel modello per il modulo a membrana in termini di permeanze, ovvero sono rapportati allo spessore della membrana in esame. Pertanto, si specifica che in tutte le simulazioni effettuate sono state considerate membrane dello spessore selettivo di 1 µm, scelto in quanto valore tipico.

Si riportano in Tab.14 i valori di permeanza delle membrane polimeriche dello spessore di 1 µm impiegati nelle simulazioni, nell'unità di misura richiesta dal modello.

	Permeanza per spessore 1 µm (kmol/(m ² h bar))				
Materiale H₂-selettivo	H ₂	CO ₂	CO	N ₂	CH ₄
PEI Ultem®1000B	9,527E-04	2,532E-04	4,824E-06	3,618E-06	6,03E-06
PES Ultrason®E	1,447E-03	3,738E-04	1,326E-05	1,085E-05	2,412E-05
PBI Celazole®	9,286E-05	3,618E-05	4,824E-07	2,412E-07	1,21E-07
Matrimid®5218 composito fluorurato	6,555E-03	8,531E-04	3,164E-06	1,356E-06	6,329E-06
P84®	8,683E-04	1,447E-04	2,894E-06	2,894E-06	2,894E-06
PI (BPDA-CDM)	8,321E-04	1,181E-04	3,738E-06	3,738E-06	1,929E-06
6FDA-DAM:DABA-m-PBI blended	4,872E-04	1,206E-05	1,206E-06	1,206E-06	1,206E-06
	Permeanza per spessore 1 µm (kmol/(m ² h bar))				
Materiale CO₂-selettivo	H ₂	CO ₂	CO	N ₂	CH ₄
PDMS	6,633E-02	3,256E-01	3,015E-02	3,015E-02	9,648E-02
CA	3,171E-04	7,597E-04	2,532E-05	2,532E-05	2,532E-05
XLPEO2	5,632E-03	6,753E-02	1,436E-03	1,436E-03	4,221E-03

Tab.14: Valori delle permeanze calcolati per materiali polimerici di spessore 1 µm

6.1.2 Processi single-stage

Per la simulazione dei processi di separazione a membrana in primo luogo è stato impiegato il modulo a membrana come singolo stadio di separazione, valutando diverse possibili configurazioni, variando la tipologia, l'area del modulo e il materiale selettivo costituente, scegliendo tra i polimeri menzionati.

6.1.2.1 Tipologie moduli

Per la simulazione del modulo a membrana è stato scelto di impiegare il modello realizzato in *Excel*, sia perché esso permette anche una stima delle perdite di carico rispetto a quello in ACM, sia perché quest'ultimo presenta talvolta dei problemi di convergenza del sistema, riscontrati ancor più frequentemente nel caso di simulazioni con più moduli posti in serie.

I moduli a membrana impiegati nelle simulazioni sono stati considerati, per la stima delle perdite di carico, come moduli a fibre cave, la configurazione più di frequente adottata per processi di separazione di gas a membrana. Nei moduli a fibre cave è possibile avere due diverse configurazioni dettate dal collocamento dell'alimentazione e del permeato e in questo studio sono state simulate entrambe, per poter effettuare un confronto tra le perdite di carico che caratterizzano le due alternative. Un primo caso prevede che l'alimentazione al modulo sia inviata all'interno delle fibre cave (*lato bore*) e il permeato fuoriesca dal corpo del modulo (*lato shell*), un secondo caso considera l'opzione opposta, nella quale l'alimentazione è inviata *lato shell* e il permeato fuoriesce dal *lato bore*. Il primo caso sarà indicato nel seguito con la dicitura FB, il secondo con FS (vedi Fig.50).

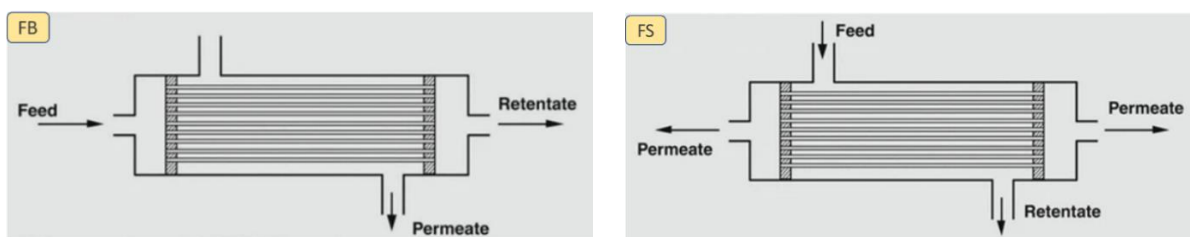


Fig.50: Configurazioni FB e FS in un modulo a fibre cave ⁷⁹

Le simulazioni sono stata effettuate principalmente impiegando tre diversi moduli di area fissata per poter effettuare un confronto tra le performance di questi moduli di area crescente, al variare di altri parametri di processo. Le aree crescenti dei tre moduli, indicati rispettivamente con M1, M2 ed M3, vengono riportate in Tab.15 e sono state scelte per le simulazioni poiché calcolate a partire da grandezze caratteristiche di tre moduli a fibre cave commerciali, come approfondito nel capitolo 4.

Moduli	Area (m ²)
M1	46
M2	205,5
M3	543,7

Tab.15: Valori delle aree crescenti dei principali moduli impiegati nelle simulazioni

Tuttavia, il modello consente l'inserimento dell'area del modulo come valore di input, pertanto è stato possibile effettuare anche delle simulazioni per valori di area diversi da quelli appena specificati, potendo spingere la simulazione verso valori più elevati di area per la separazione e senza dover necessariamente specificare la tipologia di modulo, se a fibre cave o di altro tipo.

6.1.2.2 Configurazioni

In primo luogo è stato effettuato un confronto delle performance di separazione per una corrente da purificare di portata modesta, tipica di impianti pilota, attuata con moduli di tre differenti materiali polimerici commerciali.

Per confrontare le performance dei diversi materiali commerciali è stata imposta una uguale forza motrice per il processo di separazione, ovvero è stata fissata la differenza di pressione tra monte e valle del modulo.

La portata e la composizione della corrente trattata, come anche la forza motrice imposta al processo, sono riportate in Tab.16.

Feed	1,955	kmol/h
H ₂	0,525	Frazione molare
CO ₂	0,41	Frazione molare
CO	0,032	Frazione molare
N ₂	0,014	Frazione molare
CH ₄	0,019	Frazione molare
H ₂ O	-	Frazione molare
P in	40	bar
P out	20	bar
ΔP	20	bar

Tab.16: Caratteristiche della corrente da purificare nella simulazione

I tre materiali commerciali testati sono rispettivamente il PEI Ultem[®]1000B, il PES Ultrason[®]E e il PBI Celazole[®].

Le simulazioni, per ogni modulo di materiale commerciale, sono state effettuate anche nelle varianti delle due configurazioni di ingresso della corrente da trattare, *lato shell* e *lato bore*.

Inoltre, sono stati considerati tre diversi moduli di membrana, in termini di area del modulo disponibile per la separazione, in particolare i tre moduli scelti sono M1, M2 ed M3 di aree rispettivamente 46 m², 205 m² e 543 m².

Le simulazioni sono state effettuate variando un solo parametro di interesse alla volta e mantenendo fissi tutti gli altri, eseguendo di fatto delle analisi di sensitività, per le quali è possibile valutare la risposta del modello per una certa variazione di un parametro, a parità di tutte le altre condizioni.

Per il materiale PEI Ultem[®]1000B sono riportati in Fig.51 i risultati delle simulazioni effettuate utilizzando il modello di trasporto sviluppato in questo lavoro, con le relative ipotesi applicate. In particolare, si riportano la composizione e le portate totali del permeato e del retentato in uscita dal modulo, al variare della sua area e in aggiunta le perdite di carico riscontrabili nelle diverse configurazioni.

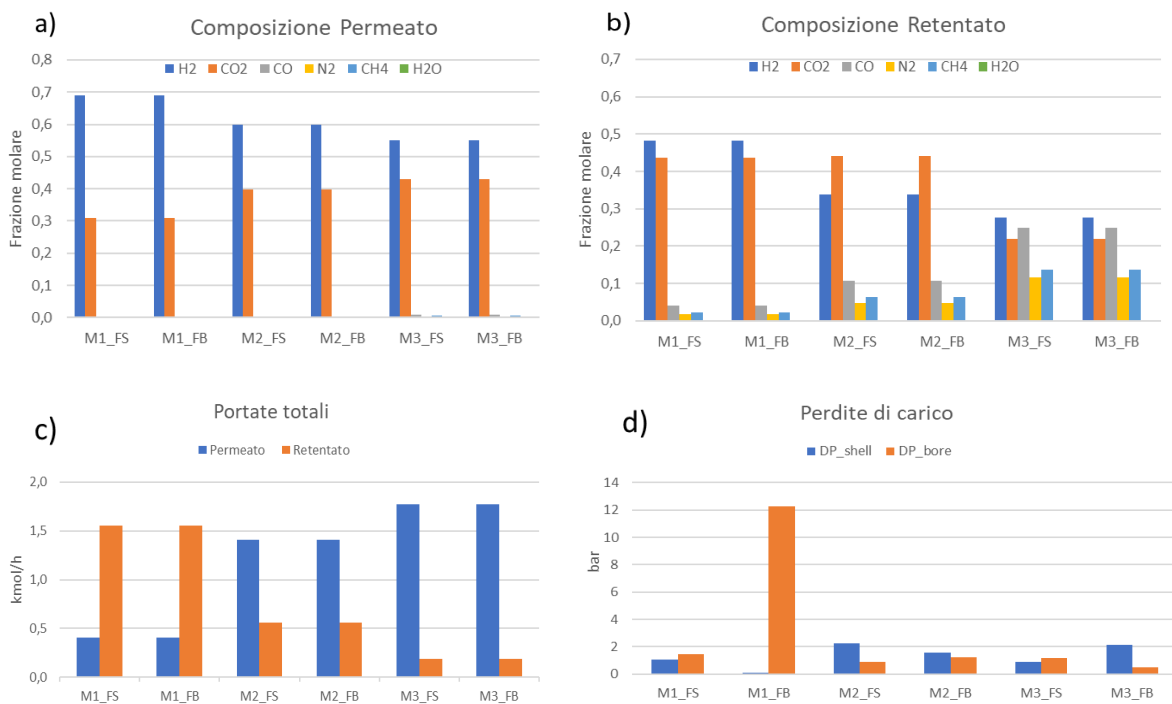


Fig.51: Per i moduli M1, M2 ed M3 di PEI Ultem[®]1000B nelle configurazioni FS ed FB: a) la composizione del permeato e b) la composizione del retentato, c) le portate totali di permeato e retentato, d) le perdite di carico

In Fig.52 e in Fig.53 sono riportate le medesime grandezze, ottenute dalle simulazioni per i materiali PES Ultrason[®]E e PBI Celazole[®], così da poterle agevolmente porre a confronto.

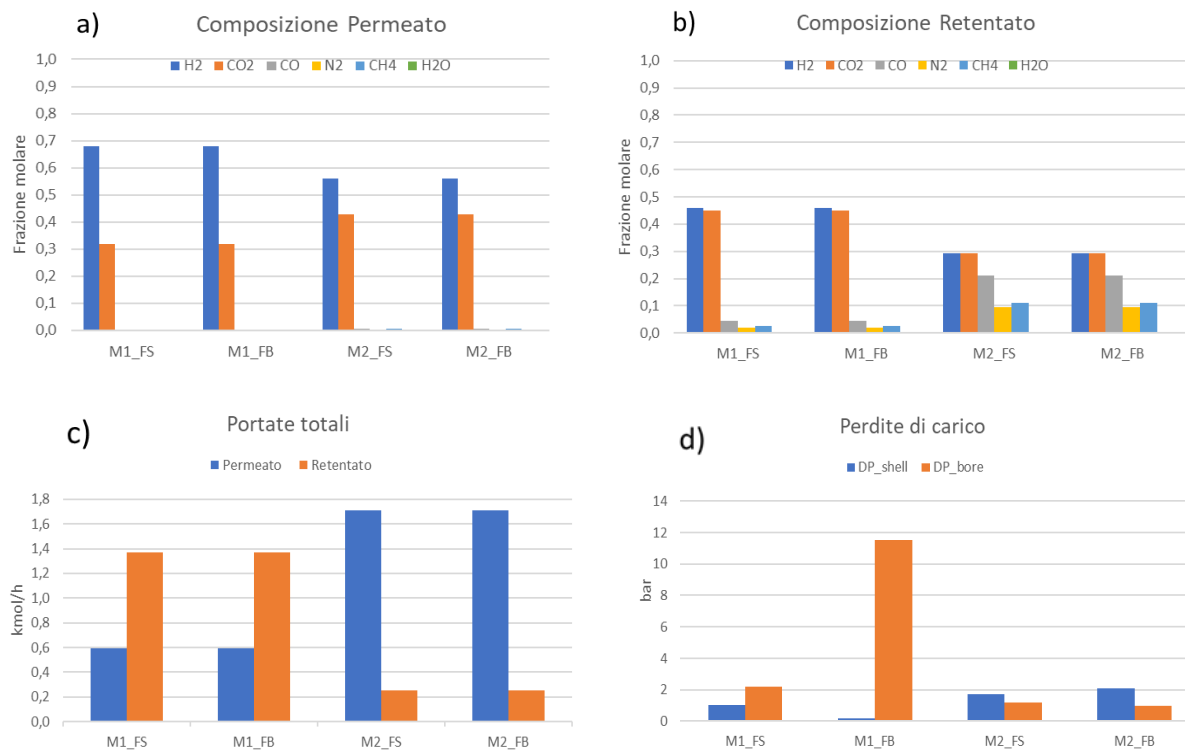
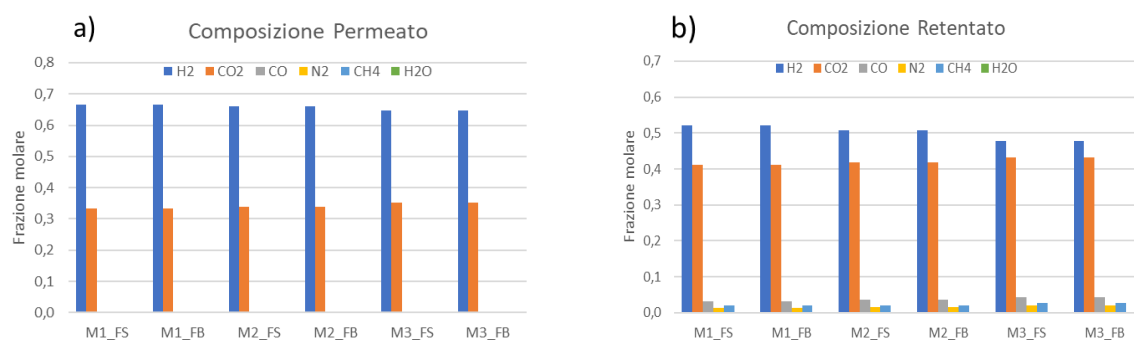


Fig.52: Per i moduli M1 e M2 di PES Ultrason[®]E nelle configurazioni FS ed FB: a) la composizione del permeato e b) la composizione del retentato, c) le portate totali di permeato e retentato, d) le perdite di carico



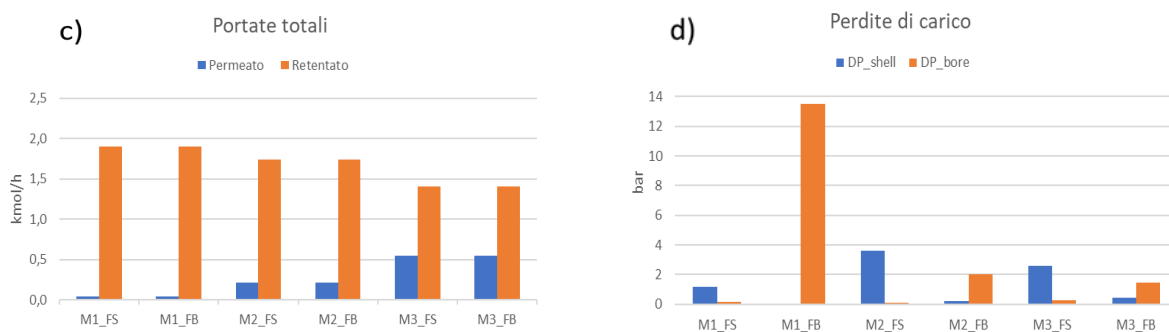


Fig.53: Per i moduli M1, M2 ed M3 di PBI Celazole® nelle configurazioni FS ed FB: a) la composizione del permeato e b) la composizione del retentato, c) le portate totali di permeato e retentato, d) le perdite di carico

Dall'analisi dei grafici per il PEI Ultem®1000B si evince che la corrente in uscita sicuramente è stata purificata rispetto a quella di partenza, poiché nel caso del modulo M1, e.g, si riscontra una frazione molare dell'idrogeno nella corrente di permeato pari a 0,68 e certamente superiore a quella in ingresso che era di 0,525. Tuttavia, si nota che all'aumentare dell'area del modulo da M1 a M3 diminuisce la concentrazione di idrogeno nel permeato, a cui corrisponde un aumento di quella della CO₂, con una diminuzione della selettività del processo nei confronti dell'idrogeno, che è il prodotto desiderato.

All'aumentare dell'area, parallelamente alla diminuzione della purezza dell'idrogeno, si riscontra un aumento della portata del permeato, a cui è associata conseguentemente una diminuzione della portata di retentato. Dunque, sebbene in M1 si ottiene un buon valore di purezza, in realtà la portata di permeato che fuoriesce dal sistema con tale composizione, pari a 0,4 kmol/h, è molto modesta se confrontata con quella in ingresso che era 1,955 kmol/h; questo aspetto determina un valore di recovery del processo basso. Infatti, il recovery è il parametro utilizzato insieme alla purezza per la valutazione della performance complessiva di un sistema di purificazione, in particolare il suo valore numerico è ottenuto come il rapporto tra la portata di idrogeno nella corrente purificata in uscita al sistema e la portata di idrogeno nella corrente da purificare in ingresso al sistema.

Per quanto riguarda le perdite di carico, esse risultano per la maggior parte comprese entro i 2 bar, sia per il lato shell che per il lato bore, per tutti e tre i materiali, ad eccezione della configurazione nella quale la corrente di ingresso è inviata lato bore al modulo M1. In questo specifico caso, le perdite di carico nel lato bore risultano molto elevate in tutti e tre i materiali, essendo dell'ordine dei 12 bar e raggiungendo un picco prossimo ai 14 bar nel PBI Celazole®,

poiché gran parte della corrente in ingresso non riesce a permeare e va a costituire la corrente di retentato. Tale corrente, avendo un'elevata portata e fluendo *lato bore*, dove si ha una minore sezione di passaggio per il fluido, determina delle perdite di carico piuttosto elevate. Pertanto, la configurazione con l'alimentazione in ingresso al *lato bore* e l'area della membrana più piccola risulta inadeguata per l'applicazione di separazione.

Nel PBI Celazole® si riscontra la minore velocità di riduzione della purezza a parità di aumento dell'area del modulo rispetto agli altri materiali, rilevando però anche i minori valori di portata di permeato in uscita. Nel PES Ultrason®E si ottengono buoni valori di permeato, ma purezze meno elevate rispetto al PEI Ultem®1000B. Per il caso simulato, tra i tre materiali commerciali il PEI Ultem®1000B risulta quello che restituisce il miglior compromesso tra elevata purezza ed elevata portata del permeato.

In Fig.54 si riportano le prestazioni a confronto dei tre differenti materiali a parità di configurazione, considerando un modulo di tipo M2 e che la corrente in alimentazione entri in esso dal *lato bore*.

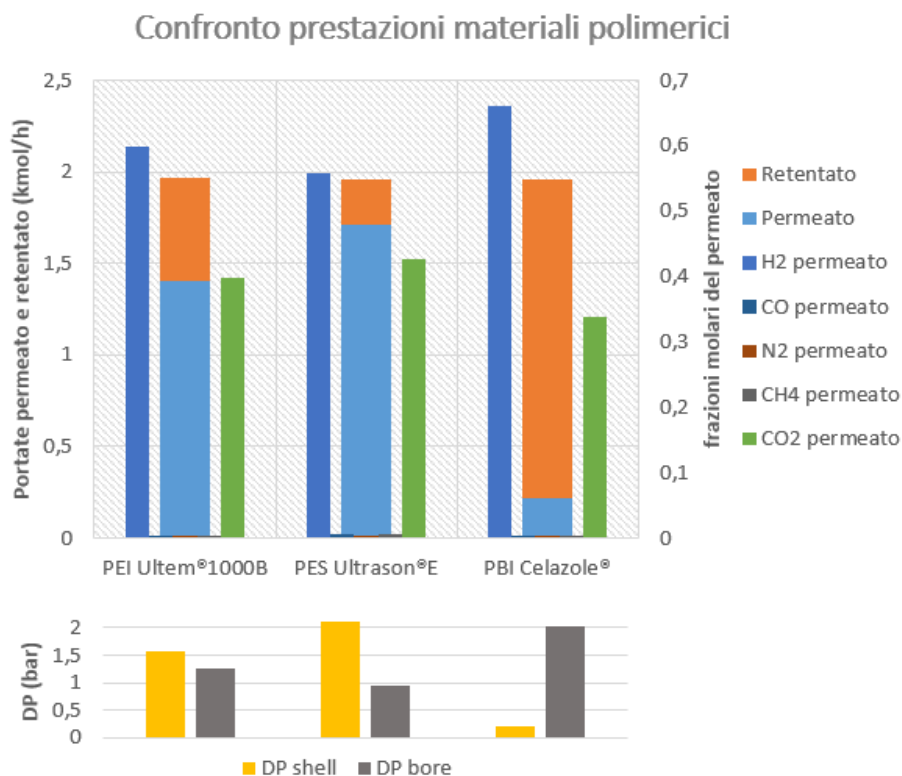


Fig.54: Confronto prestazioni dei materiali PEI Ultem®1000B, PES Ultrason®E e PBI Celazole® per modulo M2 ed alimentazione lato bore

Si osserva che per tutti e tre i materiali è riscontrabile la presenza di un *trade-off* tra la purezza e la portata del permeato in uscita, infatti all'aumentare della portata del permeato, e quindi del recovery, corrisponde una diminuzione della purezza e viceversa. Questo è un aspetto importante, che caratterizza molti dei processi di separazione e che è legato, nel caso delle membrane, al *trade-off* esistente tra permeabilità e selettività.

Avendo individuato il PEI Ultem®1000B come un buon materiale per la purificazione, si è effettuato un confronto delle prestazioni del materiale all'aumentare della portata, finora rimasta invariata. Inoltre, in queste simulazioni è stata variata anche la forza motrice, dal valore fissato inizialmente di 20 bar.

Sono state effettuate simulazioni per diverse combinazioni di aree del modulo e di forza motrice, a parità di materiale, confrontando le performance per due valori di portata in ingresso al sistema, 1,955 kmol/h e 3,29 kmol/h, che rappresentano l'avanzamento da una portata tipica di un impianto pilota a quella di un impianto di piccola taglia.

In Fig.55 sono riportati i risultati delle prove effettuate, in termini di portata di permeato, di purezza dell'idrogeno in uscita e di recovery del processo.

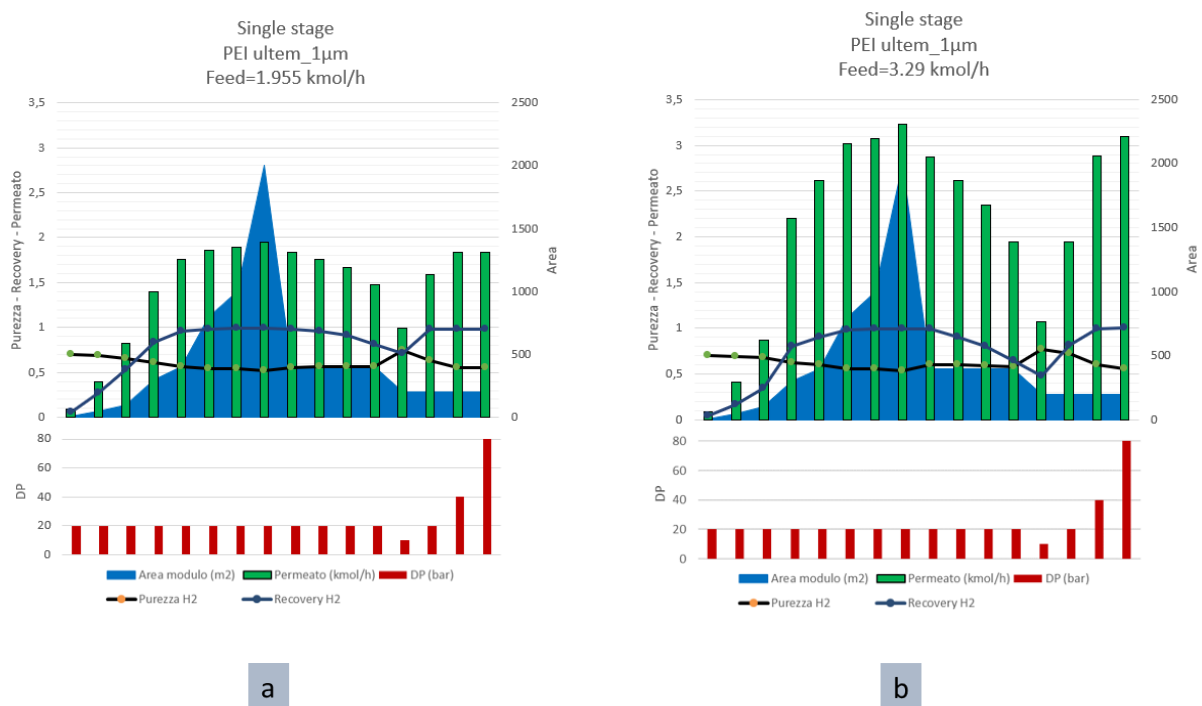


Fig.55: Portata di permeato, purezza e recovery dell' H_2 in membrane di $1 \mu m$ di PEI Ultem® 1000B, al variare del Δp e dell'area del modulo, per correnti da purificare di portata a) 1,955 kmol/h e b) 3,29 kmol/h

In particolare, in queste simulazioni l'area del modulo è stata variata in un range tra 10 m² e 2000 m², mentre la differenza di pressione tra monte e valle, indicata dal Δp , in un range tra 10 e 80 bar. Questo perché incrementare l'area del modulo corrisponde ad aumentare i costi di investimento e innalzare il Δp porta ad aumentare la compressione necessaria per il processo e dunque ad un aumento dei costi operativi complessivi.

Da questo confronto è possibile notare che con l'aumento della portata da trattare alcuni andamenti delle performance restano invariati nei due casi. Ad esempio, in entrambi i casi si può osservare che mantenendo costante la forza motrice del processo e aumentando l'area del modulo, aumenta la portata di permeato ed il recovery dell'H₂, ma diminuisce la purezza del prodotto. Inoltre, nella prima parte del diagramma in Fig.55, si osserva una crescita piuttosto repentina della curva del recovery, che però ad un certo punto tende a diminuire la sua pendenza e a raggiungere un valore prossimo ad uno. Questo valore rappresenta il limite massimo raggiungibile di recovery, per il quale si ha che tutto l'idrogeno che era presente nella corrente di alimentazione è presente nella corrente di permeato in uscita. Pertanto, si osserva che oltre un certo valore dell'area, nel caso specifico circa 400 m², non si ottengono ulteriori miglioramenti delle performance. Anzi, la corrente tende a permeare quasi del tutto, a discapito della concentrazione dell'idrogeno che torna a valori prossimi a quelli di ingresso, rendendo inefficace la separazione.

Successivamente, sono state effettuate delle simulazioni per confrontare le performance del modulo, sempre per una portata tipica di un impianto di piccola taglia, ovvero 3,29 kmol/h, ma per un altro materiale, il Matrimid[®]5218 composito fluorurato, il quale è realizzato a partire da un polimero commerciale che è il Matrimid[®]5218, ma che è ancora sviluppato come composito fluorurato in fibre cave solo su scala di laboratorio.

In Fig.56 si riportano a confronto le performance dei moduli di PEI Ultem[®]1000B e del Matrimid[®]5218 composito fluorurato, in termini sempre di purezza e di recovery dell'H₂, al variare delle aree del modulo e della forza motrice, nel caso di portata di impianto di piccola taglia, per poter investigare le differenze nell'impiego di un materiale commerciale e uno ancora realizzabile su scala di laboratorio.

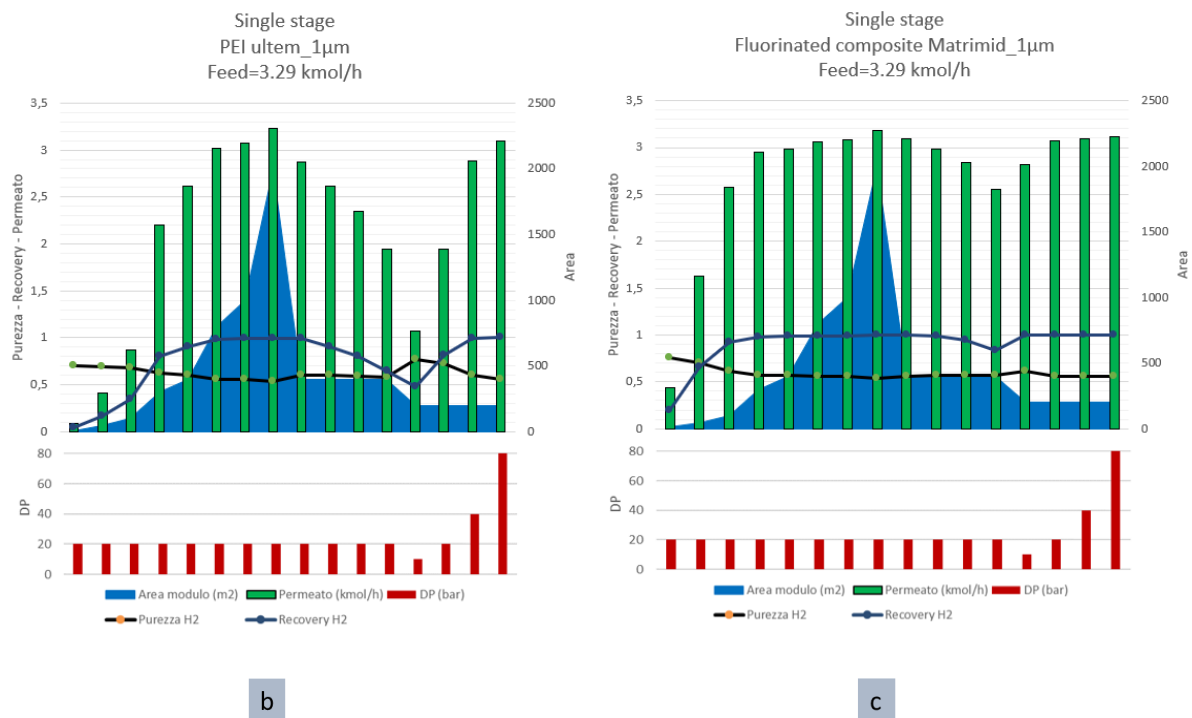


Fig.56: Portata di permeato, purezza e recovery dell'H₂, per corrente da purificare di portata 3,29 kmol/h, al variare del Δp e dell'area del modulo di b) PEI Ultem[®] 1000B e c) Matrimid[®] 5218 composito fluorurato

Dal confronto dei due casi si può notare che per il Matrimid[®]5218 composito fluorurato i valori di recovery si mantengono sempre più elevati rispetto al PEI Ultem[®]1000B, a parità di altre condizioni, sebbene ciò avvenga sempre in parte a discapito della purezza.

Un'ulteriore analisi è stata effettuata ponendo l'attenzione sulla forza motrice del processo, per analizzare in dettaglio le conseguenze della sua variazione come parametro, sulla performance complessiva di separazione. Nell'effettuare quest'analisi, come nei casi precedenti, le prove sono state condotte parallelamente, per più moduli di area crescente e in questo specifico caso sono state sviluppate le medesime simulazioni anche per una corrente da purificare in ingresso, sempre della stessa composizione caratteristica, ma di portata notevolmente superiore, pari a 18,34 kmol/h, ovvero una portata tipica di impianti di media taglia e dunque più analoga a situazioni di impiego reale.

Nelle Figg.57 e 58 si riportano i risultati di tali simulazioni, rispettivamente, per le portate tipiche di impianti pilota e di sistemi di purificazione di media taglia.

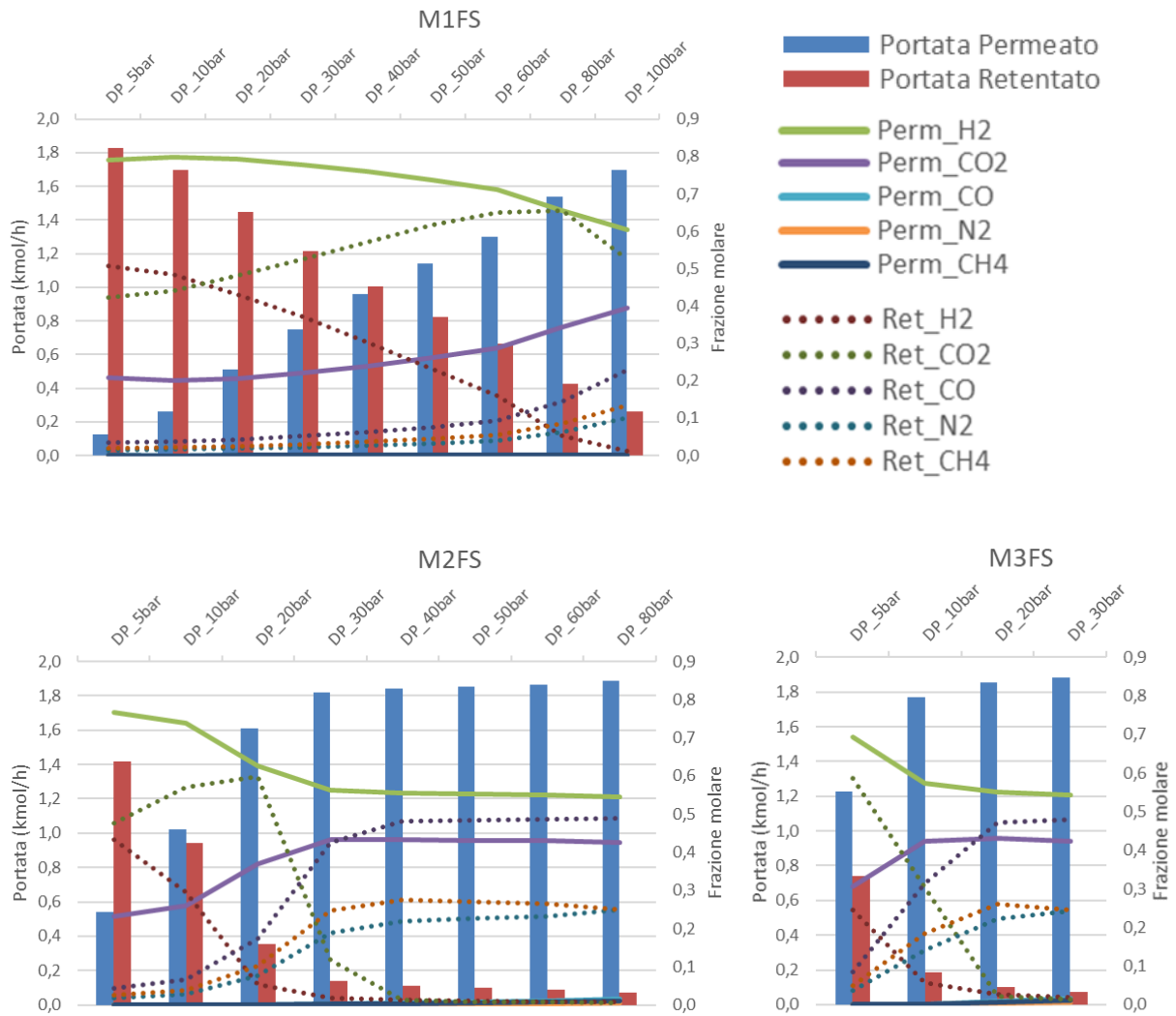


Fig.57: Composizioni e portate di permeato e retentato nella purificazione di una corrente da trattare di 1,955 kmol/h con un modulo di PEI Ultem® 1000B, al variare dell'area del modulo (in ordine M1, M2 e M3) e del Δp

Dalla Fig.57 si osserva che nel caso di un modulo M1 di area pari a 46 m² nel quale si considera che l'alimentazione sia inviata *lato shell* è stata variata la forza motrice del processo di separazione, aumentando la pressione di monte, ovvero comprimendo la corrente in alimentazione da un minimo di 6 fino a 101 bar nelle varie simulazioni, mantenendo sempre come valore di pressione di valle e dunque del permeato, la pressione di 1 bar. A partire da un Δp di 5 bar, per il quale si ha un buon valore di purezza dell'H₂ pari a 0,8, sebbene per una esigua portata di permeato, con l'aumentare della forza motrice si ha un netto aumento della portata di permeato a cui corrisponde un'altrettanta netta diminuzione della portata di retentato e le due in corrispondenza di un Δp di 40 bar all'incirca si eguagliano. Come ci si può attendere,

all'aumentare del Δp corrisponde anche una diminuzione della purezza del permeato, tipico andamento dovuto al *trade-off* ricorrente che esiste tra purezza e portata del permeato.

Per quanto riguarda il modulo M2 si nota che oltre i 20 bar di Δp , si ha un crollo della purezza, mentre per un Δp di 10 bar si ottiene un buon compromesso tra recovery e purezza. Similmente, nel caso del modulo M3, si osserva che per ottenere una buona performance può bastare anche un Δp di 5 bar, a conferma del fatto che aumentando l'area del modulo per la separazione risulta necessario un Δp inferiore, comportando un risparmio a livello energetico per la minore compressione da fornire alla corrente di processo.

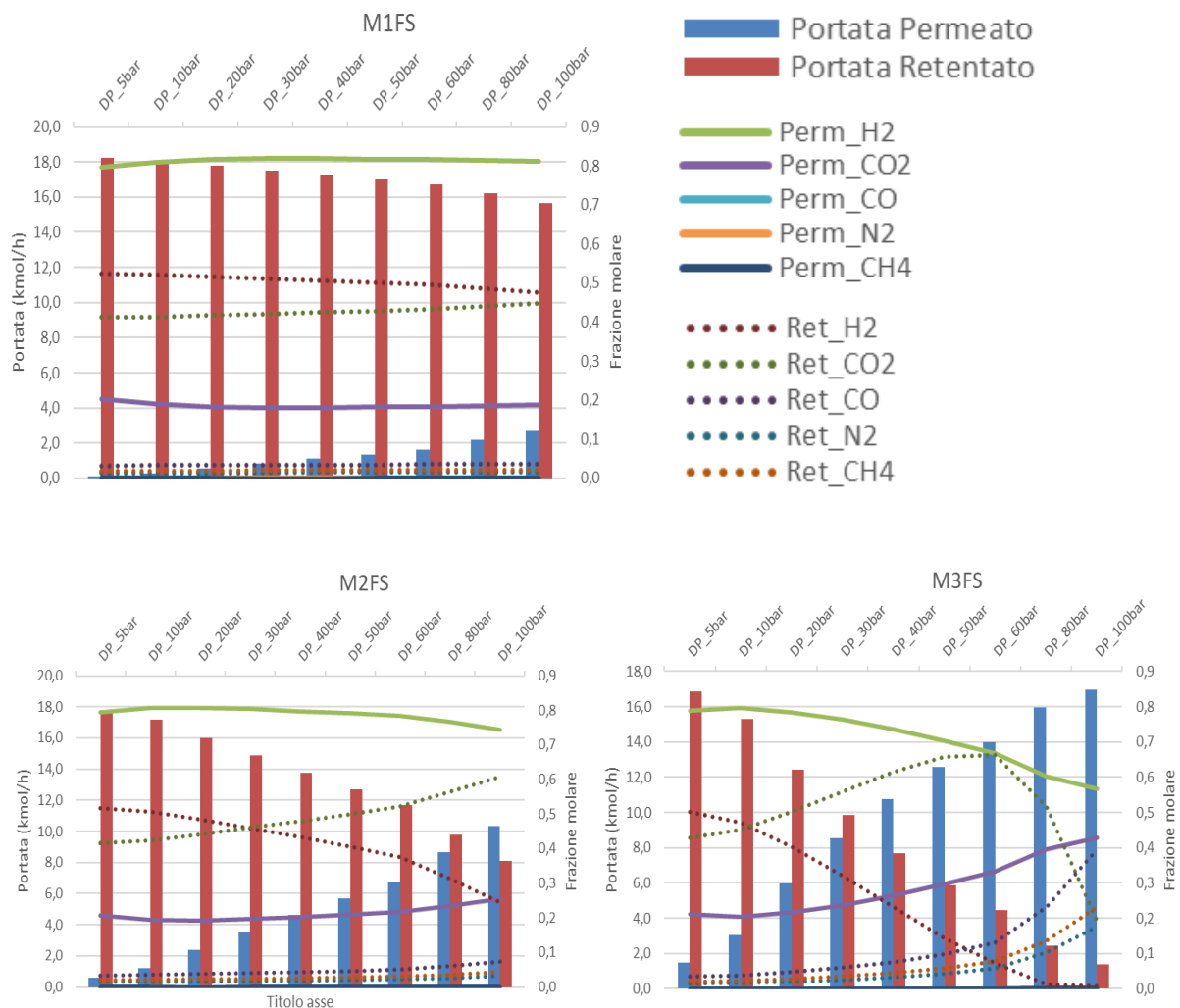


Fig.58: Composizioni e portate di permeato e retentato nella purificazione di una corrente da trattare di 18,34 kmol/h con un modulo di PEI Ultem®1000B, al variare dell'area del modulo (in ordine M1, M2 ed M3) e del Δp

Per la portata maggiore si osserva che con il modulo M1 si ottengono purezze prossime all'80%, ma con portate di permeato che restano basse anche per valori di Δp elevato; con il modulo M2

per valori piuttosto elevati di forza motrice si hanno purezze superiori al 70% con uno stage-cut poco superiore al 50%; infine, con il modulo M3, per Δp tra i 30 e i 50 bar, si riscontrano buone combinazioni in termini di purezza, tra il 70% e l'80%, e di portata di permeato.

Dal confronto tra le due portate si evince che per ottenere separazioni di grado simile, per la portata maggiore è sicuramente necessario impiegare moduli a membrana di area più elevata, come anche una maggiore forza motrice in termini di Δp .

Si riepilogano le principali osservazioni derivanti dalle simulazioni dei processi a membrana a singolo stadio:

- presenza in tutti i processi di separazione di un *trade-off* tra recovery e purezza dell'H₂, per il quale all'aumento dell'uno corrisponde una diminuzione dell'altra e viceversa
- problema di perdite di carico elevate con il modulo di area inferiore e l'alimentazione posta lato *bore* in tutti i materiali polimerici considerati
- per portate modeste da trattate tra i polimeri PES Ultrason[®]E, PBI Celazole[®] e PEI Ultem[®]1000B, quest'ultimo restituisce la migliore combinazione di recovery e purezza
- l'aumento dell'area del modulo o del Δp generano un effetto simile sull'andamento della purezza e del recovery
- aumentando la portata da trattare è necessario aumentare anche l'area della membrana o il Δp per ottenere combinazioni di purezza e recovery simili a quelle raggiunte per portate inferiori
- per un dato materiale, aumentando l'area della membrana oltre un certo valore per il quale si tende ad avere valori di recovery unitari, non si riscontrano miglioramenti delle performance in termini di purezza, viceversa si rileva un peggioramento nella separazione
- con un singolo stadio, sebbene si ottengano valori di purezza superiori all'80%, non si riesce a raggiungere la purezza minima desiderata del 99,99%

6.1.3 Processi multi-stage

Dall'analisi dei sistemi a membrana con un singolo stadio di separazione sono stati ottenuti buoni valori di permeabilità e selettività, ma comunque ben al di sotto dei valori fissati come obiettivo target di questo lavoro.

Sulla base di questa constatazione si è deciso di valutare dei processi multi-stage.

6.1.3.1 Processi a membrana a due stadi

Come primo passo, si è valutata la possibilità di mettere in serie al primo modulo un secondo modulo a membrana. Nel secondo modulo è possibile inviare come alimentazione sia la corrente di permeato uscente dal primo modulo che quella di retentato, ottenendo due configurazioni diverse, riportate in Fig.59.

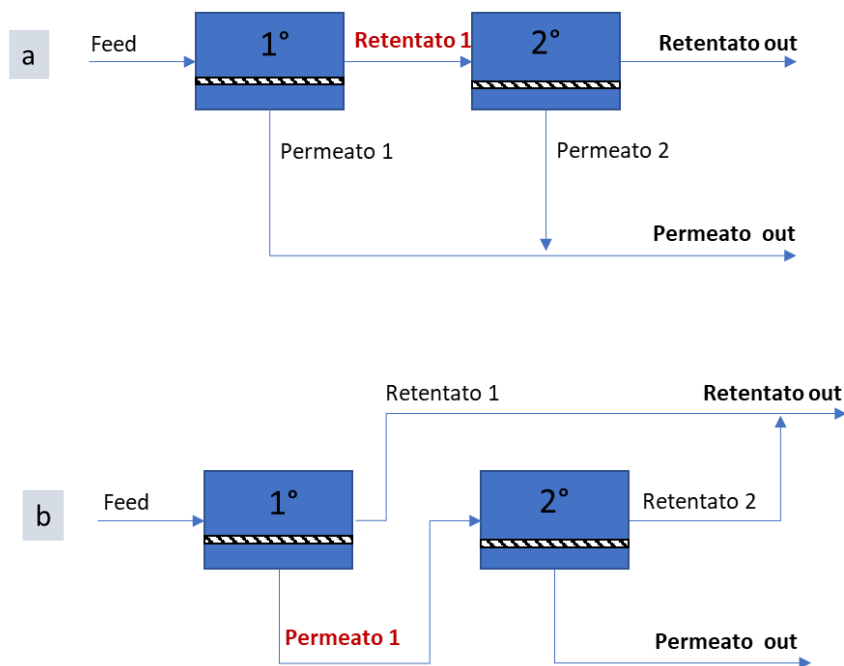


Fig.59: Configurazioni di sistemi a membrana in serie con alimentazione al doppio stadio a) del retentato b) del permeato uscente dal primo stadio

In aggiunta, queste configurazioni inizialmente sono state implementate sia in ACM utilizzando un flowsheet come quello riportato in Fig.60, nello specifico caso di secondo stadio del retentato, sia in *Excel*. Per la semplicità di funzionamento del modello *Excel* e per problematiche di convergenza riscontrate talvolta nell'utilizzo del modello ACM, si è deciso di effettuare le simulazioni dei sistemi multi-stage in cascata solamente con *Excel*.

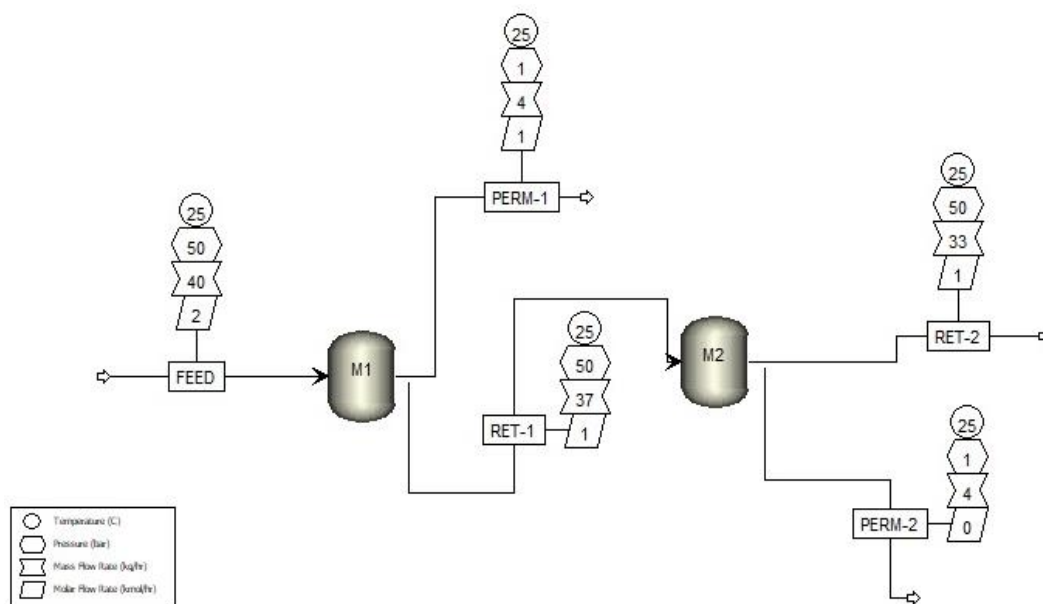


Fig.60: Flowsheet per processo di separazione a membrana a due stadi in ACM

I risultati delle simulazioni effettuate per sistemi a doppio stadio, con membrane di PEI Ultem®1000B, trattando una portata di 3,29 kmol/h sono riportati in Fig.61. I risultati in termini di purezza e recovery sono indicati sia per la configurazione che ha come alimentazione al secondo stadio il retentato uscente dal primo, sia quella che come alimentazione al secondo stadio ha il permeato del primo. Le performance delle due configurazioni sono riportate rispettivamente in Fig.61a e in Fig.61b. Si riportano in Tab.17 la composizione della corrente in ingresso al sistema e la forza motrice imposta per il processo.

Feed	3,29	kmol/h
H ₂	0,5277	Frazione molare
CO ₂	0,4087	Frazione molare
CO	0,0316	Frazione molare
N ₂	0,0132	Frazione molare
CH ₄	0,0188	Frazione molare
H ₂ O	-	Frazione molare
P in	40	bar
P out	20	bar
ΔP	20	bar

Tab.17: Portata e composizione della corrente trattata e forza motrice per il processo

È bene specificare che, essendo il PEI Ultem®1000B un materiale H₂-selettivo, l'idrogeno permea preferenzialmente attraverso di esso ed è raccolto nella corrente di permeato, pertanto in queste configurazioni a doppio stadio, i parametri da analizzare per valutare le performance di separazione saranno la purezza e il recovery dell'H₂ nella corrente di permeato finale uscente. Nel caso del secondo stadio per il retentato (Fig.59a), il permeato finale uscente è dato dal miscelamento delle correnti di permeato uscenti da entrambi gli stadi, nel caso del secondo stadio per il permeato (Fig.59b) invece, la corrente di permeato finale uscente coincide con quella in uscita al secondo stadio.

PEI Ultem®1000B - 3,29 kmol/h - 20-40 bar

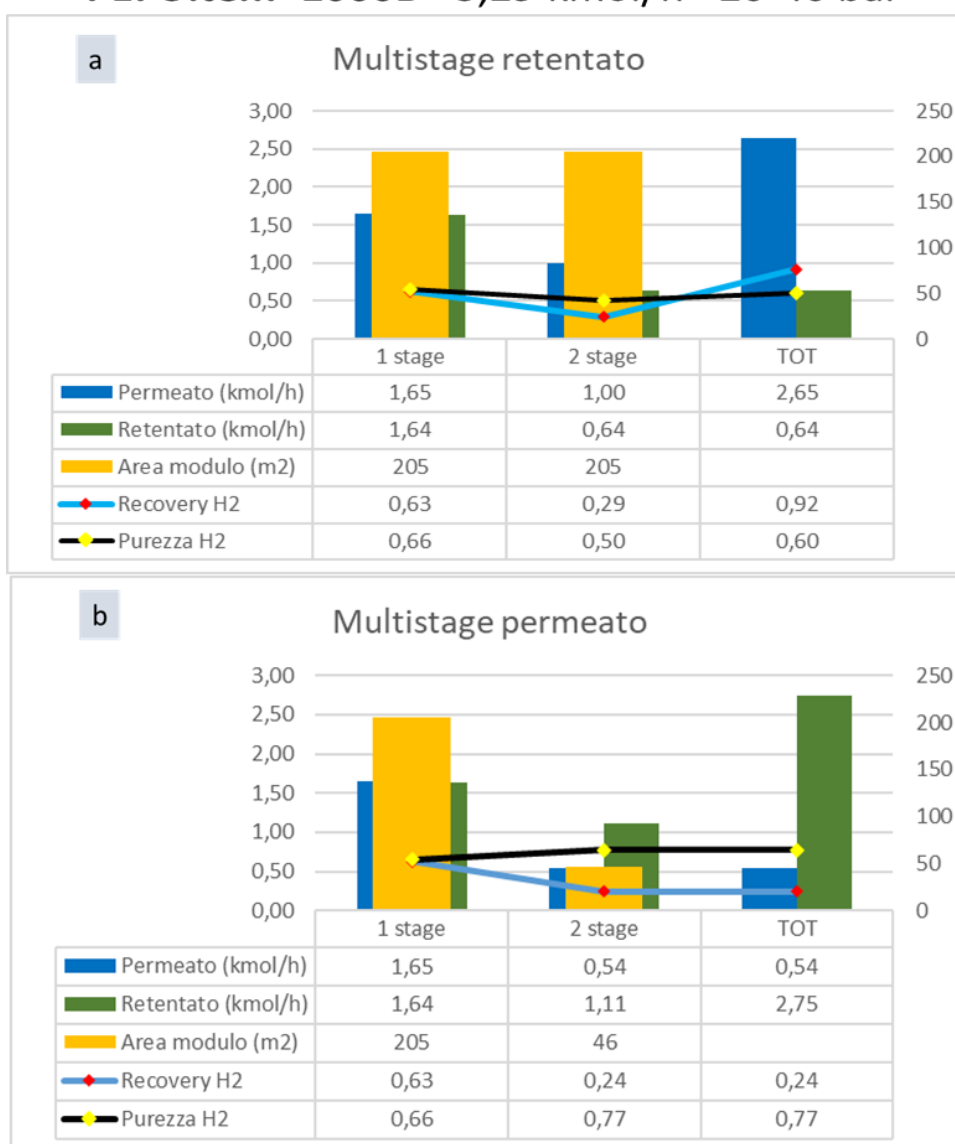


Fig.61: Performance di separazione di sistemi a membrana in PEI Ultem®1000B a doppio stadio per il a) retentato e per il b) permeato, per una corrente da trattare di 3,29 kmol/h

Nel caso di doppio stadio per il retentato con due moduli di area M2 si ottiene un valore di recovery sicuramente elevato, del 92%, sebbene per una purezza solo del 60%. Nel caso di doppio stadio per il permeato invece, la situazione è opposta, per una purezza superiore, pari al 77%, si ha un recovery molto basso, del 24%. Tra i due casi può considerarsi più soddisfacente il primo, ma comunque è un risultato ancora lontano dal target desiderato.

Successivamente le stesse due configurazioni, sono state testate nel caso di una corrente da trattare di uguale composizione, ma di portata superiore, pari a 18,34 kmol/h, portata assunta in questo lavoro come un valore di riferimento rappresentativo di un sistema di media taglia.

In Fig.62 i risultati delle performance dei sistemi simulati, a confronto anche con configurazioni di stesso tipo, nelle quali però sono state variate le aree dei moduli che le compongono.

PEI Ultem®1000B – 18,34 kmol/h – 40-20 bar



Fig.62: Confronto delle performance di separazione di sistemi a membrana in PEI Ultem®1000B a doppio stadio per il a) b) retentato e per il c) d) permeato, al variare dell'area dei moduli e per una corrente da trattare di 18,34 kmol/h

Anche in questi casi per il secondo stadio del retentato si ottengono elevati valori di recovery per bassi valori di purezza e nel caso del secondo stadio del permeato si verifica la situazione contraria. Anche provando ad utilizzare aree dei moduli diversificate, non si ottengono miglioramenti degni di nota.

A valle di queste considerazioni, nel caso più realistico di una corrente da trattare di 18,34 kmol/h, si è deciso di testare un altro materiale H₂-selettivo commerciale, il P84[®].

Introducendo moduli di tale materiale polimerico sono state effettuate diverse simulazioni delle configurazioni a due stadi, sia per il retentato che per il permeato, combinando tra loro moduli di diversa area di tipo M1, M2 ed M3. Le combinazioni scelte e i risultati delle simulazioni sono riportate in Fig.63.

P84[®] – 18,34 kmol/h – 40-20 bar

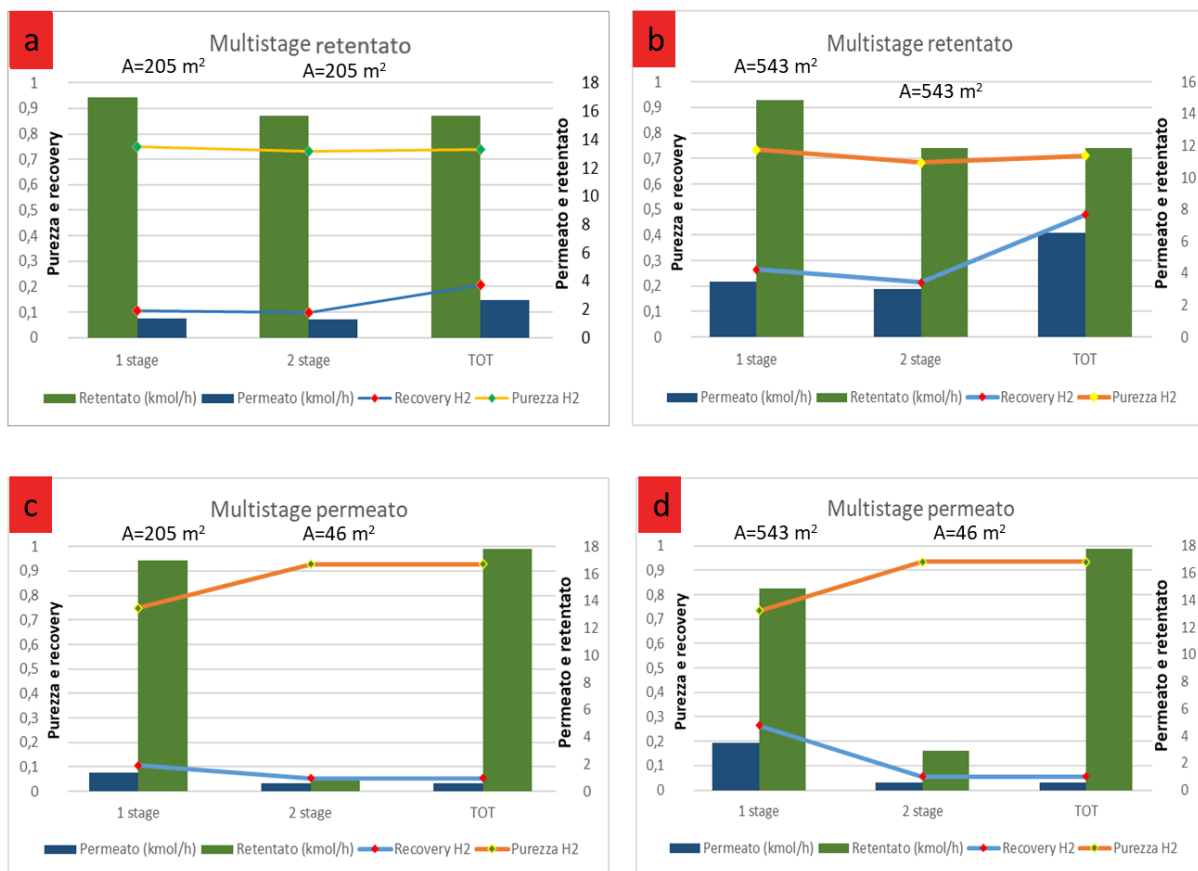


Fig.63: Confronto delle performance di separazione di sistemi a membrana in P84[®] a doppio stadio per il a) b) retentato e per il c) d) permeato, al variare dell'area dei moduli (M1, M2, M3) e per una corrente da trattare di 18,34 kmol/h

Per queste configurazioni si riscontra sempre lo stesso *trade-off* tra purezza e recovery dell'H₂ caratteristico di questo tipo di separazioni, tuttavia, tra i vari casi il più interessante risulta quello che impiega due moduli di tipo M3 e prevede un secondo stadio per il retentato (vedi Fig.63b). In questo modo si ottiene una purezza superiore al 70%, con un recovery di circa il 50%.

Per tale materiale si è spinta la separazione anche a valori di aree dei moduli più elevati, fino ai 1000 m² e i risultati di tali simulazioni sono rappresentati in Fig.64. Con l'aumento dell'area

dei moduli a parità di altre condizioni delle simulazioni precedenti, si riscontrano miglioramenti delle performance complessive per entrambe le configurazioni. Infatti, nel caso di secondo stadio per il retentato si raggiungono valori di recovery superiori al 70% con una purezza dell'H₂ prossima anch'essa al 70%. Nella configurazione con il secondo stadio per il permeato si ha un recovery di poco superiore al 40%, ma si raggiunge un buon livello di purezza per i sistemi a membrane polimeriche, superiore all'80%.

P84®– 18,34 kmol/h – 40-20 bar

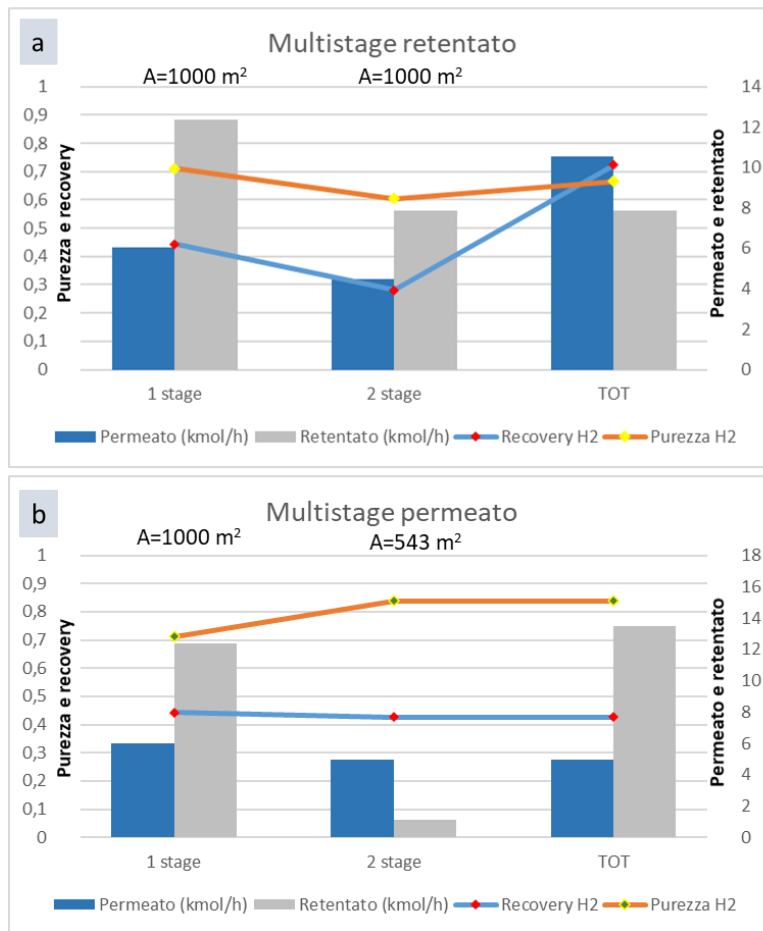


Fig.64: Confronto delle performance di separazione di sistemi a membrana in P84® a doppio stadio per il a) retentato e per il b) permeato, con moduli di area elevata e per una corrente da trattare di 18,34 kmol/h

6.1.3.2 Processi a membrana a tre stadi

Per migliorare ulteriormente le performance di separazione si è optato per aggiungere al sistema a membrane un terzo stadio, in linea con le configurazioni adottate nei processi a membrana reali, per cui tipicamente si effettuano separazioni a due o tre stadi. Le configurazioni testate contemplano moduli realizzati dello stesso materiale e due possibilità, effettuare il secondo e terzo stadio di purificazione alla corrente di retentato proveniente dallo step precedente, oppure effettuare il secondo e terzo stadio alla corrente di permeato proveniente dallo stadio precedente. In Fig.65 si riporta uno schema delle due configurazioni a tre stadi di separazione a membrana. In Fig.66 sono illustrati i risultati delle simulazioni effettuate.

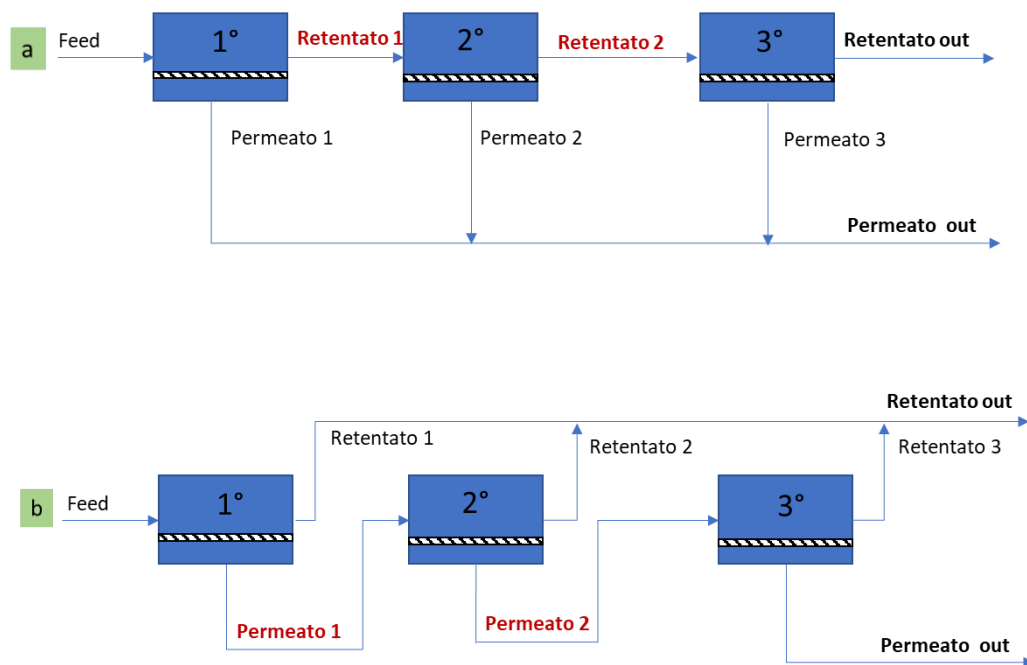


Fig.65: Rappresentazione schematica di sistemi a membrana a tre stadi con step di purificazione in serie per a) il retentato o b) il permeato

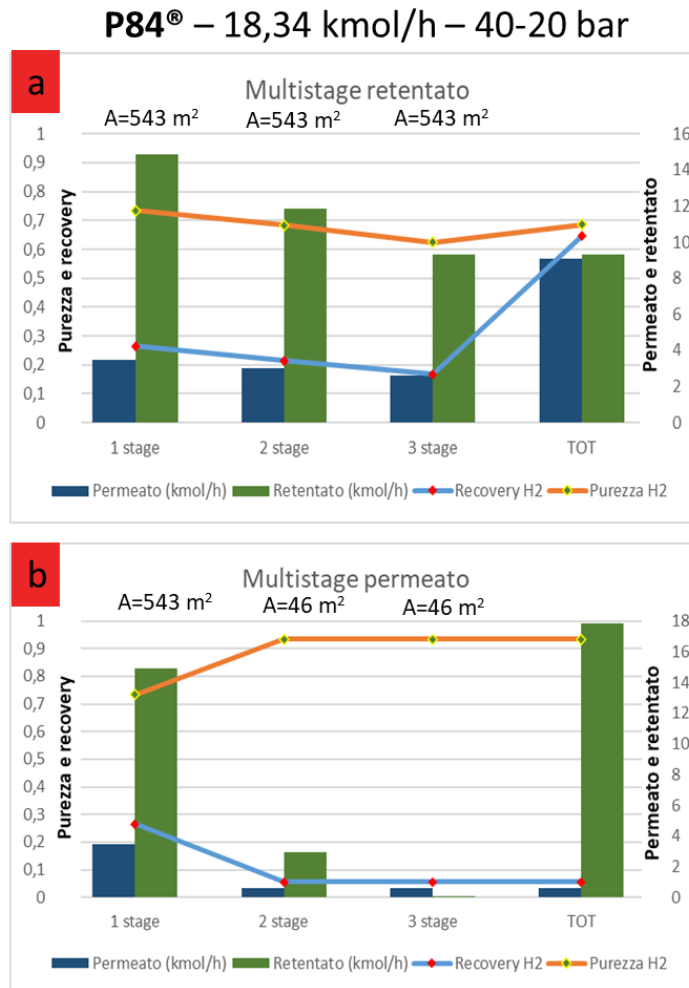


Fig.66: Performance di separazione di sistemi a membrana in P84[®] a triplo stadio per il a) retentato e per il b) permeato, per una corrente da trattare di 18,34 kmol/h

Per questi sistemi a membrana a triplo stadio, in linea con quanto riscontrato nei sistemi a doppio stadio, si hanno andamenti simili delle performance rispetto al caso a due stadi, sia per i sistemi con più stadi di trattamento per il retentato, sia per quelli con più stadi per il permeato, sebbene con dei miglioramenti in termini di combinazioni di recovery e purezza dell'H₂. Infatti, per il caso in Fig.66b si riescono a raggiungere livelli di purezza superiori al 90% con sistemi a membrane, e questo è un ottimo risultato, ma va correlato al recovery complessivo del sistema, che resta a valori troppo bassi, inferiori al 10%, per poter essere considerata una soluzione applicabile ad un reale processo, in quanto non sufficientemente efficiente per compensare tutti gli oneri legati ad un sistema a tre stadi. Per di più, nel caso specifico, la corrente che è sottoposta a più stadi di purificazione è quella del permeato e questo comporta la necessità di ricomprimere la corrente prima di ogni stadio successivo, poiché il permeato è la corrente che

fuoriesce al più basso valore di pressione, ovvero quello di valle. Pertanto, dovendo contemplare anche gli eventuali costi di compressione ad ogni stadio, per mantenere la forza motrice elevata, il processo diventerebbe antieconomico. Nel caso di più stadi di separazione per la corrente di retentato invece, la ricomprensione si può considerare non necessaria, a meno della compensazione delle eventuali perdite di carico e questo rende sicuramente questa opzione a priori più vantaggiosa della precedente. Inoltre, come si evince dal diagramma in Fig.66a, si riescono ad ottenere contemporaneamente buoni valori di purezza e recovery, entrambi di poco inferiori al 70%.

L'aggiunta di ulteriori stadi di purificazioni renderebbe la soluzione sicuramente poco economica sia in termini di costi fissi che di costi operativi, pertanto per continuare la ricerca di una soluzione ottimale per la purificazione si è optato piuttosto per l'introduzione di un ricircolo all'interno del sistema.

6.1.3.3 Secondo stadio del retentato con ricircolo

Per integrare il ricircolo nelle configurazioni a membrane si è implementata una simulazione in *Hysys* impiegando dei *component splitter* per simulare le membrane e interfacciando il modello di trasporto ad *Hysys* mediante *Aspen Simulation Workbook*.

La simulazione per questa configurazione è stata costruita a partire direttamente dalla corrente di syngas da purificare, proveniente dall'uscita di un reattore di WGS. In seguito ad alcuni stadi di rimozione dell' H_2O presente nella corrente da purificare e ad altri stadi di compressione successivi, la corrente ad alta pressione è inviata ad un sistema a membrane a due stadi, composto da due membrane H_2 -selettive di PEI Ultem[®]1000B, entrambe del tipo M1, ovvero di area pari a 46 m². Al secondo stadio è inviata la corrente di retentato proveniente dal primo stadio, mentre la corrente di permeato uscente dall'ultimo stadio di separazione è ricircolata in testa al processo. Per il ricircolo della corrente di permeato, che si trova a bassa pressione, in questo specifico caso è a 3 bar, è necessario introdurre il ricircolo esattamente nel punto in cui la corrente principale del processo si trova alla stessa pressione. In questo modo anche la corrente di ricircolo va incontro alla ricomprensione e acquisisce la forza motrice necessaria per la successiva separazione in membrana.

Lo schema di processo del caso appena illustrato è riportato in Fig.67.

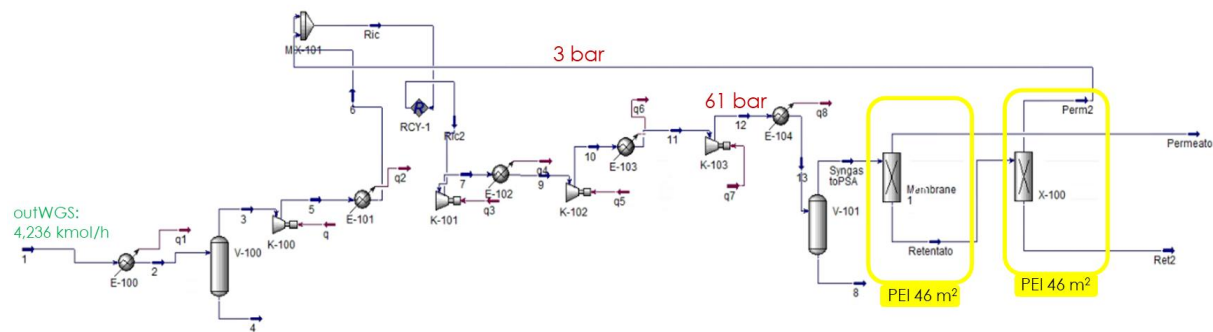


Fig.67: Flowsheet della configurazione con due stadi a membrane H_2 -selettive e ricircolo del permeato del secondo stadio

Sebbene la specifica simulazione in esame abbia impiegato una forza motrice piuttosto elevata, pari a 61 bar, sono stati raggiunti un valore di purezza del 93,9% e un recovery del 69,5%. Pertanto, tale configurazione con il ricircolo, potrebbe essere impiegata per ulteriori simulazioni, poiché sicuramente l'introduzione del ricircolo risulta vantaggiosa in termini di performance, sebbene non sia ancora stato raggiunto l'obiettivo di questo lavoro di una purezza superiore al 99,99%.

6.1.3.4 Secondo stadio del permeato con ricircolo

Impiegando gli stessi moduli a membrana del caso precedente è stata costruita una simulazione di processo che prevede la separazione dell'idrogeno sempre in due stadi, al secondo dei quali viene inviata la corrente di permeato uscente dal primo e a valle dell'ultimo stadio di separazione la corrente di retentato viene però ricircolata in testa al processo, immettendola lungo la linea di processo sempre nello stadio di compressione opportuno. In Fig.68 si riporta lo schema di processo descritto.

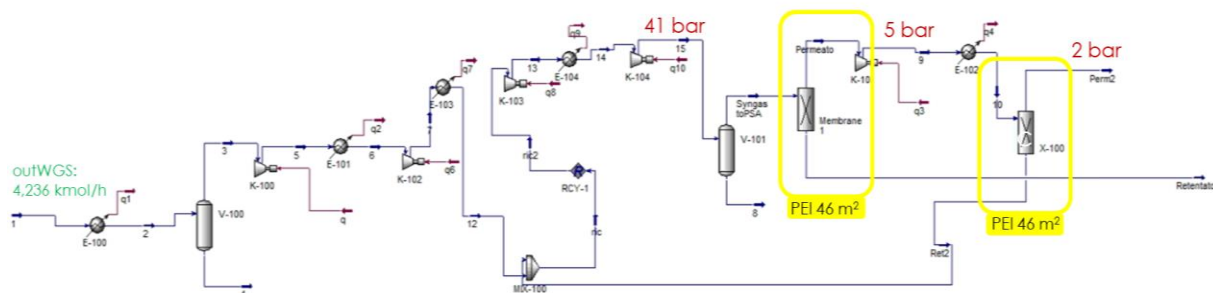


Fig.68: Flowsheet della configurazione con due stadi a membrane H_2 -selettive e ricircolo del retentato del secondo stadio

In questo specifico caso sono state impiegate pressioni più miti del caso precedente, ad ogni modo anche questa ulteriore configurazione con ricircolo vale la pena di essere ulteriormente indagata.

6.1.3.5 Configurazioni con combinazioni di membrane H₂-selettive e CO₂-selettive

In questo lavoro sono state effettuate delle simulazioni di configurazioni di processo che prevedessero anche l'impiego di diverse tipologie di polimero in serie, per massimizzare le capacità di purificazione del sistema. In particolare sono stati impiegati due materiali polimerici, uno H₂-selettivo e uno CO₂-selettivo, entrambi caratterizzati da valori di permeabilità e selettività più elevati dei polimeri finora incontrati.

Il materiale H₂-selettivo scelto è il 6FDA-DAM:DABA-m-PBI *blended*, mentre il CO₂-selettivo è XLPEO2, selezionandoli sulla base dei rispettivi valori di selettività individuati come i più elevati e dunque come i più performanti del set di materiali polimerici indagati in questo lavoro.

Moduli costituiti da questi due polimeri sono stati combinati in due diverse configurazioni che sono riportate in Fig.69.

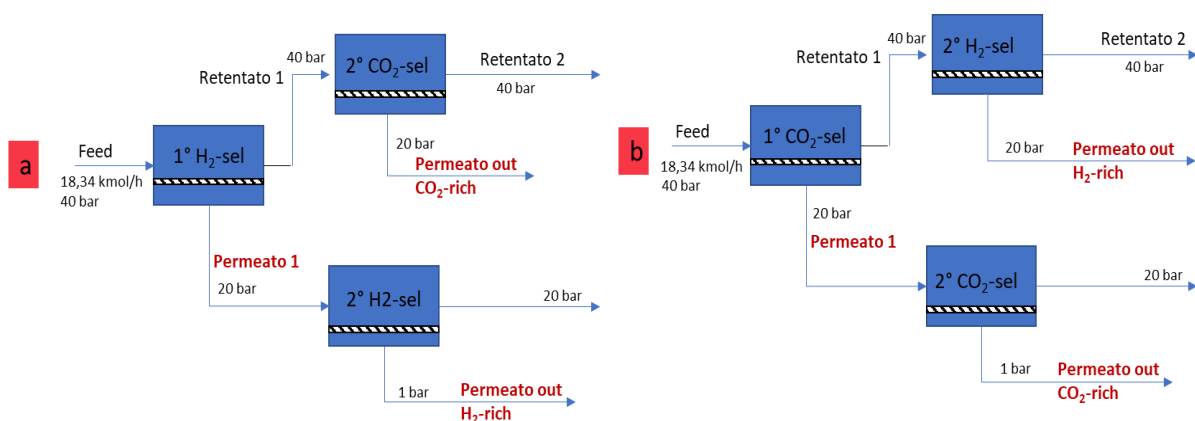


Fig.69: Configurazioni simulate per combinazioni di materiali polimerici H₂-selettivi e CO₂-selettivi

Le simulazioni hanno riguardato una corrente di alimentazione al sistema di portata 18,34 kmol/h e di composizione pari a quella del caso di nostro interesse. Dapprima sono stati

considerati moduli di area uguale, tutti di 46 m². Si è inoltre considerato che il retentato fuoriuscisse alla stessa pressione di monte, mentre il permeato a quella di valle, note entrambe una volta fissata la forza motrice fornita al processo come Δp , nello specifico caso posto pari a 20 bar.

Dai risultati della simulazione di questi due sistemi è emerso che la soluzione della Fig.69a non mostra particolari benefici in termini di performance, mentre per il caso in Fig.69b si ha un elevato grado di purezza della corrente di permeato uscente dal secondo stadio H₂-selettivo, ma di contro ad esso corrisponde un'esigua portata. Questo trend è legato al fatto che la membrana H₂-selettiva in esame (6FDA-DAM:DABA-m-PBI *blended*) è molto selettiva, ma meno permeabile dell'altra, pertanto il recovery finale risulta essere dell'1,3%. Sulla base di queste considerazioni si è ritenuto che si sarebbe potuto verificare un miglioramento delle performance provando a diminuire l'area al primo stadio e aumentando invece di molto quella al secondo stadio.

Si è effettuata una simulazione per la configurazione in Fig.69b diminuendo l'area del primo stadio a 20 m², aumentando quella del secondo stadio H₂-selettivo a 543 m² e riducendo quella del secondo stage CO₂-selettivo a 20 m².

Si è ottenuta una purezza piuttosto elevata, del 91,6%, e un recovery dell'H₂ dell'11,7%, sicuramente con un netto miglioramento rispetto al caso precedente, tuttavia, ancora inferiore al valore target del 53% che si vorrebbe ottenere come obiettivo per il recupero dell'H₂.

Si è notato comunque che nella configurazione b) se aumenta l'area del primo stage, anche se diminuisce la portata in ingresso al secondo stage H₂-selettivo, il recovery di H₂ aumenta comunque, dunque è stata eseguita un'altra prova con area del primo stage pari a 46 m², il secondo stage H₂-selettivo di 543 m² e il secondo CO₂-selettivo di 46 m² e ciò è risultato in un recovery dell'H₂ pari al 13,4%.

In Tab.18 sono riassunti per chiarezza i valori delle aree dei moduli nelle tre diverse simulazioni e i valori di recovery dell'H₂ ottenuti nella corrente ricca di idrogeno in uscita dal sistema.

Simulazione	I	II	III
Aree moduli (m ²)	46-46-46	20-543-20	46-543-46
Recovery H ₂ (%)	1,3	11,7	13,4

Tab.18: Aree dei moduli impiegati nelle simulazioni e recovery di H₂ ottenuti

Avendo simulato configurazioni di sistemi a membrane di diverso genere e avendo introdotto il ricircolo, non sono stati raggiunti i valori di purezza e di recovery posti come obiettivo per una soddisfacente performance di purificazione dell'idrogeno dalla corrente da trattare per lo scopo ultimo di questo lavoro. Per raggiungere tale proposito si è rivolta l'attenzione ai sistemi integrati, i quali prevedono il coinvolgimento di diverse tecnologie di purificazione, per ottenere le migliori prestazioni da entrambe, coadiuvandole in un'unica soluzione di processo integrata.

6.2 Processi integrati

I processi integrati indagati in questo lavoro hanno visto un affiancamento di una tecnologia di purificazione ben consolidata, quale la PSA, alle più innovative membrane polimeriche.

Per l'integrazione delle due tecnologie in un unico schema di processo si è ricorso all'ausilio di *Aspen Hysys*. Con esso è possibile creare, gestire e ottimizzare il processo di purificazione nella sua interezza a partire dalla corrente di syngas proveniente dal reattore di WGS posto a valle del processo di gassificazione di biomassa.

Dunque, in questo lavoro sono state sviluppate diverse configurazioni unendo in un unico flowsheet membrane e PSA.

Per poter valutare i margini di miglioramento apportati dall'integrazione delle membrane al classico processo di PSA, è stato simulato un *reference case* che contempla la sola PSA, per poterlo poi confrontare con le altre configurazioni di processo.

Il sistema PSA del *reference case* è un sistema a nove letti adsorbenti, del tipo di quello modellato in *Aspen Adsorption*, caratterizzato dalle medesime proprietà.

Il *reference case* tratta una corrente di portata di 18,34 kmol/h e di composizione pari a quella riportata in Tab.17.

In Fig.70 si riporta il flowsheet completo del *reference case*, che comprende non solo la PSA, ma anche gli step preliminari di rimozione dell'H₂O, di compressione e di raffreddamento della corrente di syngas in uscita dal reattore di WGS, da inviare alla PSA.

Questo sarà il *reference case* non solo per la valutazione del miglioramento delle performance di separazione, ma anche per una valutazione energetica ed economica. La parte di trattamento preliminare della corrente che si trova evidenziata in Fig.70 sarà presente anche nelle

configurazioni dei sistemi integrati, poiché essa è necessaria per poter effettuare la successiva separazione. I parametri più importanti da confrontare con il *reference case* sono la purezza e il recovery dell'idrogeno. Impiegando la PSA modellata in *Aspen Adsorption*, comprensiva di tutte le caratteristiche e proprietà precedentemente illustrate, impiegando una portata di spurgo del 30%, dalla simulazione *del reference case*, si ottiene una corrente in uscita dalla PSA caratterizzata da una purezza molto elevata del 99,996% e da un recovery dell' H_2 del 52,84%. Per agevolare il confronto con le configurazioni dei sistemi integrati, si fissano in Tab.19 i valori di purezza e recovery dell' H_2 per il *reference case*.

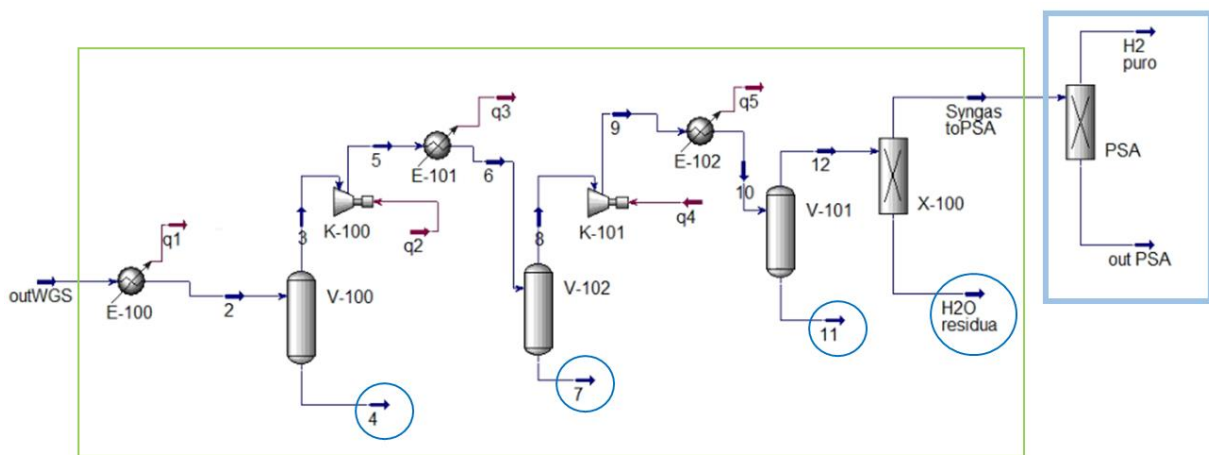


Fig.70: Flowsheet del reference case

Reference case	
Purezza H_2	Recovery H_2
99,996%	52,84%

Tab.19: Purezza e recovery del reference case

6.2.1 Membrana H_2 -selettiva e PSA

Una prima configurazione di sistema integrato è stata individuata ponendo in serie uno stadio di separazione a membrana, seguito da una PSA. In particolare, in Fig.71 si riporta il flowsheet di tale tipologia di sistema integrato, dove la membrana posta a monte della PSA è una membrana H_2 -selettiva. Nel caso di membrane H_2 -selettive, che lasciano penetrare preferenzialmente alle altre specie l'idrogeno, la corrente più ricca del prodotto desiderato è quella del permeato. Tale corrente, in questa configurazione, viene inviata all'ulteriore stadio

di purificazione della PSA e per riacquistare sufficiente forza motrice necessaria alla separazione, viene ricompresa e raffreddata.

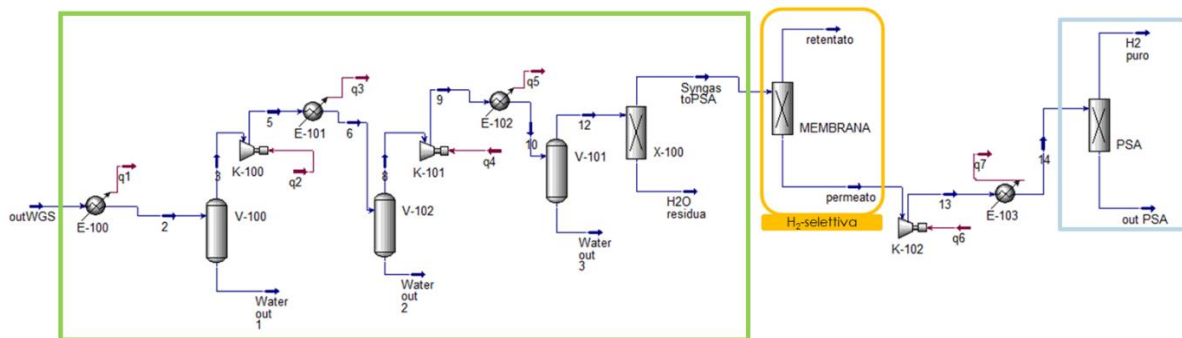


Fig.71: Schema di processo di un sistema integrato con membrana H_2 -selettiva e PSA in serie

6.2.2 Membrana CO_2 -selettiva e PSA

Un' ulteriore configurazione di sistema integrato è stata realizzata in maniera analoga al caso precedente, ponendo in serie una separazione a membrana e una PSA, ma in questo caso la membrana adottata è una membrana CO_2 -selettiva (vedi Fig.72). Pertanto, la corrente in uscita dalla membrana ricca del componente di interesse, ovvero l'idrogeno, è la corrente di retentato, che si trova alla alta pressione di monte. Dunque, non è necessaria in questa configurazione la ricomprensione della corrente da inviare alla PSA perché fornita già di sufficiente forza motrice per il processo di separazione.

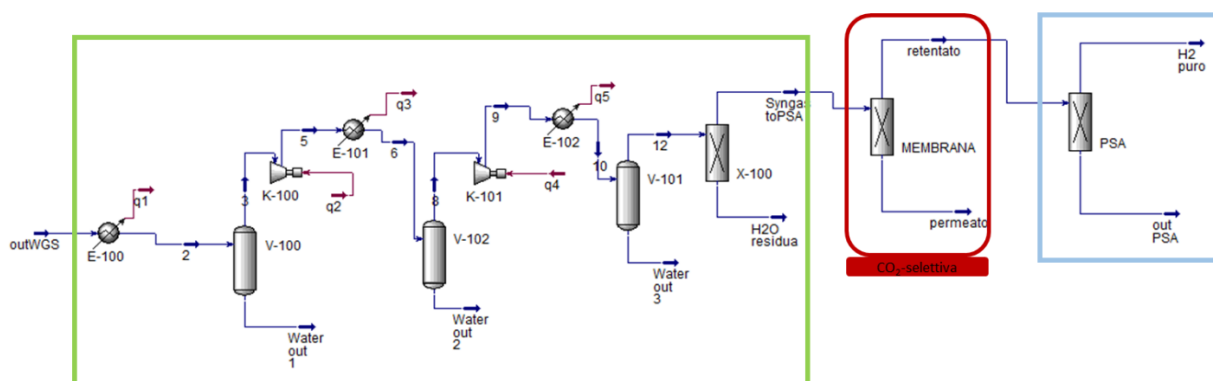


Fig.72: Schema di processo di un sistema integrato con membrana CO_2 -selettiva e PSA in serie

Per i sistemi integrati di queste due tipologie sono state eseguite simulazioni con diversi materiali polimerici, il PEI Ultem[®]1000B e il PI (BPDA-CDM) tra gli H_2 -selettivi e il CA e il PDMS tra i CO_2 -selettivi.

Le simulazioni sono state effettuate variando le aree del modulo a membrana, la forza motrice del processo in termini di Δp imposto e la portata della corrente di spurgo nella PSA.

In merito alla forza motrice, si è considerata la corrente di valle in uscita dalla PSA sempre alla pressione atmosferica, mentre per la pressione di monte si è optato per l'impiego di due possibili valori, 6 bar e 18 bar. Tale scelta è legata ad un motivo di tipo prettamente pratico, nella prospettiva di una applicazione del sistema di purificazione su scala reale, per la facilità di reperimento e l'economicità delle tubazioni delle linee di processo, se realizzate per resistere a pressioni di progetto di 6 e 18 bar, due valori standard per la fabbricazione.

Per quanto riguarda la portata di spurgo impiegata nel sistema PSA, questo parametro è stato variato nelle simulazioni tra un valore minimo del 10% e un massimo del 30%. Questo parametro svolge un ruolo importante nella performance della PSA, perché effettuando lo spurgo in controcorrente nel letto, vengono rimosse e allontanate gran parte delle componenti adsorbite nel letto, evitando che fuoriescano insieme al prodotto purificato nel successivo ciclo in PSA. Pertanto, maggiore è la portata di spurgo impiegata, maggiore è la purezza del prodotto in uscita, tuttavia aumentando di molto lo spurgo, l'aumento della purezza diventa trascurabile e diventa invece rilevate la diminuzione del recovery associata, dovuta all'impiego del prodotto puro in uscita alla PSA come spurgo. Sulla base di tali considerazioni sono stati scelti i limiti del range di portate percentuali di spurgo.

Si riportano nelle Tabb. 20 e 21 le simulazioni effettuate per i sistemi integrati delle due tipologie con le specifiche dei parametri impiegati.

Materiale H ₂ -selettivo	Area modulo membrana (m ²)	ΔP membrana (bar)	Spurgo (%)
PEI Ultem®1000B	800	6	30
PEI Ultem®1000B	800	6	20
PEI Ultem®1000B	800	6	10
PEI Ultem®1000B	205	18	30
PEI Ultem®1000B	205	18	23
PEI Ultem®1000B	205	18	20
PEI Ultem®1000B	205	18	10
PEI Ultem®1000B	543	18	30
PEI Ultem®1000B	543	18	23
PEI Ultem®1000B	543	18	20
PI-BPDA-CDM	543	18	23
PI-BPDA-CDM	543	18	22
PI-BPDA-CDM	543	18	20

Tab.20: Parametri principali delle configurazioni dei sistemi integrati con membrane H₂-selettive simulati

Materiale CO ₂ -selettivo	Area modulo membrana (m ²)	ΔP membrana (bar)	Spurgo (%)
CA	46	6	30
CA	46	6	20
CA	46	6	18
CA	46	6	15
CA	46	6	10
CA	205	6	20
CA	205	6	10
PDMS	0.5	6	30
PDMS	0.5	6	20
PDMS	0.5	6	10

Tab.21: Parametri principali delle configurazioni dei sistemi integrati con membrane CO₂-selettive simulati

Nella Fig.73 a seguire, si riportano i risultati delle simulazioni dei sistemi integrati simulati in *Aspen Hysys* con l'ausilio dei modelli di ASW per le membrane e di *Aspen Adsorption* per la PSA, in termini di purezza e recovery dell'H₂ complessivo.

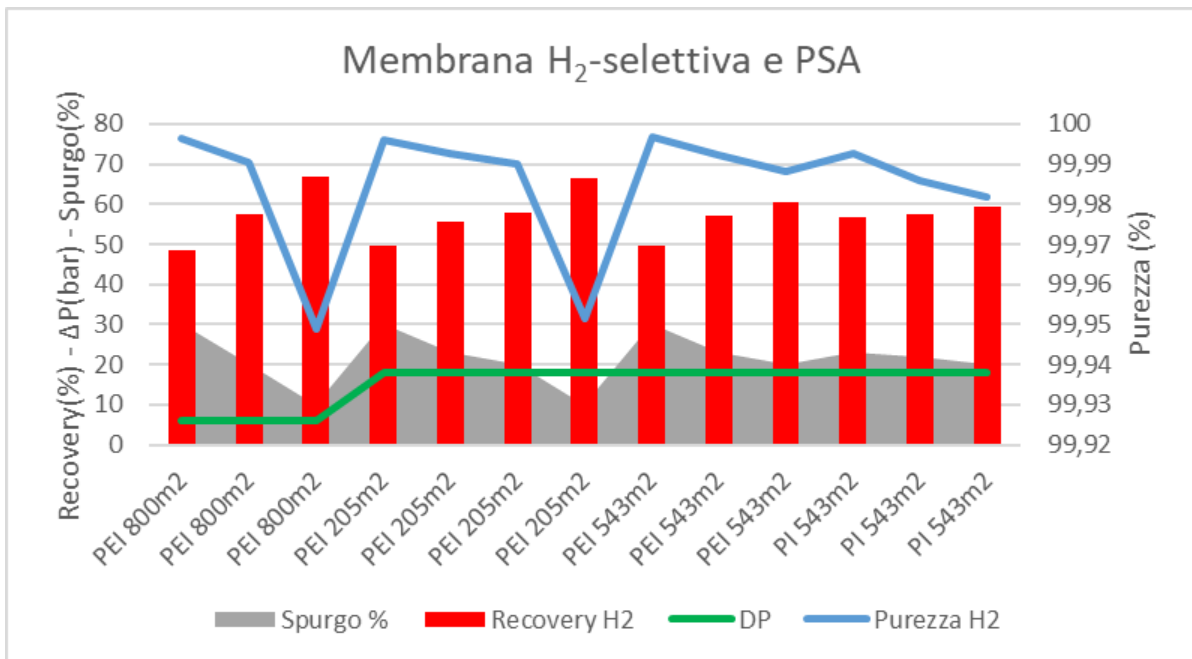


Fig.73: Confronto performance di sistemi con membrana H₂-selettiva e PSA in termini di purezza e recovery, al variare del materiale polimerico, dell'area del modulo, del Δp e dello spurgo

Dall'analisi dei risultati ottenuti si osserva che la presenza della PSA nel sistema integrato garantisce valori di purezza della corrente in uscita dal sistema molto elevati, superiori al 99,94% per tutte le simulazioni effettuate. Il range per i recovery va invece da valori di poco inferiori al 50% fino quasi al 70%. Come è tipico dei processi di separazioni visti finora, anche in questo caso sussiste il *trade-off* tra purezza e recovery, pertanto a valori molto elevati di purezza non corrispondono valori altrettanto elevati di recovery, ma comunque per diverse configurazioni il valore di recovery raggiunto è al di sopra del valore target fissato come obiettivo, pertanto il risultato risulta soddisfacente.

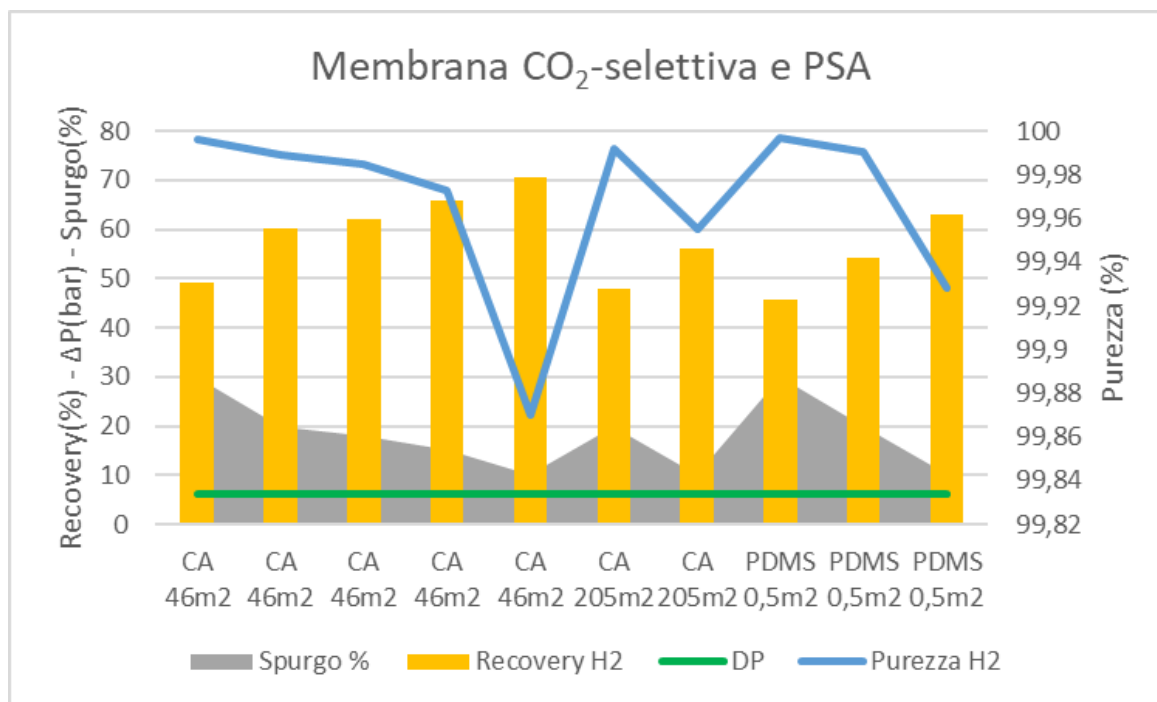


Fig.74: Confronto performance di sistemi con membrana CO₂-selettiva e PSA in termini di purezza e recovery, al variare del materiale polimerico, dell'area del modulo, del Δp e dello spurgo

Dalla Fig.74 si nota che diverse configurazioni mostrano valori di purezze superiori all'obiettivo target fissato del 99,99%, anche in questo caso con valori di recovery per lo più compresi tra il 50% e il 70%.

Si nota dalle simulazioni con il CA che al diminuire dello spurgo diminuisce la purezza, come ci si attendeva e aumenta il recovery. Si notano inoltre, dei crolli della purezza in corrispondenza delle simulazioni effettuate con un valore di spurgo del 10%, ciò a confermare il fatto di aver definito come valore minimo possibile di spurgo in PSA proprio il 10%.

Per il CA si nota che con il modulo di area superiore, a parità di spurgo e di altre condizioni, si hanno valori di purezza più elevati, sebbene con un recovery minore.

6.2.3 PSA e membrana CO₂-selettiva con ricircolo

Sono state sviluppate anche configurazioni, come quella in Fig.75, che prevedessero un primo stadio di purificazione per mezzo del sistema PSA, seguito da un ulteriore stadio di purificazione per la corrente di blowdown della PSA, ricca di CO₂. Per il secondo stadio in questa configurazione si prevede una membrana CO₂-selettiva e il ricircolo in testa al sistema della corrente di retentato, ovvero quella più ricca di H₂.

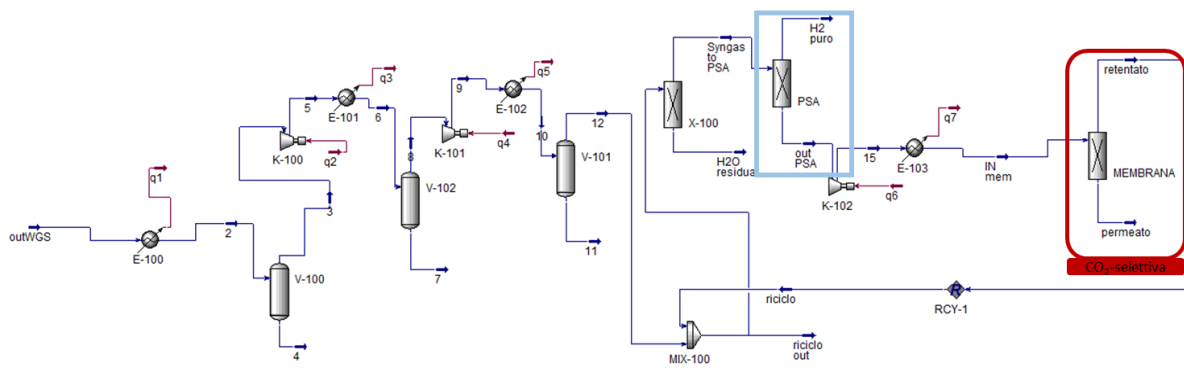


Fig.75: Schema di processo di un sistema integrato con la PSA e una membrana CO₂-selettiva in serie con il ricircolo del retentato

6.2.4 PSA e membrana H₂-selettiva con ricircolo

Un'ulteriore configurazione prevede un primo stadio di purificazione della corrente di syngas mediante un sistema PSA, nello step successivo la corrente di blowdown in uscita dalla PSA viene inviata ad un secondo stadio di separazione, attuato da una membrana H₂-selettiva, infine, la corrente che permea attraverso la membrana, ricca di H₂, è fatta ricircolare in testa al processo (vedi Fig.76).

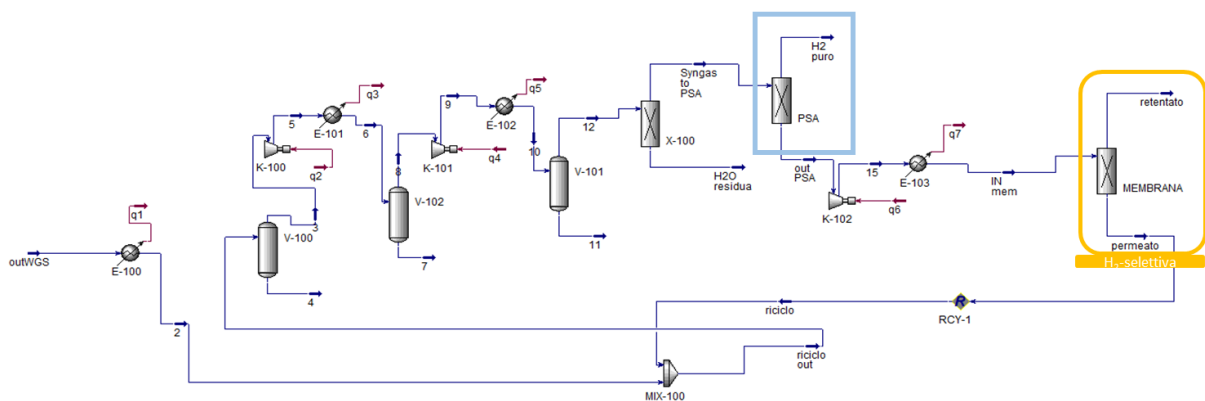


Fig.76: Schema di processo di un sistema integrato con la PSA e una membrana H₂-selettiva in serie con il ricircolo del permeato

In ultimo, è stato effettuato un confronto tra tutti i risultati ottenuti dalle simulazioni delle varie configurazioni. Tra queste, sono state individuate e riportate in Fig.77 le migliori combinazioni che sono state riscontrate in termini di purezza e di recovery dell'H₂.

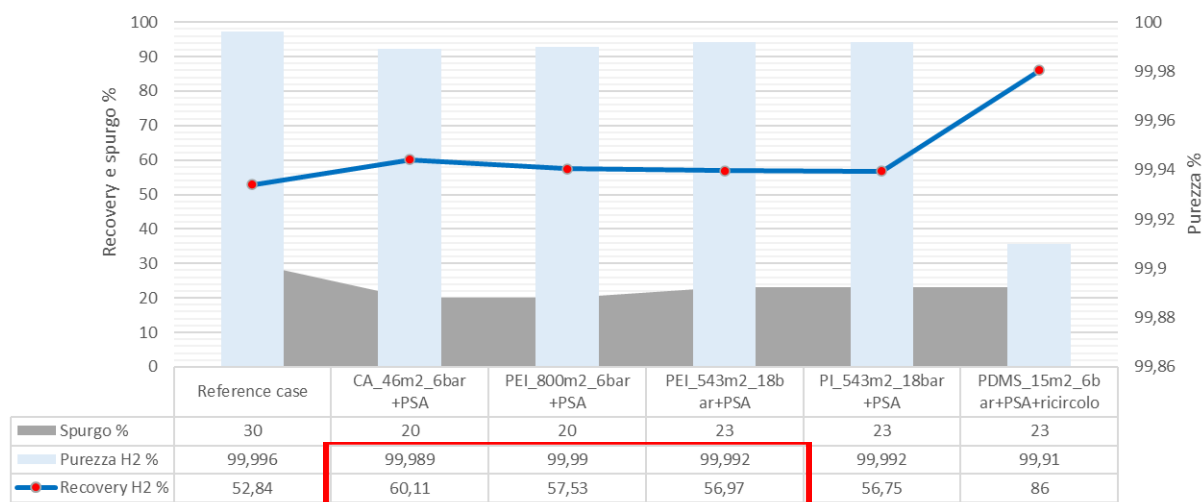


Fig.77: Configurazioni con le migliori performance in termini di purezza e recovery dell'H₂ (in evidenza in rosso, le tre principali)

Dai dati mostrati in Fig.77 si nota che per tutte le configurazioni, almeno un valore tra il recovery e la purezza, risulta superiore a quello del *reference case*, costruito con il solo sistema PSA. Dunque, sicuramente l'integrazione delle due diverse tecniche di purificazione, ha introdotto un margine di miglioramento delle performance di purificazione dell'H₂. Si nota che, anche in queste configurazioni a confronto, è sempre presente un *trade-off* tra purezza e recovery nel processo di separazione. Si riscontra inoltre, che le configurazioni individuate come le migliori per la purificazione, contemplano tutte dei sistemi integrati, poiché purezze così elevate dell'idrogeno sono ottenibili ad oggi solamente con l'impiego di sistemi PSA e non con le sole membrane. Allo stesso tempo, le membrane, poste a monte o a valle della PSA per un ulteriore trattamento, si rivelano però fondamentali nel migliorare il recovery del solo sistema PSA, che risulta di per sé modesto. Infatti, in Fig.77 sono stati individuati tre casi per i quali sono stati ottenuti valori di purezza superiore al 99,99%, che è il valore minimo da raggiungere come obiettivo di purezza per diversi impieghi in questo lavoro, e con valori di recovery superiori al 52,84% del *reference case*.

È bene notare che ai fini di un'applicazione reale del processo di purificazione, ad esempio per la commercializzazione del prodotto purificato, è importante che si raggiunga la purezza minima stabilita per poter essere immesso nel mercato, ma non è necessario spingere ulteriormente la purificazione verso un prodotto ancora più puro, perché l'ulteriore investimento economico per innalzare il grado di purezza, non corrisponde ad un aumento del prezzo di vendita in quel campo.

7. Valutazione economica

In questo lavoro è stata effettuata una valutazione economica dei sistemi di purificazione risultati più performanti. L'approccio impiegato nella stima economica ha considerato per il calcolo dei costi delle apparecchiature l'utilizzo di diverse correlazioni empiriche funzione dei parametri di processo e delle dimensioni delle apparecchiature stesse.

Per la valutazione sono stati stimati i costi capitali (Capex) e i costi operativi (Opex) delle principali apparecchiature presenti nelle configurazioni di processo.

La stima dei costi capitali è stata effettuata per le seguenti apparecchiature: l'air cooler, il compressore, il sistema PSA a nove letti, il modulo a membrana.

Sono stati trascurati i capex delle tubazioni di collegamento, della strumentazione e dei sistemi di controllo dell'impianto perché in questa prima fase si è realizzata una stima focalizzando l'attenzione sulle differenze di costo tra le diverse configurazioni possibili per l'operazione di purificazione, variazioni prevalentemente legate all'introduzione delle apparecchiature citate.

Per la stima del costo capitale dell'air cooler si è impiegata una correlazione sviluppata eseguendo il fitting dei dati di costo delle apparecchiature riportate nel database del 2020 del software *QUESTOR* ed espresse in dollari.⁸⁰ Tale correlazione è funzione degli specifici parametri di fitting e dell'area dello scambiatore. L'area di scambio richiesta dell'air cooler è stata valutata effettuando un bilancio di energia globale allo scambiatore, di questo tipo:

$$Q = U * \Delta T_{ml} * A \quad (105)$$

dove ΔT_{ml} è la differenza di temperatura media logaritmica, U è il coefficiente globale di scambio termico, per il quale è stato assunto un valore pari a $350 \text{ W/m}^2\text{K}$, A è l'area di scambio in m^2 e Q è la potenza termica in W scambiata dall'apparecchiatura, ricavata direttamente dalla simulazione della stessa in *Aspen Hysys*.

In Tab.22 si riporta la correlazione per il calcolo del costo dell'air cooler con i relativi parametri.

$C = \log(A) + a(A^2) + bA + c$		
Coefficienti di fitting	a	0,01764
	b	617,4
	c	$3,31 \times 10^4$
Costo air cooler ($\text{\$}_{2020}$)	C	
Area air cooler (m^2)	A	

Tab.22: Correlazione per la stima del costo capitale di un air cooler⁸⁰

Per stimare il costo capitale del compressore è stata impiegata una correlazione, funzione della potenza del compressore centrifugo stesso. Anche in questo caso l'equazione è stata ottenuta da fitting di costi di diverse apparecchiature reali. In Tab.23 si riporta la correlazione con i relativi parametri.

La potenza richiesta dal compressore è stata ricavata direttamente dalle simulazioni effettuate in *Hysys* per le specifiche configurazioni di processo.

$C = \log(W_{comp}) + a(W_{comp})^2 + bW_{comp} + c$		
Coefficienti di fitting	a	0,03867
	b	446,7
	c	$1,378 \times 10^5$
Costo compressore (\$ ₂₀₂₀)	C	
Potenza compressore (kW)	W_{comp}	

Tab.23: Correlazione per la stima del costo capitale di un compressore centrifugo ⁸⁰

Per quanto riguarda il sistema PSA, la valutazione del costo capitale del singolo letto è stata effettuata per una colonna a riempimento in pressione impiegando una correlazione di costo funzione del diametro interno della colonna e dell'altezza del letto adsorbente.⁸¹ Il costo fornito dalla correlazione in dollari del 1998 è stato aggiornato in euro per il 2021 impiegando l'indice CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) e il relativo fattore di cambio euro/dollaro.

Il costo del sistema PSA a nove letti è stato stimato moltiplicato il costo unitario del singolo letto per il numero di letti complessivi, poiché la PSA impiegata nella simulazione è costituita da nove letti tutti uguali (vedi Tab.24).

Sistema PSA	Costo
PSA singolo letto	26096€
PSA nove letti	234864€

Tab.24: Stima del costo della PSA a nove letti

Per la valutazione del costo capitale del modulo a membrana si è constatato che i materiali polimerici di cui può essere costituita una membrana sono molteplici, ma comunque alla loro diversa natura è legata una minima variazione del costo; quest'ultima è determinata prevalentemente dal metodo di fabbricazione del materiale e del modulo, dal *know-how* della tecnologia e dal sistema nel complesso.

Da questa considerazione si è stimato il costo in funzione dell'area della membrana. Il range del fattore di costo è stato tratto dalla letteratura e oscilla tra i 25 e i 50 \$/m² di area della membrana.⁸²

Sono stati ricavati gli intervalli di costo dei principali moduli impiegati nelle simulazioni (vedi Tab.25) ed è stato considerato solo l'estremo superiore del range, operando un'ipotesi conservativa, nelle valutazioni economiche successive.

Modulo a membrana	Range costo capitale
M1 (46 m ²)	1081 - 2162 €
M2 (205 m ²)	4818 - 9635 €
M3 (543 m ²)	12761 - 25521 €

Tab.25: Costi dei moduli a membrana

La stima dei costi operativi dei sistemi di purificazione è stata effettuata valutando principalmente l'aspetto energetico.

Per calcolare il consumo energetico del sistema è stata considerata la potenza assorbita dai compressori asserviti alla PSA e alle membrane, che può essere desunta dalle simulazioni effettuate in *Hysys*. Nota la potenza assorbita in kW e dunque il relativo consumo energetico in kWh, è stato impiegato un fattore di costo dell'energia pari a 0,15 €/h per la stima del costo operativo complessivo.

Stimando i costi dei sistemi di purificazione con queste modalità è stato possibile confrontare alcune delle configurazioni simulate in termini di costi e guadagni, valutando anche la produttività delle varie soluzioni. Le configurazioni che si è scelto di esaminare nel dettaglio sono tre casi che hanno mostrato buoni valori di purezza e recovery, superiori al *reference case* al quale sono state rapportate nel confronto. I tre casi in esame per la separazione si compongono di un primo step con un modulo a membrana e di un secondo step in PSA. Nel primo caso si ha una membrana di CA di area 46 m² che opera ad una pressione di monte di 6 bar; nel secondo caso la membrana è di PEI Ultem[®]1000B e di area 800 m² e opera anch'essa a una pressione di monte di 6 bar; nel terzo caso la membrana è di PEI Ultem[®]1000B di area 543 m² e opera ad una pressione di monte di 18 bar. In tutti i casi, la pressione a valle della membrana è di 1 bar e per la PSA, compreso il *reference case*, la pressione in ingresso è di 6 bar.

Si riporta nella Tab.26 il recovery e la produttività oraria di H₂ per le configurazioni esaminate.

Configurazioni	Recovery (%)	Produttività oraria (kgH ₂ /h)
Reference case	52,84	19,38
CA_46m ² _6bar + PSA	60,11	22,05
PEI_800m ² _6bar + PSA	57,53	21,10
PEI_543m ² _18bar + PSA	56,97	20,90

Tab.26: Recovery e produttività oraria delle configurazioni in esame

In primo luogo si riporta la configurazione del *reference case* (vedi Fig.78) e la stima dei costi capitali associati alle apparecchiature (vedi Tab.27).

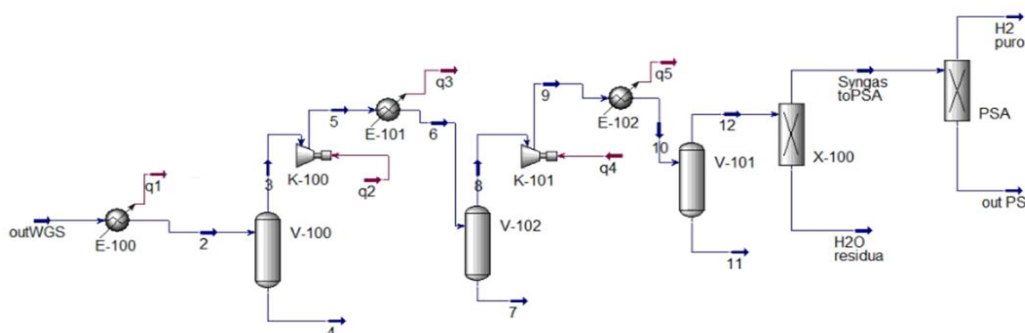


Fig.78: Reference case

Apparecchiature	Capex apparecchiatura	Capex Totale	Opex annuo
Air cooler E-100	33875 €	621536 €	-
Air cooler E-101	33235 €		
Air cooler E-102	43235 €		
Compressore K-100	140720 €		31055 €/y
Compressore K-101	135607 €		16721 €/y
PSA	234864 €		-

Tab.27: Capex reference case

Di seguito si riporta la seconda configurazione (Fig.79) con le apparecchiature previste in aggiunta rispetto a quelle del *reference case*, e i relativi costi capitali (Tab.28).

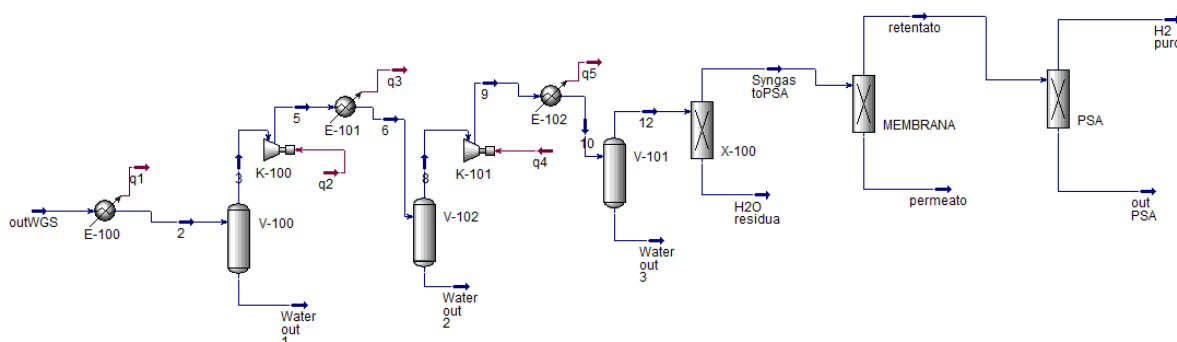


Fig.79: Configurazione caso membrana CA 46 m² (6 bar) e PSA in serie

Apparecchiatura	Capex apparecchiatura	Capex totale
Membrana M1	2162€	2162€

Tab.28: Capex in aggiunta al reference case per il caso CA 46 m² (6 bar) + PSA

Si riportano anche le altre due configurazioni (Figg.80 e 81) con i relativi costi capitali aggiuntivi rispetto al reference case (Tabb.29 e 30).

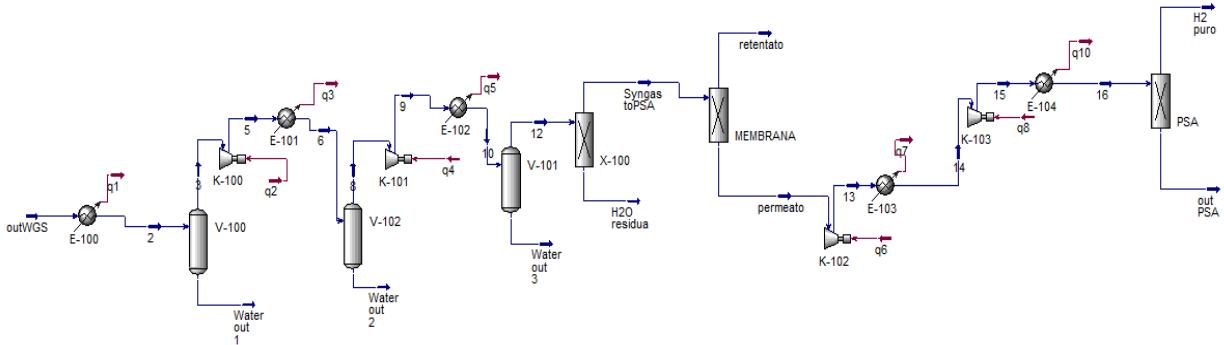


Fig.80: Configurazione caso membrana PEI 800 m² (6 bar) e PSA in serie

Apparecchiature aggiunte al reference case	Capex apparecchiatura	Capex totale	Opex annuo
Membrana 800 m ²	40000 €	375858 €	-
Compressore K-102	137626 €		22386 €/y
Compressore K-103	134435 €		13434 €/y
Air cooler E-103	31957 €		-
Air cooler E-104	31840 €		-

Tab.29: Capex in aggiunta al reference case per il caso PEI 800 m² (6 bar) + PSA

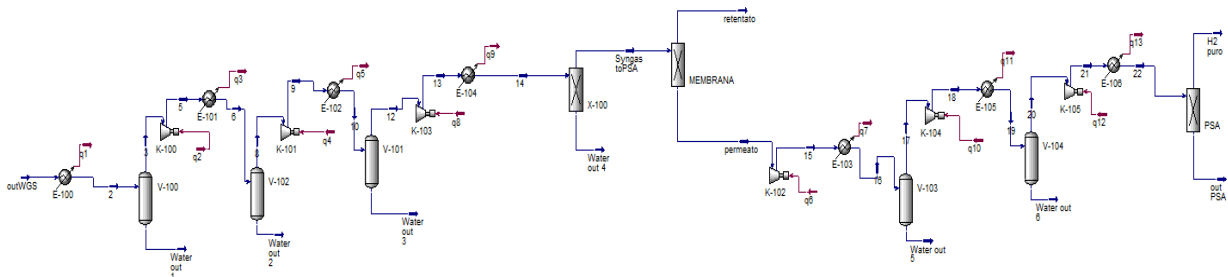


Fig.81: Configurazione caso membrana PEI 543 m² (18 bar) e PSA in serie

Apparecchiature aggiunte al reference case	Capex apparecchiatura	Capex totale	Opex annuo
Membrana M3	25578 €	689520 €	-
Compressore K-102	132264 €		7332 €/y
Compressore K-103	139554 €		27791 €/y
Compressore K-104	132347 €		7568 €/y
Compressore K-105	131253 €		4493 €/y
Air cooler E-103	31375 €		
Air cooler E-104	32305 €		
Air cooler E-105	31434 €		
Air cooler E-106	33410 €		

Tab.30: Capex in aggiunta al reference case per il caso PEI 543 m² (18 bar) + PSA

Nota la produttività oraria di H₂ per i vari casi (vedi Tab.26), considerando un'operatività annua dell'impianto del 90% e pari a 7884 h/y, è stato possibile ricavare la produzione di H₂ in un anno, come anche in cinque, dieci e vent'anni, considerando quest'ultimo lasso di tempo come la durata di vita dell'impianto (vedi Tab.31).

Parimenti anche i costi operativi sono stati calcolati per i diversi periodi temporali. Noti capex e opex per i tre casi è stato possibile calcolare la variazione del costo di produzione dell'H₂ rispetto a quello del reference case, pari a 7,5 €/kg, rapportando i capex e gli opex dell'intera vita dell'impianto alla produzione complessiva di idrogeno nello stesso periodo. Inoltre, a partire dal costo di produzione e assumendo un prezzo di vendita medio di 10 euro/kg di H₂ è stato possibile ottenere i ricavi netti nel breve e lungo termine (vedi Tab.32).

Caso	Produzione (kgH ₂)				Ricavo lordo (€)			
	1 anno	5 anni	10 anni	20 anni	1 anno	5 anni	10 anni	20 anni
Reference case	152791	763959	1527919	3055838	1527919	7639596	15279192	30558384
CA_46m ² _6bar + PSA	173842	869211	1738422	3476844	1738422	8692110	17384220	34768440
PEI_800m ² _6bar + PSA	166352	831762	1663524	3327048	1663524	8317620	16635240	33270480
PEI_543m ² _18bar + PSA	164775	823878	1647756	3295512	1647756	8238780	16477560	32955120

Tab.31: Produzione di H₂ e ricavi lordi nel breve e lungo periodo

Caso	Costo produzione (€/kgH ₂)	Ricavo netto (€)			
		1 anno	5 anni	10 anni	20 anni
Reference case	7,500	381979	1909899	3819798	7639596
CA_46m ² _6bar + PSA	7,501	434497	2172487	4344974	8689948
PEI_800m ² _6bar + PSA	7,816	363267	1816335	3632671	7265342
PEI_543m ² _18bar + PSA	7,835	356798	1783993	3567986	7135973

Tab.32: Costo di produzione dell'H₂ e ricavo netto nel breve e lungo periodo

Sulla base dell'analisi economica eseguita sui quattro diversi sistemi, si riporta in Fig.82 un confronto diretto tra i costi nel breve e lungo periodo e i ricavi netti nel lungo periodo.

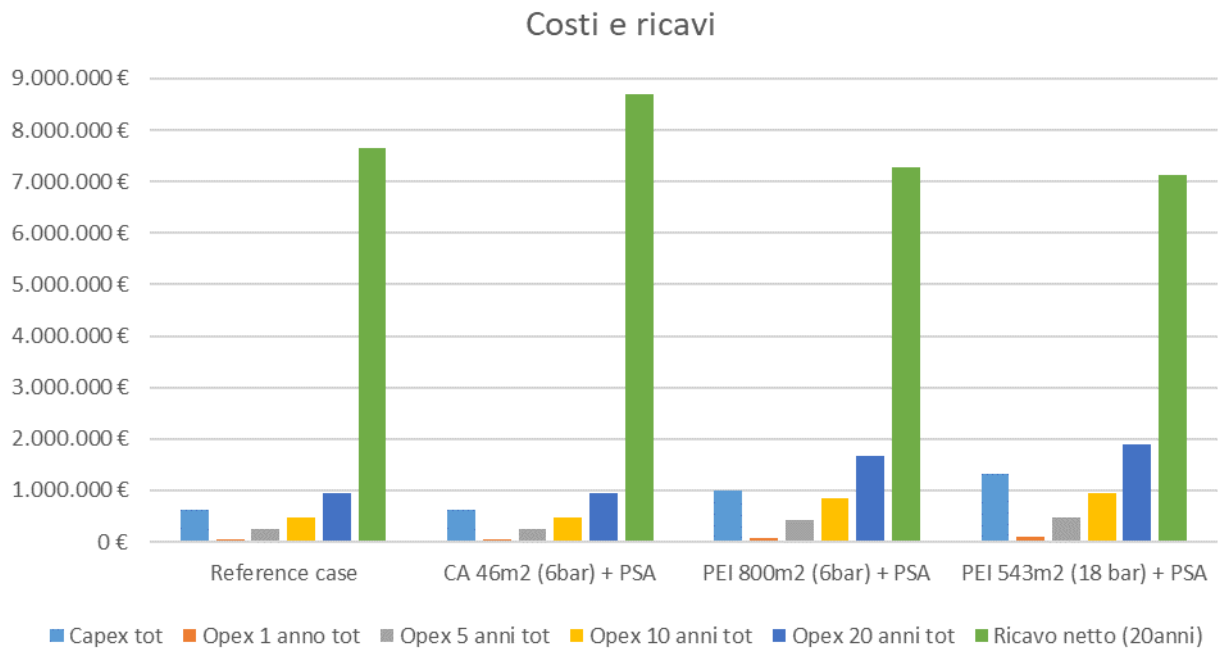


Fig.82: Capex, opex e ricavi netti a fine vita delle varie soluzioni impiantistiche

In Fig.83 si riporta l'andamento dei soli ricavi netti per le varie soluzioni nell'arco temporale dell'intera vita dell'impianto.

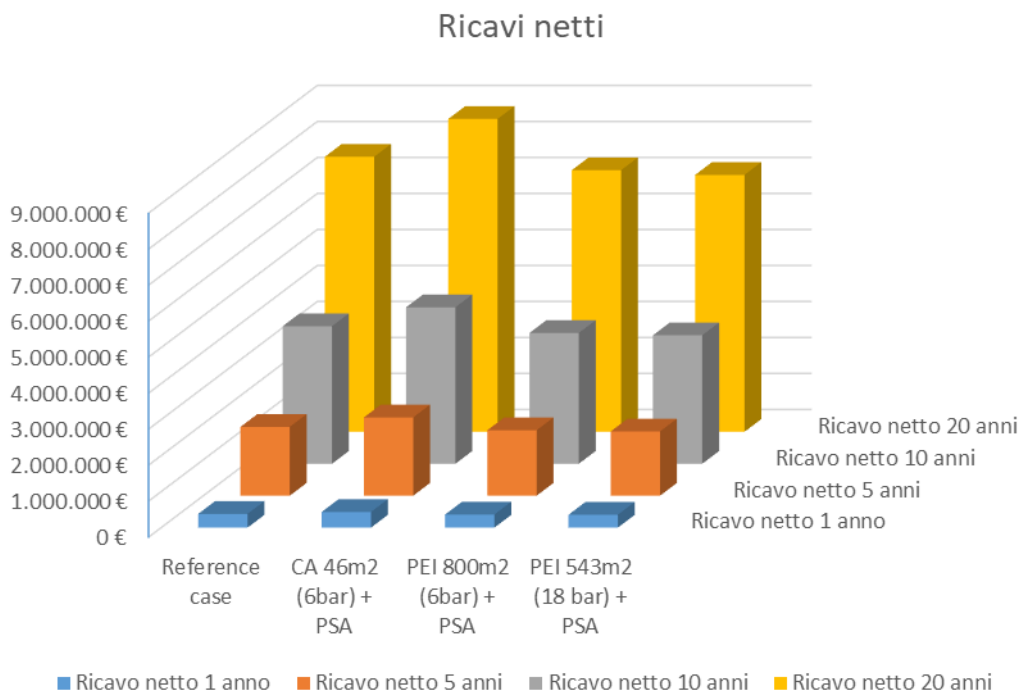


Fig.83: Andamento dei ricavi netti nell'arco temporale di vita delle soluzioni impiantistiche

Dall'analisi di questi andamenti è possibile giungere alla conclusione che in tutti e quattro i casi presi in esame, si ottiene un guadagno sia nel breve che nel lungo termine. Rispetto al *reference case* i costi totali aumentano per i diversi casi nell'ordine: membrana di CA, PEI Ultem®1000B di 800 m² e PEI Ultem®1000B di 543 m²; l'aumento dei costi capitali è legato alle apparecchiature aggiunte per gli step di purificazione e quello dei costi operativi è legato alla compressione necessaria.

L'aumento dei costi totali, si riflette in un aumento del costo di produzione unitario dell'H₂, comportando una diminuzione del ricavo unitario, tuttavia compensata dalla maggiore produttività oraria delle configurazioni diverse dal *reference case*. Per questa ragione e per il fatto che lo step di purificazione addizionale richiede solo l'aggiunta di un modulo a membrana e non di altre apparecchiature, la configurazione con la membrana di CA posta a monte della PSA mostra un guadagno netto superiore a tutti gli altri casi presi in esame.

Il risultato è in linea con quanto ci si attende, poiché tra i vari casi, questo mostra il recovery migliore, a parità di purezza minima richiesta raggiunta comunque in tutti i casi considerati, con la conseguenza di un maggiore quantitativo di idrogeno prodotto.

Si rimarca inoltre che l'impiego di una membrana CO₂-selettiva nella purificazione dell'idrogeno ha il grande vantaggio di ottenere la corrente ricca in H₂ come quella di retentato uscente dalla membrana, la quale si trova ad alta pressione e non necessita di ulteriore ricompressione per essere processata nello stadio successivo di ricompressione.

In conclusione si può affermare che tutte le soluzioni prese in esame porterebbero a dei guadagni economici ed in particolare risulta interessante e degna di ulteriore indagine la soluzione che prevede uno stadio di purificazione per mezzo di una membrana CO₂-selettiva seguito da un ulteriore step di separazione in PSA.

8. Conclusioni

Partendo dall'idrogeno e dalla sua importanza di utilizzo in molti campi, da *feedstock* a combustibile *green*, in questo lavoro sono state indagate delle possibili vie di purificazione per poter ottenere idrogeno ad una purezza di almeno il 99,99%. In particolare questo studio ha focalizzato l'attenzione su una modalità di produzione dell'idrogeno, individuata all'interno dell'articolata *hydrogen value chain*: la gassificazione della biomassa. Un processo a partire da materie prime di scarto o di basso valore che permette di ottenere come prodotto primario il syngas. Dalla corrente di syngas, arricchita ulteriormente di H₂ per reazione di WGS, si può estrarre l'idrogeno puro impiegando strategie di separazione del prodotto desiderato dalle altre specie gassose presenti in miscela. Obiettivo di questo lavoro è stato indagare e individuare le migliori tecniche di purificazione applicabili al caso in esame per ottenere alti valori di recupero e di purezza del prodotto finale di interesse. Da un'analisi di letteratura e dal confronto dei punti di forza e di debolezza delle principali tecniche di separazione sono state selezionate le membrane come le più promettenti e innovative tecnologie di separazione, accanto alla più tradizionale PSA, efficiente e già consolidata. Sono risultate particolarmente interessanti per lo studio le membrane polimeriche dense di due tipologie: le CO₂-selettive e le H₂-selettive. È stata eseguita un'analisi dello stato dell'arte di tali membrane e sono stati individuati diversi materiali commerciali e di scala di laboratorio con caratteristiche di permeabilità e selettività interessanti da testare per lo specifico caso di applicazione.

Una volta identificato il meccanismo di trasporto delle specie in fase gas attraverso le membrane polimeriche dense di tipo *solution-diffusion* ed averne analizzato nel dettaglio le caratteristiche e le equazioni, si è pensato di sviluppare un modello che permettesse di simulare, se applicato alla corrente da purificare, le prestazioni della membrana.

Sono state analizzate le principali tipologie di modulo a membrana e i tipi di flusso che possono instaurarsi al loro interno, esaminando nel dettaglio anche modelli matematici tratti dalla letteratura che ne descrivono le equazioni e le caratteristiche. Alcuni di questi modelli sono stati applicati alla corrente di interesse ma, essendo realizzati per miscele binarie o ternarie, non sono risultati molto accurati. Sulla base dell'osservazione per la quale i migliori modelli che rappresentano verosimilmente il flusso in membrana sono il controcorrente e il *cross-flow*, considerando che il flusso reale sarebbe di tipo intermedio tra i due e che il secondo è di più semplice definizione, per questo lavoro si è scelto di sviluppare un modello *cross-flow* che fosse in grado di simulare il flusso in membrana per una miscela multicomponente, quale quella del syngas da purificare.

Il modello è stato sviluppato considerando il processo stazionario ed isoterma, la forza motrice determinata dalla differenza delle pressioni parziali delle specie tra monte e valle della membrana, le permeabilità costanti. Esso è stato implementato sia in *Excel* che in *Aspen Custom Modeler*. A seguito della validazione dei modelli sulla base di dati sperimentali, assunto che fossero equivalenti, si è deciso di impiegare per gli step successivi il modello in *Excel*, poiché talvolta con l'altro sono stati riscontrati problemi di convergenza. Il modello che in input richiede le caratteristiche della corrente da trattare in termini di portata e composizione, le permeabilità delle specie nel polimero della membrana in esame e l'area del modulo, restituisce in output i valori delle portate e le composizioni delle correnti di permeato e di retentato. Con tale modello sono state testate le performance di sistemi a membrana costituiti da moduli di dimensioni caratteristiche commerciali e non solo. Sono stati simulati sistemi a membrane con un singolo stadio di separazione, ma anche sistemi multistage, impiegando due o tre moduli in serie. Nelle simulazioni sono stati variati i materiali polimerici, le aree dei moduli e la forza motrice impiegata nel processo in termini di ΔP . Considerando un modulo a fibre cave è stato possibile anche confrontare le diverse configurazioni ottenute al variare della disposizione dell'alimentazione da purificare tra il lato *bore* e il lato *shell* e valutare le conseguenze sulle perdite di carico per i due casi.

Nella costante ricerca di soluzioni sempre più performanti le configurazioni multistage sono state testate per combinazioni di moduli in serie di diversa tipologia, sia H₂-selettivi che CO₂-selettivi. Sono state sviluppate anche configurazioni che prevedessero il ricircolo in testa al processo della corrente di retentato o di quella di permeato, a seconda degli specifici casi. Inoltre, le simulazioni sono state eseguite per portate della corrente da trattare di entità via via crescente, a partire da quelle caratteristiche di un impianto pilota fino ad un impianto di scala reale.

Dall'analisi dei risultati delle simulazioni effettuate sui sistemi a membrane si è notata la presenza costante di un *trade-off* tra la purezza e il recovery dell'idrogeno. Sebbene siano stati ottenuti buoni valori di entrambi, con i soli sistemi a membrane testati non si è raggiunta la purezza target del 99,99% e per tale ragione si è introdotta la più tradizionale tecnica della PSA (*Pressure Swing Adsorption*), accoppiandola alle più innovative membrane in sistemi integrati, al fine di migliorare le performance complessive di separazione.

La simulazione della PSA è stata effettuata implementando un modello della stessa in *Aspen Adsorption*. In particolare la PSA simulata si compone di nove letti adsorbenti, ognuno dei quali è costituito da due layer sovrapposti di materiale adsorbente, rispettivamente di carboni attivi e

zeolite 5A, per rimuovere selettivamente le impurezze. Il sistema PSA a nove letti è stato simulato costruendo un solo letto, servendosi dello strumento *gas interaction unit* per la simulazione degli altri e del *cycle organizer* per impostare le operazioni da effettuare nei cicli di adsorbimento.

Successivamente, il modello della PSA e quello della membrana sono stati integrati in *Aspen Hysys* con l'ausilio di *Aspen Simulation Workbook* e con l'impiego dello strumento *component splitter* per interfacciarli opportunamente al software.

Una volta collegati i modelli, in *Hysys* è stato possibile simulare un processo che prevedesse sia lo stadio di separazione a membrana che quello in PSA. È stato possibile per di più simulare l'intero processo di purificazione a partire dalla corrente di syngas in uscita dal reattore di WGS posto a valle del gassificatore, comprendendo anche le fasi di raffreddamento, di compressione e di eliminazione dell'umidità preliminari alle operazioni di separazione, come anche gli stadi di ricompressione necessari a valle dei singoli stadi di purificazione.

In questo modo, per migliorare le performance, sono state sviluppate diverse configurazioni di processo che prevedessero uno stadio preliminare di purificazione ad opera di una membrana H₂-selettiva o CO₂-selettiva, seguito da un secondo stadio in PSA, oltre il quale è anche possibile ricircolare la corrente in testa al processo. Tutte queste configurazioni sono state simulate variando come parametri le aree dei moduli, i materiali polimerici delle membrane, la forza motrice del processo in membrana da 6 a 18 bar e la percentuale di spurgo nella PSA.

Si è osservato che con i sistemi integrati si è raggiunto e superato il livello di purezza minima posto al 99,99%. Allo stesso tempo sono stati raggiunti anche buoni valori di recovery, sebbene inferiori a quelli dei soli sistemi a membrana, ma comunque superiori al valore del 52,84% raggiunto con la sola PSA nella configurazione assunta come *reference case* per il confronto.

Tra tutte le configurazioni ne sono state individuate tre che mostrano le migliori combinazioni in termini di purezza e recovery, perché per tutte e tre la purezza è superiore alla minima ricercata e il recovery è superiore al *reference case*.

Due configurazioni prevedono un primo stadio di separazione a membrana ad opera del PEI Ultem®1000B H₂-selettivo seguito dalla PSA in serie. In un caso il modulo ha un'area di 543 m² e si impiega una forza motrice a monte di 18 bar, nel secondo caso l'area è di 800 m² e la forza motrice a monte di 6 bar. Il terzo caso prevede un primo stadio di purificazione con una membrana CO₂-selettiva, la CA di area 46 m², impiegando una pressione di monte di 6 bar, seguita anch'essa dallo stadio finale in PSA da cui il prodotto finale, l'idrogeno puro.

Queste tre configurazioni sono state confrontate anche dal punto di vista economico effettuando una stima dei costi capitali delle apparecchiature che le compongono e dei costi operativi associati ad esse. È stata condotta anche una valutazione economica dei costi di produzione dell'H₂ nei singoli casi, dei ricavi lordi ottenibili dalla vendita del prodotto puro e pertanto dei guadagni netti.

Da questa analisi è risultato che tutte e tre le configurazioni in esame per la purificazione della corrente di interesse, conducono ad un guadagno sia nel breve che nel lungo termine, considerato pari a vent'anni l'arco temporale di vita dell'impianto. In particolare la configurazione che ha mostrato il più elevato ricavo netto, superiore a quello del *reference case*, è quella che impiega al primo stadio di separazione una membrana CO₂-selettiva e questo maggiore guadagno è correlato ai minori costi di questa soluzione, potendo evitare la ricomprensione della corrente ricca di H₂ uscente dalla membrana ancora ad alta pressione, prima di essere inviata alla PSA.

Queste configurazioni meriterebbero un approfondimento in uno studio futuro, variando le caratteristiche del materiale selettivo e la scelta di combinazioni di area e forza motrice del processo.

Si può concludere che la strada dei sistemi integrati appare assolutamente praticabile e promettente nell'ottica di un'applicazione in sistemi di purificazione di correnti di syngas, sia nel caso della corrente di nostro interesse proveniente dalla gassificazione della biomassa, sia più in generale a correnti di composizione simile derivanti da altri processi.

Sicuramente questo tipo di sistemi potrebbe risultare interessante non solo nel vasto campo della purificazione dell'idrogeno, ad oggi in crescente espansione, ma anche per un possibile impiego in sistemi di IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*) o più in generale in sistemi di *carbon capture*, poiché per una corrente di processo in uscita dal sistema di separazione ricca di H₂, ce ne sarà un'altra arricchita in CO₂ che può essere a sua volta stoccata o ulteriormente trattata.

Nello specifico lo studio effettuato in questo lavoro può certamente essere approfondito per ulteriori ottimizzazioni. Si può infatti rendere il modello della membrana ancora più efficiente integrando le caratteristiche citate nello studio che lo renderebbero del tutto rigoroso, ampliando la dipendenza del modello ad altri fattori. Un altro possibile sviluppo del lavoro consisterebbe nella simulazione di altre configurazioni o semplicemente di quelle qui proposte, testando materiali ancora più performanti, polimeri per il modulo a membrana e adsorbenti per la PSA.

Si potrebbero inoltre sviluppare delle analisi di sensitività del modello al variare delle composizioni della corrente in ingresso al sistema, oppure della portata, per valutare l'applicabilità dei sistemi analizzati anche in impianti di diversa tipologia e scala, verificando la possibilità di effettuare ulteriori *scale-up* del sistema.

Per concludere, questo lavoro è certamente meritevole di ulteriori approfondimenti, poiché i risultati ottenuti sono stati soddisfacenti e possono rappresentare un punto di partenza per la ricerca futura nel campo della purificazione dell'idrogeno, che trova applicazione in risposta al fabbisogno odierno sempre crescente di fonti di energia alternative e pulite e non solo.

Bibliografia e sitografia

¹ Christopher J. Quarton, Sheila Samsatli, *The value of hydrogen and carbon capture, storage and utilisation in decarbonising energy: Insights from integrated value chain optimisation*, Applied Energy 257 (2020) 113936

² <https://Enereco.com/it/>

³ Nishel Saini, Kamlendra Awasthi, *Insights into the progress of polymeric nano-composite membranes for hydrogen separation and purification in the direction of sustainable energy resources*, Separation and Purification Technology 282 (2022) 120029

⁴ G. Bernardo, T. Araújo, T. da Silva Lopes, J. Sousa, A. Mendes, *Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification*, Int. J. Hydrogen Energy 45 (12) (Mar. 2020) 7313–7338

⁵ <https://modofluido.hydac.it/idrogeno-verde-blu>

⁶ <https://www.nationalgrid.com/stories/energy-explained/hydrogen-colour-spectrum>

⁷ A. Ajanovic, M. Sayer, R. Haas, *The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen*, International journal of hydrogen energy 47 (2022) 24136-24154

⁸ Noussan, M., Raimondi, P.P., Scita, R., Hafner, M., *The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition: A Technological and Geopolitical Perspective*, Sustainability, 2021, 13, 298

⁹ Furat Dawood, Martin Anda, G.M. Shafiullah, *Hydrogen production for energy: An overview*, International journal of hydrogen energy, 45, 2020, 3847-3869

¹⁰ J.J. Hernandez and C. Fúnez, *Editorial of the Special Issue on “Hydrogen technologies and applications*, Results in Engineering 13 (2022) 100327

¹¹ <https://www.efficienzaenergetica.enea.it/glossario-efficienza-energetica/lettera-v/veicolo-a-celle-a-combustibile>

¹² <https://www.vsl.nl/en/about-vsl/news/hydrogen-purity-analysis-fuel-cell-vehicles>

¹³ Du, Z.; Liu, C.; Zhai, J.; Guo, X.; Xiong, Y.; Su, W.; He, G. A, *Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles*, Catalysts, 2021, 11, 393

-
- ¹⁴ Aasadnia, M.; Mehrpooya, M.; Ghorbani, B., *A novel integrated structure for hydrogen purification using the cryogenic method*, J. Clean. Prod. 2021, 278, 123872
- ¹⁵ S. Sircar, T.C. Golden, *Pressure swing adsorption technology for hydrogen production*, K. Liu, C. Song, V. Subramani (Eds.), Hydrogen and syngas production and purification technologies, John Wiley & Sons, Inc. (2010), pp. 414-450
- ¹⁶ Shivaji Sircar, *Pressure Swing Adsorption*, Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1389-1392
- ¹⁷ Niloufar Fouladi, Mohammad Amin Makarem, Mohammad Amin Sedghamiz, and Hamid Reza Rahimpour, *CO₂ adsorption by swing technologies and challenges on industrialization*, Chapter 11, Advances in Carbon Capture, 2020
- ¹⁸ C.A. Grande, *Advances in pressure swing adsorption for gas separation*, ISRN Chem. Eng. 2012 (2012)
- ¹⁹ Mauro Luberti, Hyungwoong Ahn, *Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification*, International journal of hydrogen energy, 47 (2022) 10911-10933
- ²⁰ Shigaki, N.; Mogi, Y.; Haraoka, T.; Sumi, I., *Reduction of Electric Power Consumption in CO₂-PSA with Zeolite 13X Adsorbent*, Energies, 2018, 11, 900
- ²¹ José A. Delgado, V. I. Á gueda, M. A. Uguina, J. L. Sotelo, P. Brea and Carlos A. Grande, *Adsorption and Diffusion of H₂, CO, CH₄, and CO₂ in BPL Activated Carbon and 13X Zeolite: Evaluation of Performance in Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification by Simulation*, Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 15414–15426
- ²² Ana M. Ribeiro, Carlos A. Grande, Filipe V.S. Lopes, José M. Loureiro, Alírio E. Rodrigues, *A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification*, Chemical Engineering Science 63 (2008) 5258-5273
- ²³ N.A. Al-Mufachi, N.V. Rees, R. Steinberger-Wilkens, *Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, 47 (2015), pp. 540-551
- ²⁴ Ahmad Naquash, Muhammad Abdul Qyyum, Yus Donald Chaniago, Amjad Riaz, Noman Raza Sial, Muhammad Islam, Seongwoong Min, Hankwon Lim, Moonyong Lee, *Membrane-and-Cryogenic-Assisted Hydrogen Separation and Purification Process*, Energy Proceedings, Vol. 24, 2021

-
- ²⁵ D. Edlund, *Hydrogen membrane technologies and application in fuel processing*, K. Liu, C. Song, V. Subramani (Eds.), Hydrogen and syngas production and purification technologies, John Wiley & Sons, Inc. (2010), pp. 357-384
- ²⁶ S. Peramanu, B.G. Cox, B.B. Pruden; *Int J Hydrogen Energy*, 24 (1999), pp. 405-424
- ²⁷ Hao Song, Guang Yang, Peixuan Xue, Yuchen Li, Jun Zou, Shurong Wang, Haiping Yang, Hanping Chen, *Recent development of biomass gasification for H₂ rich gas production*, *Applications in Energy and Combustion Science* 10 (2022) 100059
- ²⁸ Kirti Mishra, Samarjeet Singh Siwal, Adesh Kumar Saini, Vijay Kumar Thakur, *Recent update on gasification and pyrolysis processes of lignocellulosic and algal biomass for hydrogen production*, *Fuel* 332 (2023) 126169
- ²⁹ EC. Directive 2001/77/ec of the European Parliament and of the Council, 2001; The directive of 27 September 2001 on the promotion of electricity produced from renewable energy sources in the internal electricity market
- ³⁰ Marcin Siedlecki, Wiebren de Jong, Adrian H.M. Verkooijen, *Fluidized Bed Gasification as a Mature And Reliable Technology for the Production of Bio-Syngas and Applied in the Production of Liquid Transportation Fuels—A Review*, *Energies* 2011, 4, 389-434
- ³¹ Pavlos Nikolaidis, Andreas Poullikkas, *A comparative overview of hydrogen production processes*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67 (2017) 597–611
- ³² A. Orsini, *Sistema di campionamento e analisi tar*, Report RdS/2010/11, ENEA
- ³³ Norazlianie Sazali, Mohamad Azuwa Mohamed, Wan Norharyati Wan Salleh, *Membranes for hydrogen separation: a significant review*, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, (2020) 107:1859–1881
- ³⁴ Lu Shao, Bee Ting Low, Tai-Shung Chung, Alan R. Greenberg, *Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future*, *Journal of Membrane Science* 327 (2009) 18–31
- ³⁵ Fausto Gallucci, Ekain Fernandez, Pablo Corengia, Martin van Sint Annaland, *Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production*, *Chemical Engineering Science* 92 (2013) 40–66

-
- ³⁶ Nishel Saini, Kamendra Awasthi, *Insights into the progress of polymeric nano-composite membranes for hydrogen separation and purification in the direction of sustainable energy resources*, Separation and Purification Technology, 282 (2022) 120029
- ³⁷ Lu Shao, Bee Ting Low, Tai-Shung Chung, Alan R. Greenberg, *Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future*, Journal of Membrane Science 327 (2009) 18–31
- ³⁸ J. Franz, V. Scherer, *An evaluation of CO₂ and H₂ selective polymeric membranes for CO₂ separation in IGCC processes*, Journal of Membrane Science 359 (2010) 173–183
- ³⁹ Lloyd M. Robeson, *The upper bound revisited*, Journal of Membrane Science 320 (2008) 390–400
- ⁴⁰ Maria Yanez, Alfredo Ortiz, Daniel Gorri, Inmaculada Ortiz, *Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams*, International journal of hydrogen energy, 46 (2021) 17507-17521
- ⁴¹ Marcel Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer-Science+Business Media, 1991
- ⁴² The MBR Book (Second Edition), Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment, 2011, Pages 55-207
- ⁴³ Anil K. Pabby, Syed S.H. Rizvi, Ana Maria Sastre, *Handbook of Membrane Separations*, Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications, II edition, 2015
- ⁴⁴ Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd edition., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 1996
- ⁴⁵ D. Roizard, E. Favre, *Trends in design and preparation of polymeric membranes for pervaporation*, January 2012, Research gate
- ⁴⁶ Ecker, P.; Pekovits, M.; Yorov, T.; Haddadi, B.; Lukitsch, B.; Elenkov, M.; Janeczek, C.; Jordan, C.; Gfoehler, M.; Harasek, M., *Microstructured Hollow Fiber Membranes: Potential Fiber Shapes for Extracorporeal Membrane Oxygenators*, Membranes, 2021, 11, 374

-
- ⁴⁷ Edson V. Perez, Chamaal Karunaweera, Inga H. Musselman, Kenneth J. Balkus, Jr. and John P. Ferraris, *Origins and Evolution of Inorganic-Based and MOF-Based Mixed-Matrix Membranes for Gas Separations*, Processes, 2016, 4, 32
- ⁴⁸ Tadashi Uragami, *Science and Technology of Separation Membranes*, Wiley, 2017, pp. 166-168
- ⁴⁹ Winston Ho and Kamalesh K. Sirkar, *Membrane handbook*, 1992
- ⁵⁰ Richard W. Baker, *Membrane Technology and Application*, 2nd Edition, John Wiley & Sons
- ⁵¹ Christie J. Geankoplis, *Transport Processes and Unit Operations*, 3rd Edition, 1993
- ⁵² Christie J. Geankoplis, A. Allen Hersel, Daniel H. Lepek, *Transport Processes and Separation Process Principles*, 5th Edition, 2018
- ⁵³ Richard W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 3rd edition, 2012
- ⁵⁴ Ehsan Soroodan Miandoab, Sandra E. Kentish, Colin A. Scholes, *Non-ideal modelling of polymeric hollow-fibre membrane systems: Precombustion CO₂ capture case study*, Journal of Membrane Science 595 (2020) 117470
- ⁵⁵ Yunhan Chu, Arne Lindbråthen, Linfeng Lei, Xuezhong He, Magne Hillestad, *Mathematical modeling and process parametric study of CO₂ removal from natural gas by hollow fiber membranes*, Chemical Engineering Research and Design 148 (2019) 45–55
- ⁵⁶ A. A. Kozlova, M. M. Trubyanov, A. A. Atlaskin, N. R. Yanbikov, and M. G. Shalygin, *Modeling Membrane Gas Separation in the Aspen Plus Environment*, Membranes and Membrane Technologies, 2019, Vol. 1, No. 1, pp. 1–5
- ⁵⁷ Jinsheng Xiao, Yuzhi Peng, Pierre Benard, Richard Chahine, *Thermal effects on breakthrough curves of pressure swing adsorption for hydrogen Purification*, International journal of hydrogen energy, 41, (2016), 8236-8245
- ⁵⁸ Jeong-Geun Jee, Min-Bae Kim, and Chang-Ha Lee, *Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary, and Five-Component Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 868-878

-
- ⁵⁹ Nannan Zhang, Jinsheng Xiao, Pierre Benard, Richard Chahine, *Single- and double-bed pressure swing adsorption processes for H₂/CO syngas separation*, International journal of hydrogen energy, 44, 2019, 26405-26418
- ⁶⁰ Mauro Luberti, Hyungwoong Ahn, *Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification*, International journal of hydrogen energy 47 (2022) 10911-10933
- ⁶¹ Laurence W. McKeen, Fluorinated Coatings and Finishes Handbook, 2006
- ⁶²Shenzhen Cong, Jixiao Wang, Zhi Wang, Xinlei Liu, *Polybenzimidazole (PBI) and benzimidazole-linked polymer (BILP) membranes*, Green Chemical Engineering, Volume 2, Issue 1, March 2021, Pages 44-56
- ⁶³ Abbasi Hooman, Antunes Marcelo, Velasco José, *Graphene nanoplatelets-reinforced polyetherimide foams prepared by water vapor-induced phase separation*, eXPRESS Polymer Letters, 2015, 9, 412-423
- ⁶⁴ <https://www.p84.com/en/polyimide-fibres-chemistry>
- ⁶⁵ Lee TH, Lee BK, Park JS, Park J, Kang JH, Yoo SY, Park I, Kim Y-H, Park HB, *Surface Modification of Matrimid[®] 5218 Polyimide Membrane with Fluorine-Containing Diamines for Efficient Gas Separation*, Membranes, 2022, 12(3):256
- ⁶⁶ N.H. Ismaila, W.N.W. Salleha, N. Sazalia, A.F. Ismai, *Development and characterization of disk supported carbon membrane prepared by one-step coating-carbonization cycle*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 57 (2018) 313–321
- ⁶⁷ Nozomu Tanihara, Shunsuke Nakanishi and Toshimune Yoshinaga, *Gas and Vapor Separation through Polyimide Membranes*, Journal of the Japan Petroleum Institute, 59, (6), 276-282 (2016)
- ⁶⁸ Johannes H. Bitter and Akbar Asadi Tashvigh, *Recent Advances in Polybenzimidazole Membranes for Hydrogen Purification*, Ind. Eng. Chem. Res. 2022, 61, 6125–6134
- ⁶⁹ Shuangping Xu, Hailiang Zhou, Hongge Jia, Jingyu Xu et al., *Preparation and High Performance of Cellulose Acetate Films by Grafting with Imidazole Ionic Liquid*, ACS Omega 2021, 6, 19, 12500–12506

-
- ⁷⁰ Jaime Guevara, Matthew L. Jones, Peter Mullner, Eric Jankowski, *Development of a Molecular Model for Understanding the Polymer-metal Interface in Solid State Pumps*, Journal of Computational Science Education, Volume 11, Issue 2
- ⁷¹ María Yanez, Alfredo Ortiz, Daniel Gorri, Inmaculada Ortiz, *Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams*, International journal of hydrogen energy, 46 (2021) 17507-17521
- ⁷² V. Teplyakov, *Polymeric membranes for hydrogen separation/purification*, New Perspectives on Hydrogen Production, Separation, and Utilization, 2020, Pages 281-304
- ⁷³ Escorihuela Roca, Sara & Tena, Alberto & Shishatskiy, Sergey & Escolástico, Sonia & Brinkmann, Torsten & Serra, Jose & Abetz, Volker, *Gas Separation Properties of Polyimide Thin Films on Ceramic Supports for High Temperature Applications*, Membranes, 8, 16, (2018)
- ⁷⁴ Nozomu Tanihara, Shunsuke Nakanishi and Toshimune Yoshinaga, *Gas and Vapor Separation through Polyimide Membranes*, Journal of the Japan Petroleum Institute, 59, (6), 276-282 (2016)
- ⁷⁵ Johannes H. Bitter and Akbar Asadi Tashvigh, *Recent Advances in Polybenzimidazole Membranes for Hydrogen Purification*, Ind. Eng. Chem. Res., 2022, 61, 6125–6134
- ⁷⁶ Subhankar Basu, Asim L. Khan, Angels Cano-Odena, Chunqing Liub and Ivo F. J. Vankelecom, *Membrane-based technologies for biogas separations*, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 750–768
- ⁷⁷ Gengyi Zhang, Thien N. Tran, Liang Huang, Erda Deng, Adrienne Blevins, Wenji Guo, Yifu Ding, Haiqing Lin, *Thin-film composite membranes based on hyperbranched poly(ethylene oxide) for CO₂/N₂ separation*, Journal of Membrane Science 644 (2022) 120184
- ⁷⁸ R. Checchetto, M. Scarpa, M.G. De Angelis, M. Minelli, *Mixed gas diffusion and permeation of ternary and quaternary CO₂/ CO/ N₂/ O₂ gas mixtures in Matrimid[®], polyetherimide and poly(lactic acid) membranes for CO₂/CO separation*, Journal of Membrane Science 659 (2022) 120768
- ⁷⁹ Balster, J., *Hollow Fiber Membrane Module*, Encyclopedia of Membranes, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016

⁸⁰ Shamoushaki, M.; Niknam, P.H.; Talluri, L.; Manfrida, G.; Fiaschi, D.; *Development of Cost Correlations for the Economic Assessment of Power Plant Equipment*, *Energies*, 2021, 14, 2665

⁸¹ HP Loh, Jennifer Lyons, and Charles W White, *Process equipment cost estimation final report*, National Energy Technology Laboratory (NETL), 2002

⁸² Haibo Zhai, *Advanced Membranes and Learning Scale Required for Cost-Effective Post-combustion Carbon Capture*, *iScience* 13, 440–451, March 29, 2019