



Operazioni a membrana per una strategia di *process intensification*

di Alessandra Criscuoli, Efrem Curcio, Enrico Drioli

La process intensification rappresenta una strategia efficace per l'ottimizzazione e lo sviluppo degli impianti di produzione. L'ingegneria dei processi a membrana potrebbe contribuire significativamente a realizzare i principi legati a tale strategia. Nel presente contributo viene presentato e discusso il ruolo che i reattori a membrana, i membrane contactor, i cristallizzatori a membrana e le operazioni integrate a membrana rivestono nell'ambito della teoria della process intensification.

Con il termine *process intensification* si intende una strategia di sviluppo di sistemi di produzione che presentino, rispetto a quelli già esistenti, minori rapporti "dimensioni/produzione", minori consumi energetici, minore produzione di inquinamento e maggiori efficienze [1]. L'obiettivo consiste nel lavorare con impianti chimici più compatti, più sicuri, più efficienti e più puliti. I problemi di impatto ambientale, la spinta al recupero dei materiali, l'aumento dei consumi energetici, la necessità di lavorare con sistemi integrati con ridotto numero di controlli e servomeccanismi, sono alla base della teoria della *process intensification*. Le operazioni a membrana, con le loro intrinseche proprietà, potrebbero contribuire al raggiungimento degli obiettivi di tale

strategia. Ad esempio, esse non richiedono generalmente cambiamenti di fase o additivi chimici, sono modulari e facili nello *scale-up* e nel controllo, non presentano parti mobili e sono sistemi altamente flessibili e facilmente integrabili con le operazioni convenzionali. Mediante sistemi a membrana è possibile accoppiare separazioni molecolari a reazioni chimiche in un'unica unità ed ottenere, così, nello stesso apparato una rimozione continua di prodotti e un'addizione controllata dei reagenti. Le operazioni a membrana trovano applicazioni nei processi di separazioni molecolari, chiarificazioni, frazionamenti, concentrazioni, produzioni chimiche, coprendo praticamente tutte le "operazioni unitarie" dell'ingegneria chimica. Le proprietà che presentano le rendono ottime candidate per il processo di razionalizzazione delle produzioni industriali. Nel prosieguo vengono analizzate le potenzialità dei reattori a membrana, dei *membrane contactor*, dei cristallizzatori a membrana e delle operazioni integrate a membrana rispetto ai sistemi tradizionalmente impiegati nell'industria chimica.

Reattori a membrana

Un reattore a membrana è un sistema in cui reazione e separazione possono essere condotte simultaneamente. Mediante reattori a membrana è possibile ottenere conversioni o selettività maggiori rispetto ai reattori tradizionali e si può raggiungere la stessa produttività dei sistemi convenzionali con minori consumi energetici [2-5]. Quando la membrana utilizzata è molto selettiva per il prodotto di interesse, è possibile recuperare il prodotto direttamente lato permeato senza necessità di ricorrere ad unità di separazione a valle. Ad oggi, non esistono ancora applicazioni dei reattori a membrana su larga scala a causa della fragilità delle membrane, della loro ridotta permeabilità e dei problemi di tenuta modulo-membrana che si riscontrano prevalentemente alle alte temperature e alle alte pressioni. Nel corso degli ultimi anni molto lavoro è stato dedicato alla produzione di membrane sempre più selettive e permeabili e altamente stabili alle alte temperature e pressioni ed al loro opportuno alloggiamento in moduli. I

Alessandra Criscuoli, Efrem Curcio, Enrico Drioli, Istituto di Ricerca su Membrane e Modellistica di Reattori Chimici (Irmec-Cnr) - Via Pietro Bucci Cubo, 17/C - 87030 Rende (CS). Enrico Drioli, Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali - Università degli studi della Calabria - Via Pietro Bucci Cubo, 17/C - 87030 Rende (CS).



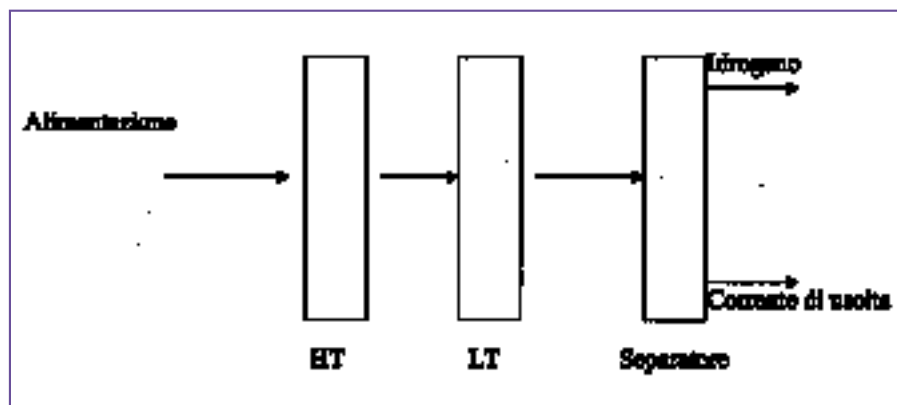


Figura 1 - Schema del sistema di reazione e separazione tradizionalmente usato per la reazione di shift del gas d'acqua

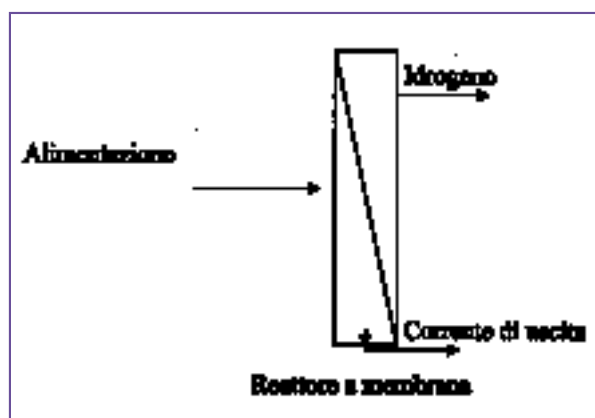


Figura 2 - Schema del reattore a membrana proposto per la reazione di shift del gas d'acqua

progressi raggiunti nella tecnologia di produzione dei reattori a membrana rendono tali apparati sempre più vicini al mondo industriale. Recentemente è stata effettuata un'analisi delle potenzialità di un reattore a membrana al palladio (attraverso cui solo l'idrogeno riesce a permeare) per la reazione di *shift* del gas d'acqua [6]. In particolare, sono state confrontate le caratteristiche dei tradizionali sistemi di reazione ed il reattore a membrana, a parità di idrogeno puro recu-

perato. Tradizionalmente, la reazione di *shift* viene ad essere condotta in due reattori in serie (HT, ad alta temperatura; LT, a bassa temperatura) e l'idrogeno prodotto viene ad essere recuperato mediante un'unità di separazione a valle dei reattori. Lo schema tradizionalmente impiegato e quello relativo al reattore a membrana utilizzato per il confronto sono, rispettivamente, riportati

nelle Figure 1 e 2.

La Tabella 1 mostra il confronto fra i due sistemi di reazione. Da essa si evince che il sistema a membrana presenta minori volumi di reazione e minori quantità di catalizzatore rispetto allo schema tradizionale (HT+LT) risultando, pertanto, più compatto a parità di produttività.

Sulla base di tali risultati è stata effettuata un'analisi economica volta a confrontare i costi dei due sistemi. Da tale analisi l'unità a membrana risulta

essere più cara rispetto ai reattori tradizionali. I più alti costi sono essenzialmente legati al prezzo del palladio. Gli autori hanno rilevato che riducendo lo spessore della membrana di palladio a valori di 20 μ , il reattore a membrana diventa economicamente conveniente. La tecnologia di preparazione dei materiali gioca, dunque, un ruolo fonda-

mentale per l'introduzione dei reattori a membrana in ambito industriale. Va comunque sottolineato che quando si passerà da una produzione di reattori-prototipi ad una di larga scala, si assisterà certamente ad una notevole diminuzione dei costi di produzione ed i reattori a membrana rappresenteranno sempre più una reale risposta alle esigenze di lavorare con sistemi compatti, sicuri, facili da gestire ed altamente efficienti.

Membrane contactor

I *membrane contactor* sono sistemi in cui vengono utilizzate membrane idrofobiche microporose per promuovere il trasferimento di materia tra fasi (estrazioni liquido-liquido, rimozione di gas da liquidi, assorbimento di gas in liquidi ecc.). In essi, l'interfaccia tra le fasi in corrispondenza della quale avviene lo scambio di materia si trova all'ingresso dei pori della membrana: essendo la membrana idrofobica, la fase acquosa non riesce, di fatto, a penetrare nei pori e si blocca al loro ingresso. La membrana non è selettiva ed il trasporto di materia avviene prevalentemente per diffusione; essa agisce da supporto inerte che facilita il trasporto diffusivo tra le fasi portandole in contatto senza fenomeni di dispersione. Le membrane possono essere preparate come fibre cave, in modo da fornire un'elevata area superficiale per unità di volume. In Figura 3 è riportato lo schema di un *membrane contactor* commercializzato dalla Hoechst Celanese.

Rispetto ai sistemi convenzionali i *membrane contactor* presentano alcuni vantaggi come la non-dispersione tra le fasi in contatto, la possibilità di variare indipendentemente le portate senza problemi di allagamento e maggiori rapporti area superficiale/volume. Non sono inoltre richieste separazioni delle fasi a valle del processo. La Compact Membrane Systems Inc., Wilmington, ha effettuato un'analisi economica per un *membrane contactor* di propria produzione ed un tradizionale diffusore di bolle quando impiegati per l'ossigenazione di una vasca di 114 m³ contenente pesci. Per l'operazione sono necessari 10 moduli con area di membrana di 72 m². L'efficienza di assorbimento dell'ossigeno è risultata del 30% per il diffusore tradizionale e del 90% per il siste-

Tabella 1 - Caratteristiche dei reattori

	HT	LT	Reattore a membrana
Volume (m3)	6,2	4,52	5,97
Altezza (m)	4	2,25	
Diametro esterno (m)	1,2	1,2	
Catalizzatore (kg)	4.500	1.000	4.885
Area di membrana (m2)			1.193
N. tubi di membrana			5.131
Diam. Interno tubi a mem. (m)			0,02
Lunghezza tubi a mem. (m)			3,7
Spessore palladio (micron)			75





ma a membrana; ciò ha comportato un minore consumo di ossigeno nel secondo caso e, quindi, una riduzione dei costi di circa 15 mila dollari rispetto al caso tradizionale.

Molti sistemi di contatto tra fasi presentano degli intervalli di portate gas-liquido in cui operano con maggiore efficienza. I *membrane contactor* riescono ad operare efficientemente in intervalli molto più ampi, risultando più flessibili e preferibili in molte operazioni. La Tabella 2 riporta alcune delle caratteristiche principali dei diversi sistemi di contatto tra fasi (Compact Membrane Systems Inc. - Wilmington).

Da tale Tabella si evince come i *membrane contactor* risultino più interessanti, rispetto ai sistemi tradizionali, in termini di compattezza, efficienza dello scambio e flessibilità di operazione.

La Tabella 3 riporta un confronto tra i *membrane contactor* ed i sistemi tradizionalmente impiegati in industria per l'ottenimento di aria arricchita in azoto (NEA) usata per l'abbattimento delle emissioni degli NO_x provenienti da motori diesel.

Per ogni voce considerata nella Tabella, i *membrane contactor* risultano essere più convenienti rispetto ai sistemi impiegati in industria.

Un'ulteriore interessante applicazione dei *membrane contactor* consiste nella realizzazione di nuovi sistemi di cristallizzazione, in studio presso l'Irmerc.

La cristallizzazione risulta spesso il metodo più semplice e più conveniente (in considerazione del ridotto fabbisogno energetico rispetto ad altri processi di separazione convenzionali) attraverso cui ottenere un prodotto ad elevato grado di purezza partendo da una miscela relativamente impura. La diversità delle soluzioni tecnologiche adottate costituisce la premessa per la differenziazione delle apparecchiature industriali in cui tale operazione unitaria viene effettuata. Il requisito basilare di ogni cristallizzatore è quello di dar luogo ad una soluzione sovrassatura nella quale possa avvenire l'aggregazione ordinata delle molecole di soluto e la creazione del reticolo cristallino. L'obiettivo può essere perseguito secondo due diverse modalità operative, sovente agenti simultaneamente: per raffreddamento della soluzione o per evaporazione del solvente.

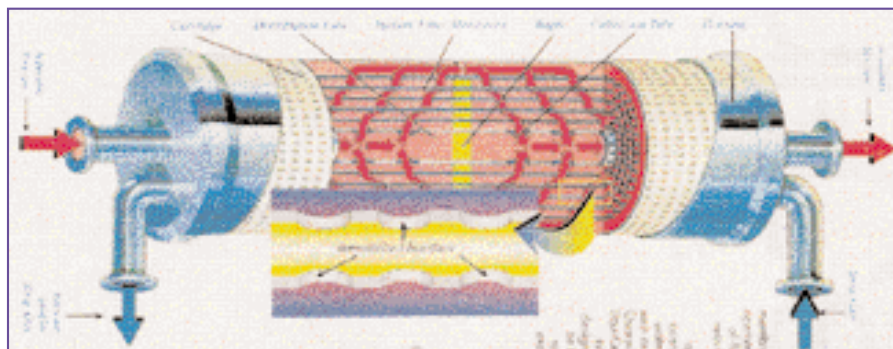


Figura 3 - Schema di un *membrane contactor* (Hoechst Celanese)

Tabella 2 - Principali caratteristiche dei diversi sistemi di contatto tra fasi

Sistema di contatto	Area sup./Volume (cm^2/cm^3)	Coeff. trasf. di materia (1/s)	Portata Gas/ Liquido
Diffusore a bolla	3,3	0,003	60%-98%
Colonna impaccata	3,6	0,01	2%-25%
Membrane contactor	10,4	0,1	1%-99%

Tabella 3 - Confronto tra i *membrane contactor* ed i sistemi industriali (Ind.) per il processo NEA

% di arricchimento in N_2	Area sup (ft ²) Ind./Contactor	Volume (ft ³) Ind./Contactor	Energia (kWh/1000 scf) Ind./Contactor
82,2	12,7	2,2	5,0
84,3	11,5	2,0	2,7
93	6,7	1,40	1,36
95	6,1	1,27	1,02

La strategia che prevede l'impiego della Distillazione a Membrana in Contatto Diretto (DCMD) nella concentrazione delle soluzioni cristallizzanti mediante allontanamento del solvente a bassa temperatura rappresenta un'estensione della tecnologia a membrane a questo settore di notevole interesse industriale.

Secondo i principi generali di funzionamento della DCMD, una membrana microporosa idrofoba, interposta tra due sottosistemi tra i quali vige un gradiente termico, è in grado di promuovere un trasferimento selettivo di materia in fase vapore che coinvolge solo le molecole di solvente e non quelle di soluto che presentano bassa volatilità.

Un cristallizzatore a membrana è caratterizzato da due correnti riciccolanti: quella calda del retentato, soggetta a progressiva concentrazione e sulla quale si innesta la linea di alimentazione, e quella fredda del distillato ove si raccoglie il solvente che attraversa la membrana. Entrambe le linee convergono, in controcorrente, al

modulo a membrana ove la concentrazione della soluzione si accresce per evaporazione del solvente. Evitare che sulla membrana si creino le condizioni per la cristallizzazione del soluto è di cruciale importanza al fine di scongiurare l'intasamento dei pori da parte di solidi e il conseguente arresto del flusso transmembrana di materia. A tal proposito, un riscaldamento controllato dell'alimentazione prima del suo ingresso al modulo genera un profilo di temperatura assiale in corrispondenza del quale la soluzione riciccolante assume valori di concentrazioni inferiori al limite di saturazione. La cristallizzazione avviene nel serbatoio di raccolta del retentato; operante a pressione atmosferica e in condizioni di temperatura tali da indurre sovrassaturazione nella soluzione uscente dal modulo, esso è provvisto dell'uscita per il prodotto (Figura 4).

I cristallizzatori a membrana così concepiti consentono di scindere le due fasi di concentrazione della soluzione e di cristallizzazione che, per-



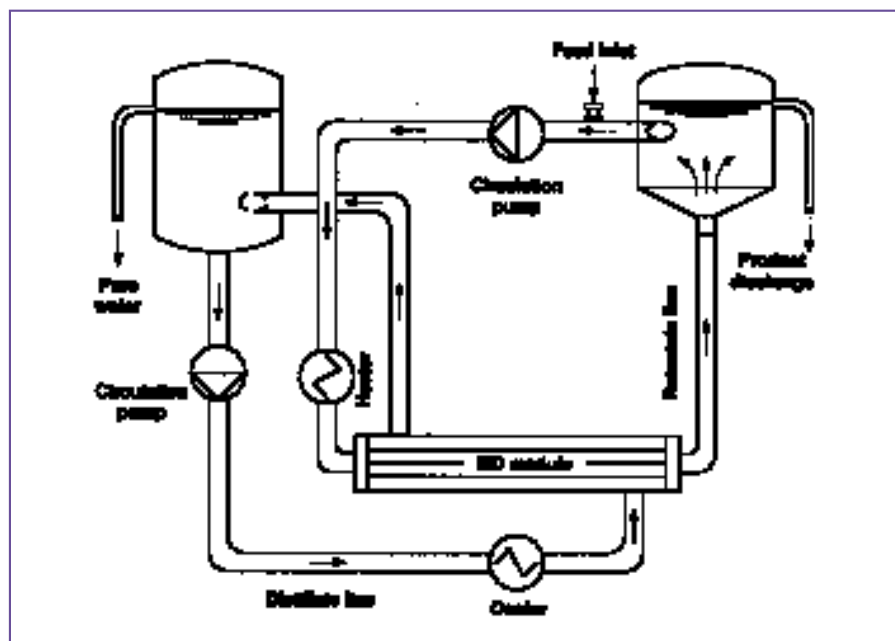


Figura 4 - Schema di un cristallizzatore a membrana

tanto, può avvenire a qualsiasi temperatura. Al contrario, nelle apparecchiature convenzionali, l'evaporazione del solvente che fa seguito al riscaldamento della soluzione in un'apparecchiatura di scambio termico avviene contemporaneamente alla fase di cristallizzazione all'interno dell'apposito serbatoio.

Inoltre, è atteso che il flusso laminare assiale della soluzione all'interno delle fibre del modulo a membrana, non inducendo particolari stress di natura termica o meccanica nello stadio successivo di cristallizzazione, favorisca la formazione di aggregati solidi dalle proprietà più uniformi in termini di distribuzione granulometrica innalzando il livello qualitativo globale del prodotto.

La valutazione della distribuzione delle dimensioni del prodotto finale ottenuto, se effettuata mediante funzioni cumulative, viene generalmente caratterizzata mediante un coefficiente, detto di variazione (CV), e definito come segue:

$$CV = 100 \frac{PD_{84\%} - PD_{16\%}}{2PD_{50\%}}$$

essendo PD la dimensione particellare in corrispondenza della percentuale indicata. Per scopi industriali è ritenuto soddisfacente un valore attorno al 50% allorché si utilizzino cristallizzatori convenzionali operanti senza

dispositivi di classificazione del prodotto.

La Tabella 4 riporta alcuni valori del coefficiente di variazione a differenti tempi di ritenzione del magma nel cristallizzatore a membrana. Da essa si evince come il cristallizzatore a membrana fornisca una distribuzione delle

Tabella 4 - Valori del coefficiente di variazione a differenti tempi di ritenzione del magma nel cristallizzatore a membrana

$t(h)$	CV (%)
0,5	56,1
1,0	49,6
1,5	41,5

dimensioni del prodotto finale ottenuto paragonabile a quella ottenuta industrialmente [7].

Tra i connotati concettuali della *process intensification* è previsto il miglioramento delle prestazioni di un processo in termini di riduzione del rapporto volume apparecchiatura su produttività.

È opportuno evidenziare come l'area specifica che si raggiunge con fibre aventi diametro medio di 10^{-3} mm sia circa 10^4 m²/m³, almeno un ordine di grandezza superiore a quella degli scambiatori tradizionali; a pari produttività, i moduli a membrana richiedono volumi da 3 a 5 volte inferiori ri-

spetto a quelli esibiti dagli scambiatori di calore a fascio tubiero presenti nei cristallizzatori convenzionali.

Integrazione delle operazioni a membrana

La possibilità di ridisegnare intere linee di produzione industriale mediante l'integrazione di diverse operazioni a membrana diventa sempre più interessante grazie agli effetti sinergici che possono essere raggiunti, alla semplicità delle unità da integrare e all'avanzato grado di automazione e controllo in aree remote che può essere realizzato.

La razionalizzazione delle produzioni industriali mediante tale approccio consente di ridurre l'impatto ambientale, i consumi energetici e di raggiungere migliori qualità del prodotto finale. Le potenzialità di tale strategia sono state verificate per il processo di dissalazione delle acque marine [8]. In particolare, sono stati analizzati differenti schemi in cui sono state accoppiate varie unità a membrana. Attualmente, più di 6 Mm³ di acqua vengono dissalate ogni giorno mediante osmosi inversa. La ragione di tale successo risiede nei minori consumi energetici legati al processo rispetto ai processi termici convenzionalmente utilizzati (4,85 kWh/m³ di acqua dissalata contro 26,4 kWh/m³ di acqua dissalata). Integrando opportunamente altre unità a membrana, le potenzialità dell'osmosi inversa possono essere ulteriormente aumentate. Gli schemi analizzati dagli autori sono stati quelli riportati nelle Figure 5-8.

La presenza dell'unità di nanofiltrazione serve ad effettuare un pretrattamento dell'acqua da concentrare via osmosi inversa riducendo il contenuto in ioni bivalenti (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ ecc.) e, dunque, a migliorare la qualità dell'acqua finale prodotta ed a ridurre

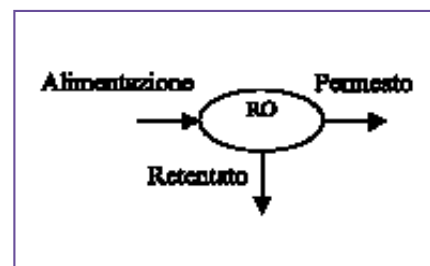


Figura 5 - FS1: sola unità di osmosi inversa

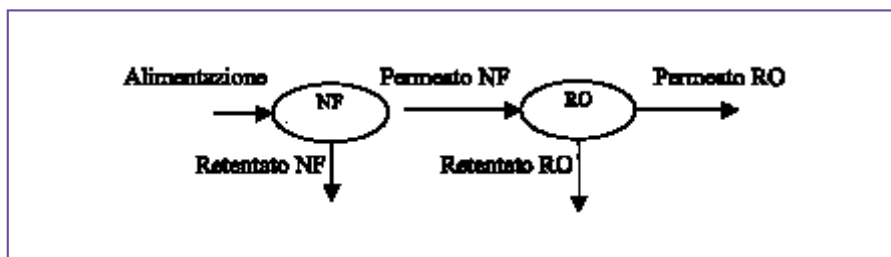


Figura 6 - FS2: unità di nanofiltrazione + unità di osmosi inversa operante sul permeato della nanofiltrazione

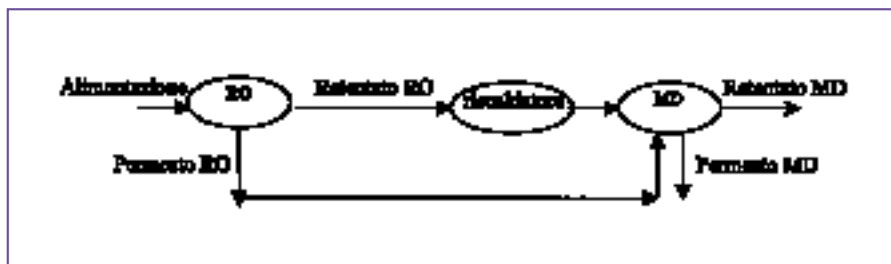


Figura 7 - FS3: unità di osmosi inversa + unità di distillazione a membrana operante sul concentrato (retentato) dell'osmosi inversa

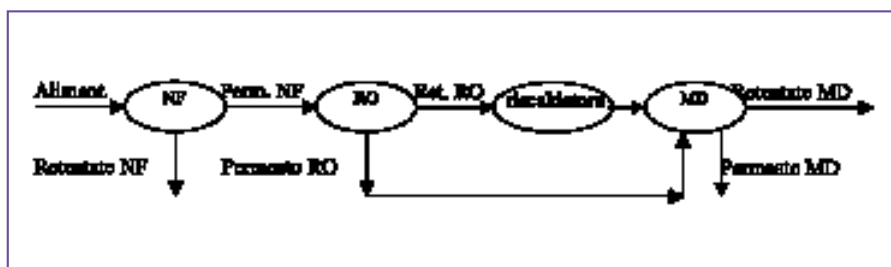


Figura 8 - FS4: unità di nanofiltrazione + unità di osmosi inversa operante sul permeato della nanofiltrazione + unità di distillazione a membrana operante sul concentrato (retentato) dell'osmosi inversa

Tabella 5 - Caratteristiche del prodotto finale per i diversi schemi analizzati

	FS1	FS2	FS3	FS4
Portata di concentrato (m ³ /h)	628	572	144	212
Concentrazione del concentrato (g/L)	64,97	71,4	283,2	192,6
Portata di acqua dissalata (m ³ /h)	420	476	904	836
Concentrazione dell'acqua dissalata (g/L)	0,375	0,2604	0,1714	0,1483

Tabella 6 - Energia richiesta per m³ di acqua dissalata prodotta per i quattro schemi (kWh/m³)

FS1	FS2	FS3	FS4
4,85	4,53	15	13
		2,25 ^a	2,58 ^a

^a Se l'energia termica è già disponibile nell'impianto

lo sporcamento dell'unità di osmosi, con conseguente riduzione dei costi di manutenzione e di sostituzione. L'unità di distillazione a membrana consente di concentrare ulteriormente il concentrato dell'osmosi inversa, riducendone, così, la quantità ed au-

mentando la quantità e la qualità dell'acqua prodotta. Le Tabelle 5 e 6 riportano i risultati dell'analisi effettuata per i differenti schemi. Da esse risulta che nel caso in cui l'energia termica richiesta dall'unità di distillazione a membrana sia già disponibile nel

sistema di produzione, gli schemi FS3 e FS4 diventano interessanti sia in termini di consumi energetici che di qualità di produzione. Gli schemi proposti sono in genere accoppiati a sistemi di pretrattamento delle acque basati su microfiltrazione a flusso tangenziale o su ultrafiltrazione.

Conclusioni

L'industria chimica tradizionale utilizza tecnologie ben consolidate quali assorbimento, adsorbimento, distillazione, estrazione ecc. Tali tecnologie presentano diversi limiti: mancanza di flessibilità e di modularità, difficoltà nel controllo, alti consumi energetici, elevate dimensioni che ne rendono difficile l'uso *off-shore*. Alla luce della richiesta sempre più impellente di minori consumi energetici, riduzione dei carichi inquinanti e maggiori efficienze di produzione che si rivolge all'industria chimica ed in generale a tutti i sistemi industriali, si rende necessaria l'introduzione di tecnologie alternative a quelle finora adoperate. Le operazioni a membrana non presentano i limiti delle operazioni convenzionali e risultano essere più compatte, più efficienti e meno inquinanti. Miglioramenti nelle tecnologie di produzione dei materiali le renderanno sempre più competitive. Esse saranno in grado, perciò, di rispondere alla richiesta di razionalizzazione delle attività produttive che diventa uno degli obiettivi principali da raggiungere nel corso dei prossimi anni.

Bibliografia

- [1] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Prog.*, January 2000, 22.
- [2] G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, **36** (2), 305.
- [3] A. Santos, J. Coronas et al., *Catal. Lett.*, 1995, **30**, 189.
- [4] J.K. Ali, A. Baiker, *Appl. Catal.*, 1996, **140**, 99.
- [5] A. Criscuoli, A. Basile, E. Drioli, *Catal. Today*, 2000, **56**, 53.
- [6] A. Criscuoli, A. Basile et al., *Journal of Membrane Science*, 2001, **181**, 21.
- [7] E. Curcio, A. Criscuoli, E. Drioli, "Membrane crystallisers: a preliminary study", Proc. of the Euromembrane 2000, 24-27 September, 2000, Hills of Jerusalem.
- [8] A. Criscuoli, E. Drioli, *Desalination*, 1999, **124**, 243.

