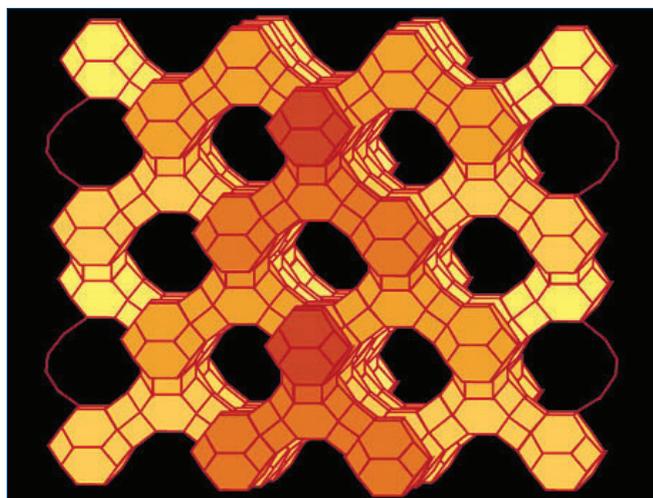




PASQUALE F. ZITO^{a,b}, ADELE BRUNETTI^a,
ALESSIO CARAVELLA^b, ENRICO DRIOLI^{a,b}, GIUSEPPE BARBIERI^a
^aCNR - ISTITUTO PER LA TECNOLOGIA DELLE MEMBRANE
RENDE (CS)
^bDIPARTIMENTO DI INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO E INGEGNERIA CHIMICA
UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA
GIUSEPPE.BARBIERI@CNR.IT; G.BARBIERI@ITM.CNR.IT

SEPARAZIONE DI MISCELE DI H₂ E CO₂ CON MEMBRANE ZEOLITICHE

Le zeoliti sono alluminosilicati con struttura cristallina e microporosa. L'elevata stabilità termica e chimica, consente di utilizzarle in diverse applicazioni tra cui l'adsorbimento, la catalisi e la separazione di liquidi e gas. La comprensione delle loro potenzialità nel trattamento di correnti gassose risulta di fondamentale rilevanza non solo scientifica ma, anche, tecnologica, per cui abbiamo focalizzato questo lavoro sull'analisi del comportamento di tre diverse zeoliti (FAU, DDR e MFI) nella separazione di miscele H₂-CO₂ in ampi intervalli di temperatura e composizione, al fine di dare una prima indicazione su quali zeoliti siano le più indicate per questa separazione e quali siano le condizioni operative che garantiscano le migliori prestazioni.



Schema della struttura di una zeolite di tipo FAU [1]

L'idrogeno è un elemento centrale nell'attuale dibattito sulla ricerca di fonti energetiche alternative a quelle fossili e non inquinanti, essendo l'elemento più abbondante dell'universo. Rappresenta il "vettore energetico" per eccellenza e, come tale, negli ultimi anni, sta prendendo piede la possibilità di utilizzarlo come combustibile a zero impatto ambientale, in particolare nelle celle a combustibile, per convertire l'energia chimica in energia elettrica.

Questo cambio di rotta, dovuto alla crescita della domanda energetica accompagnata dalla riduzione di riserve di petrolio e dalle sempre più rilevanti problematiche ambientali, va nella direzione di una società basata sullo sviluppo sostenibile, che tiene conto della salvaguardia dell'ambiente soprattutto per le generazioni future.

L'idrogeno trova, inoltre, largo impiego nell'industria petrolifera e petrolchimica, nel trattamento delle correnti di petrolio, in particolare nei processi di desolforazione e idrocracking, ed in processi di alta rilevanza industriale, quali la sintesi del metanolo e dell'ammoniaca.

Attualmente, l'idrolisi che consente di produrre l'idrogeno dall'acqua presenta ancora delle criticità che ne limitano l'utilizzo su larga scala, per cui, ad oggi, l'idrogeno è per il 96% prodotto da idrocarburi leggeri attraverso processi di reforming, ossidazioni parziali o deidrogenazioni. Tuttavia, in tali processi l'altro prodotto è, spesso, la CO₂.

Ben noti sono gli effetti della CO₂ sull'ambiente, essendo la principale causa del riscaldamento terrestre; perciò, il suo abbattimento da correnti di gas leggeri è fondamentale nella politica di riduzione delle emissioni di gas serra. Inoltre, l'anidride

carbonica è un componente indesiderato di diverse correnti gassose, come il biogas (miscela CO_2 - CH_4) o i gas di sintesi (miscele di H_2 , CO e CO_2). Perciò, la rimozione di CO_2 risulta particolarmente importante per avere correnti gassose di grande valore dal punto di vista industriale.

Le separazioni H_2/CO_2 vengono, tradizionalmente, effettuate attraverso tecniche di assorbimento fisico e chimico. Le membrane sono una valida alternativa nell'ottica dello sviluppo di processi a maggiore sostenibilità e minore consumo energetico. Tra di esse, le membrane zeolitiche risultano particolarmente adatte alla separazione H_2/CO_2 , come dimostrano diversi studi di letteratura. Inoltre, oggi le membrane zeolitiche vengono studiate e prodotte anche a livello industriale particolarmente in Giappone ed in Cina.

Le zeoliti hanno proprietà uniche che le hanno rese di interesse per un gran numero di applicazioni industriali che ricadono nelle separazioni gassose e nella catalisi. In particolare, i siti acidi dovuti alla presenza di alluminio, l'alta superficie specifica e le dimensioni dei pori ben definite, hanno reso le zeoliti materiali di largo utilizzo in separazioni (PSA) e conversioni selettive. La natura cristallina delle zeoliti e la loro struttura tridimensionale regolare rendono interessante il loro utilizzo anche come membrane per separazioni gassose, su scala molecolare, separazione che dipende dal diametro molecolare del gas e dall'interazione gas-zeolite (adsorbimento).

Le tre zeoliti considerate (DD3R, Silicalite-1 e NaY) hanno diverso diametro dei pori e rapporto Si/Al (Tab. 1). La DD3R appartiene al gruppo delle zeoliti a piccoli pori (anelli a 8 tetraedri), la silicalite-1 al gruppo dei materiali a pori medi (anelli a 10 tetraedri) e la FAU NaY è una zeolite a pori larghi (anelli a 12 tetraedri). Altra proprietà significativa delle tre zeoliti considerate è il rapporto Si/Al che ne de-

	Diametro dei pori, nm	Rapporto Si/Al	Numero di tetraedri nell'anello
DD3R	0,4	>>1	8
MFI-silicalite 1	0,55	>>1	10
FAU (NaY)	0,4	1,5-3	12

Tab. 1 - Caratteristiche delle zeoliti utilizzate

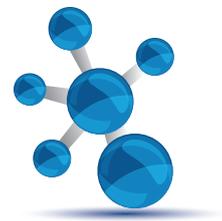
termina le proprietà di adsorbimento e, pertanto, nel presente lavoro, anche quelle di permeazione delle membrane costituite da strati sottili di dette zeoliti. Infatti, la diversa capacità di adsorbimento sarà, come vedremo nel prosieguo, una delle ragioni dell'alta selettività e permeanza delle membrane. Entrambe queste proprietà, diametro dei pori e adsorbimento di gas, saranno considerate nel presente lavoro ed i risultati discussi in termini di detti parametri.

Usualmente, le prestazioni delle membrane vengono caratterizzate da misure sperimentali di flussi e permeanze delle singole specie che permeano attraverso la membrana, per poi calcolare la selettività. La permeanza è definita come il rapporto tra il flusso della specie per la forza spingente e lo spessore di membrana. La selettività esprime il rapporto tra le permeanze di due diverse specie:

$$\text{Permeanza} = (\text{flusso})/(\text{forza spingente} \times \text{spessore})$$

$$\text{Selettività}_{i,j} = \text{permeanza}_i/\text{permeanza}_j$$

Kusakabe *et al.* [2] hanno misurato una selettività CO_2/H_2 di 28 a 35 °C in una membrana di FAU-NaY, prendendo in considerazione una miscela equimolare. Membrane di SAPO-34 sono state analizzate a più bassa temperatura, fornendo una selettività verso l'anidride carbonica di 140 a -20 °C [3]. Bakker *et al.* [4] hanno analizzato il comportamento della silicalite-1 per una miscela equimolare; a 22 °C, la selettività CO_2/H_2 è circa pari a 12. Aumentando la temperatura fino a 350 °C, si ottiene una selettività inversa H_2/CO_2 di circa 2,5. Korelskiy *et al.* [5] hanno sperimentato le prestazioni di membrane di tipo H-ZSM-5 ad alta pressione e bassa temperatura, ottenendo un crollo di selettività da 210 a 17, se la temperatura viene aumentata da -38 a 37 °C. Tutti questi studi dimostrano che le zeoliti offrono alti valori di selettività, soprattutto verso la CO_2 . Questo comportamento è dovuto alla loro elevata capacità di adsorbimento di anidride carbonica rispetto alle altre specie. Le molecole di CO_2 adsorbite bloccano così il passaggio delle restanti specie, favorendo in questo modo la separazione.



Il trasporto di materia attraverso membrane zeolitiche viene tradizionalmente attribuito alla diffusione superficiale. Il meccanismo di diffusione superficiale (*surface diffusion*) prevede che una specie venga adsorbita sulla superficie del poro per poi diffondere “saltando” da un sito attivo all’altro. Tuttavia, con l’aumentare della temperatura, la fase adsorbita tende a diminuire e poi scomparire;

perciò, altri meccanismi di trasporto intervengono nella permeazione gassosa. Se il diametro del poro è simile al diametro cinetico della specie permeante, il trasporto avviene attraverso la cosiddetta *gas translation diffusion*: la specie mantiene il suo carattere gassoso nel passare da un sito attivo all’altro. Per pori di grandi dimensioni, come quelli delle zeoliti FAU, questo meccanismo si riduce alla classica *diffusione di Knudsen*. In questo caso, il numero di urti tra le molecole che diffondono e le pareti del poro zeolitico è predominante rispetto al numero di urti tra le molecole stesse. Per descrivere la permeazione attraverso membrane zeolitiche abbiamo elaborato e validato un nuovo codice di calcolo che prevede la competizione tra diffusione superficiale e alla Knudsen [6]. Nello specifico, la presenza di una fase adsorbita ostruisce il passaggio delle altre molecole, generando un effetto chiamato di *blocking* delle specie adsorbite sulla permeazione delle restanti. Questo modello è stato applicato a due membrane zeolitiche di interesse industriale, silicalite e NaY [6, 7]. Per zeoliti a pori più piccoli, come la DD3R, la permeazione gassosa si può ricondurre alla sola diffusione superficiale [8] o, come riportato in una recente pubblicazione [9], alla contemporanea presenza di diffusione superficiale e *gas translation diffusion* in parallelo.

In questo lavoro, abbiamo simulato la permeazione gassosa attraverso membrane di DD3R, NaY e silicalite-1 [10], sintetizzate da diversi gruppi di ricerca [8, 11, 12], e confrontato i risultati in ter-

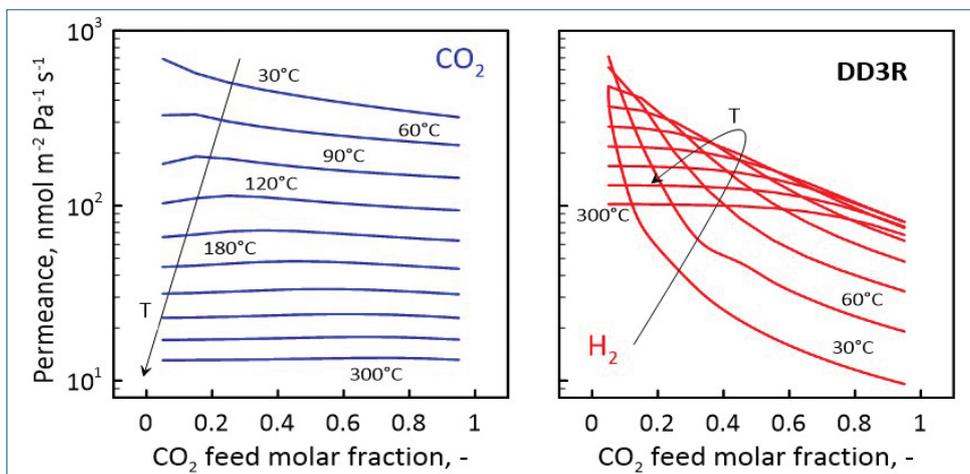


Fig. 1 - Permeanza di CO₂ e H₂ al variare della composizione di alimentazione a diverse temperature in membrane DD3R

mini di permeanza e selettività. La Fig. 1 mostra l’andamento della permeanza di CO₂ e H₂ al variare della composizione della miscela a diverse temperature per membrane DD3R aventi uno spessore di 1 μm. La permeanza della CO₂ è poco influenzata dalla composizione della miscela di alimentazione, mentre dipende fortemente dalla temperatura. Un aumento di temperatura provoca una netta riduzione della permeanza a causa della riduzione della quantità di CO₂ adsorbita. La permeanza dell’H₂, invece, è significativamente influenzata sia dalla composizione che dalla temperatura. Infatti, a basse temperature, un aumento della concentrazione di CO₂ nella corrente da separare induce una netta riduzione della permeanza di H₂, a causa della crescente ostruzione che la CO₂ adsorbita esercita sulla diffusione degli altri componenti. Tuttavia, ad alta temperatura la CO₂ non è più adsorbita; perciò, un aumento della concentrazione di alimentazione non influenza la permeanza dell’H₂ che mantiene un valore all’incirca costante. Di conseguenza, ad alte concentrazioni di CO₂ nella corrente di alimentazione corrispondono maggiori selettività (Fig. 2) quale risultato del maggiore adsorbimento della CO₂, che ostacola la permeazione della specie meno adsorbita (H₂). Tale effetto si smorza all’aumentare della temperatura. A temperatura ambiente, è stata stimata una selettività di circa 20 per una miscela equimolare. Tale valore sarebbe più alto qualora si operasse a temperature inferiori.

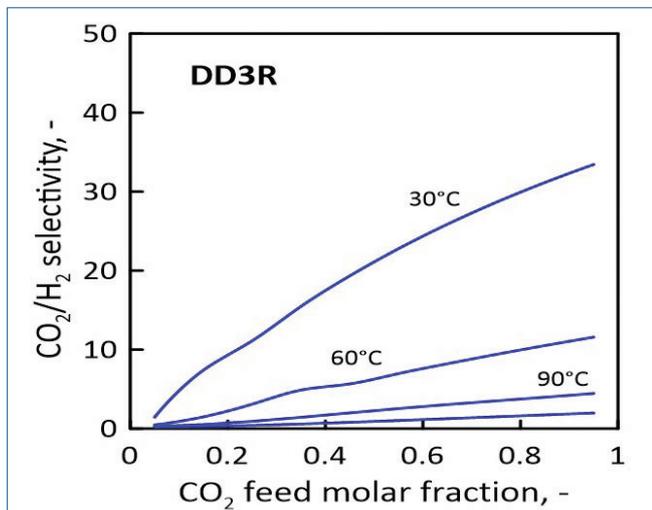


Fig. 2 - Selettività di CO₂/H₂ al variare della composizione di alimentazione a diverse temperature in DD3R

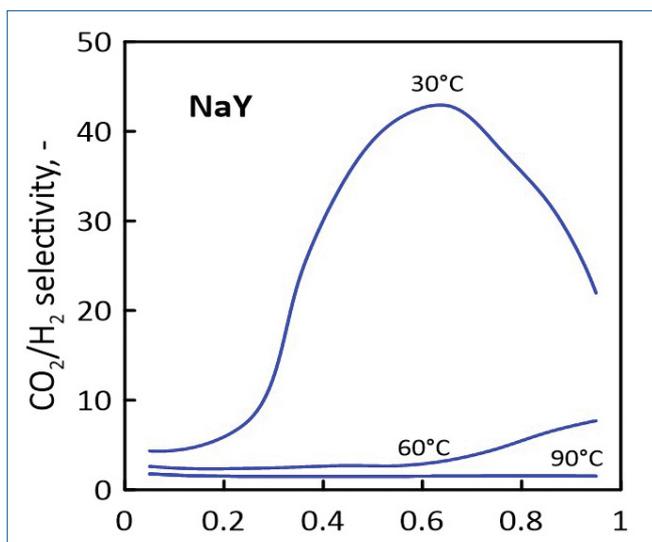


Fig. 3 - Selettività di CO₂/H₂ al variare della composizione di alimentazione a diverse temperature in NaY

Nel caso di membrane NaY, la dipendenza della selettività dalla composizione è molto diversa rispetto alla DD3R (Fig. 3). A 30 °C la selettività varia significativamente con la composizione di alimentazione; questa dipendenza tende a svanire col crescere della temperatura. Tuttavia, la curva di selettività a 30 °C presenta un massimo di circa 42 corrispondente ad una frazione molare di CO₂ di circa 0,6, contrariamente all'andamento monotono crescente visto per la DD3R. Questa particolare forma della curva si deve all'andamento della permeanza di H₂, che presenta un minimo, dovuto

alla diversa variazione di flusso e forza spingente con l'aumentare della composizione di CO₂. A 60 °C l'andamento della selettività è crescente partendo da un valore di circa 2,5 per miscele ricche di H₂ (frazione molare di CO₂<0,5), fino a circa 8 nel caso di miscele ricche di CO₂ (frazione molare di CO₂>0,9). Un'inversione di selettività si stima per temperature superiori a 150 °C.

La silicalite-1, infine, risulta essere la meno adatta a questo tipo di separazioni. In questo caso, abbiamo stimato una selettività di circa 2,5 a 30 °C. Infatti, pur avendo una capacità di adsorbire CO₂ simile alla DD3R, la silicalite-1 è caratterizzata da pori di dimensioni maggiori. Questo facilita la diffusione di H₂ e riduce l'effetto di ostruzione dovuto alla CO₂ adsorbita.

Confrontando le selettività delle due migliori membrane simulate (DD3R ed NaY) (Fig. 4), appare evidente come la FAU-NaY sia la più adatta per separazioni di CO₂ e H₂, raggiungendo selettività di circa 40 nel caso di miscela equimolare a temperatura ambiente. Al contrario, nelle stesse condizioni, la DD3R dà un valore di selettività che è circa la metà. La ragione di queste nette differenze è la maggiore capacità di adsorbimento di CO₂ della NaY. Dal confronto del carico a saturazione della CO₂ nelle due zeoliti, otteniamo infatti che la NaY è in grado di adsorbire una quantità di CO₂ di circa tre volte superiore a quella della DD3R. Questo si ripercuote in una maggiore capacità di ostruire il canale e ostacolare così il passag-

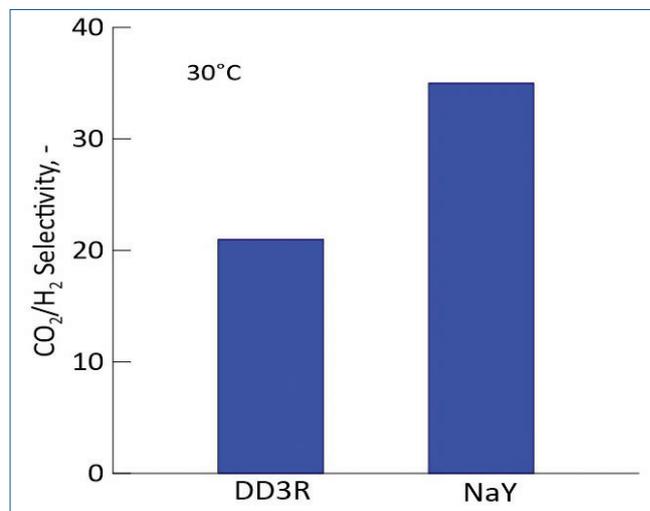
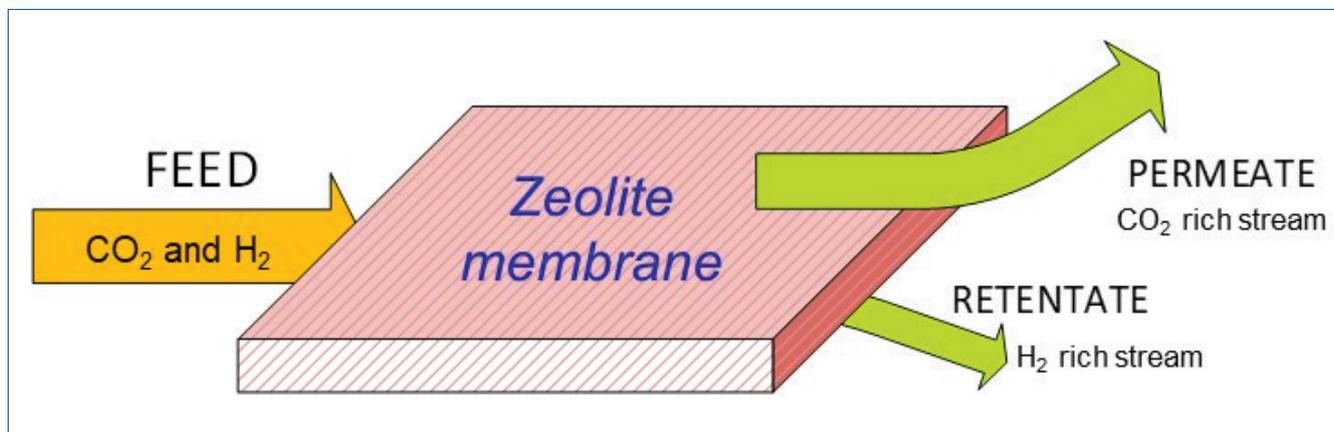


Fig. 4 - Selettività CO₂/H₂ per una miscela equimolare a 30 °C in NaY e DD3R



gio di H₂. Ad alta temperatura, le due zeoliti offrono prestazioni simili, risultando selettive nei confronti di H₂, con valori vicini a quelli di Knudsen (4,7).

L'analisi teorica del comportamento di tre diverse zeoliti (FAU, DDR e MFI) nella separazione di miscele H₂-CO₂ presentata in questo lavoro ha mostrato, chiaramente, che le membrane di tipo NaY, in virtù della spiccata capacità di adsorbimento della CO₂, offrono interessanti prestazioni, raggiungendo selettività di circa 40 a 30 °C, che aumentano a temperature inferiori.

D'altro canto, la DD3R offre valori di selettività più bassi, in quanto possiede una minore capacità di adsorbimento della CO₂. Tuttavia, una selettività CO₂/H₂ maggiore di 20 è stata ottenuta a temperatura ambiente, considerando una miscela equimolare. La silicalite-1 è la meno indicata per purificare correnti di H₂ da CO₂.

Sia la NaY che la DD3R risultano perciò adatte a rimuovere CO₂ da miscele con idrogeno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://europa.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU>
- [2] K. Kusakabe, T. Kuroda *et al.*, *AIChE J.*, 1999, **45**, 1220.
- [3] M. Hong, S. Li *et al.*, *J. Membr. Sci.*, 2008, **307**, 277.
- [4] W.J.W. Bakker, L.J.P. van den Broeke *et al.*, *AIChE J.*, 1997, **43**, 2203.
- [5] D. Korelskiy, P. Ye *et al.*, *J. Mater. Chem. A.*, 2015, **3**, 12500.

- [6] A. Caravella, P.F. Zito *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2016, **235**, 87.
- [7] P.F. Zito, A. Caravella *et al.*, *J. Membr. Sci.*, 2017, **523**, 456.
- [8] J. van den Bergh, A. Tihaya, F. Kapteijn, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, **132**, 137.
- [9] P.F. Zito, A. Caravella *et al.*, *J. Membr. Sci.*, 2018, **564**, 166.
- [10] P.F. Zito, A. Caravella *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, **57**, 11431.
- [11] Y. Hasegawa, K. Kusakabe, S. Morooka, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 4273.
- [12] C. Algieri, P. Bernardo *et al.*, *J. Membr. Sci.*, 2003, **222**, 181.

Separation of Mixtures of H₂ and CO₂ with Zeolitic Membranes

Zeolites are aluminosilicates with crystalline microporous structure. Their high thermal and chemical stability allows them to be used in various applications such as adsorption, catalysis, liquid and gas separation. The understanding of their potentialities in treatment of gaseous streams is of fundamental scientific and technological interest. Therefore, we focalized this paper on the analysis of the behavior of three different zeolites (FAU, DDR and MFI) in H₂-CO₂ separation, in a wide range of temperature and composition. Specifically, we want to provide a first indication on which zeolite is more suitable for a targeted separation and the best operating conditions to have high performance.