

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, MINERARIA E DELLE TECNOLOGIE
AMBIENTALI

Corso di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica, dell'Ambiente e della Sicurezza

CICLO XXI
SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE ING-IND/24

Caratterizzazione di membrane metalliche e ionomeriche per applicazioni energetiche

Candidato:
Jacopo Catalano

Relatore:
Ch.mo Prof. Ing. Giulio Cesare Sarti

Correlatori:
Dott. Ing. Maria Grazia De Angelis
Dott. Ing. Marco Giacinti Baschetti

Coordinatore del corso di dottorato:
Ch.mo Prof. Ing. Giulio Cesare Sarti

Esame finale anno 2009

ad Antonietta e Cesare

Indice

Introduzione	xvii
I Membrane al palladio-argento	1
1 Introduzione	3
1.1 Tecnologia dell'idrogeno	5
1.1.1 Applicazioni industriali dell'idrogeno	5
1.1.2 Idrogeno come vettore energetico	6
1.1.3 Tecnologie di produzione di idrogeno	10
1.2 Membrane al Palladio	15
1.2.1 Supporti porosi	17
1.2.2 Physical Vapour Deposition	18
1.2.3 Chemical Vapour Deposition	22
1.2.4 Electrodeposition	22
1.2.5 Electroless Deposition	23
2 Trasporto di idrogeno in Pd	25
2.1 Assorbimento di idrogeno in leghe Pd-Ag	28
2.1.1 Il sistema binario Pd-H	30
2.1.2 Il sistema Ternario Pd-Ag-H	35
2.2 Permeazione di idrogeno in leghe Pd-Ag	36
2.3 Trasporto di materia nella fase gas esterna	38
3 Sintesi di membrane tramite Electroless Deposition	43
3.1 Materiali e Metodi	44
3.2 Risultati e discussione	51
3.3 Conclusioni	55
4 Prove di assorbimento	57
4.1 Metodi	57

Indice

4.2	Risultati e discussione	61
4.2.1	Film F1	61
4.2.2	Film F2	69
4.2.3	Palladio puro	70
4.3	Conclusioni	79
5	Prove di permeazione	81
5.1	Metodi	81
5.1.1	Sistemi di sicurezza	82
5.1.2	Impianto di permeazione	83
5.1.3	Protocollo di Prova	91
5.2	Materiali	94
5.3	Risultati	96
5.3.1	Membrane ME-XX	96
5.3.2	Membrane BO-CER-XX	102
5.3.3	Membrana NGK-CER-01	110
5.4	Discussione	116
5.4.1	Permeanza e selettività	116
5.4.2	Resistenza in fase gas	119
5.5	Conclusioni	132
6	Conclusioni	135
	Bibliografia	136
II	Membrane ionomeriche	145
7	Introduzione	147
7.1	Fuel Cell	148
7.1.1	FC a scambio protonico	151
8	Materiali	153
9	Assorbimento di acqua in ionomeri	159
9.1	Metodi	159
9.2	Risultati e discussione	161
9.3	Conclusioni	171
10	Prove di permeazione in ionomeri	173
10.1	Metodi	173
10.1.1	Permeazione di gas anidri	174

10.1.2	Permeazione di vapore d'acqua puro	174
10.1.3	Permeazione di gas umidi	176
10.2	Risultati e discussione	180
10.2.1	Permeazione di gas anidri	180
10.2.2	Permeazione di vapore di acqua	185
10.2.3	Permeazione di gas ad umidità controllata	190
10.3	Conclusioni	200
11	Conclusioni	203
	Bibliografia	205
	Conclusioni	211
	Lavori presentati	215

Indice

Elenco delle figure

1.1	Confronto tra celle a combustibile e sistemi tradizionali (Fonte Enea).	8
1.2	Schema del processo di steam reforming: <i>a</i> rappresentano gli scambiatori utilizzati per il riscaldamento delle correnti, <i>b</i> uno scambiatore per il recupero termico, <i>c</i> l'unità di desolforazione, <i>d</i> identifica il reattore di reforming, <i>e</i> il reattore di shift del monossido ed infine con <i>f</i> l'unità PSA.	14
1.3	Schema di processo di reforming di metano con vapore con reattore a membrana (d).	15
1.4	Solubilità e coefficiente di diffusione per membrane al palladio puro e palladio argento al 20% in peso di argento.	16
1.5	Confronto della solubilità di idrogeno in puro palladio e leghe palladio argento al 20% ponderale di argento in lega.	17
1.6	Microfotografia SEM di un supporto ceramico utilizzato in questo lavoro.	19
1.7	Microfotografia SEM di un supporto metallico.	20
2.1	Schematizzazione dell'andamento della pressione parziale dell'idrogeno nella membrana e nella fase gassosa ($p_{H_2}^{perm}$ e $p_{H_2}^{ret}$ si riferiscono al seno della fase gassosa lato permeato e retentato mentre $p_{H_2}^{ret,IPd}$ e $p_{H_2}^{perm,IPd}$ riguardano la pressione parziale della fase gas sulla superficie del layer di palladio e su quella del supporto, rispettivamente, infine $p_{H_2}^{IPd,Isup}$ è la pressione parziale all'interfaccia tra il layer metallico ed il supporto).	26
2.2	Struttura cubica a facce centrate per il palladio (argento) con evidenziato il piano di massimo impacchettamento atomico [111].	27
2.3	Rappresentazione schematica dell'accumulo degli atomi di idrogeno all'interno delle zone difettive del reticolo cristallino (<i>d.</i> bordo di grano, <i>e.</i> spigolo e <i>f.</i> vacanza). Le altre posizioni sono una rappresentazione dell' <i>H</i> : <i>a)</i> assorbito convenzionalmente nella matrice metallica e <i>b)</i> e <i>c)</i> adsorbito sulla superficie. . .	28

Elenco delle figure

2.4	Potenziale chimico elettronico per il palladio puro e leghe palladio-argento(J.W.Simons and T. B. Flanagan, 1964). . . .	33
2.5	Contributi al potenziale chimico di eccesso (H.Brodowsky and E. Poeschel, 1965).	34
3.1	Protocollo di produzione delle membrane adottato in questo lavoro.	45
3.2	Impianto di deposizione in flusso utilizzato in questo lavoro. . .	49
3.3	Impianto batch utilizzato in questo lavoro.	50
3.4	Spessore adimensionalizzato rispetto allo strato di palladio e concentrazione di argento per le membrane BO-CER-04 e BO-CER-06.	53
4.1	Schematizzazione della bilancia rubotherm e del condizionamento dei gas in ingresso.	58
4.2	Accoppiamento meccanico e trasmissione del peso: posizione di misura e di zero-point.	60
4.3	Concentrazione media della superficie (1 in Tab. 4.1) del campione F1 utilizzato per le prove di assorbimento dopo esposizione ad idrogeno tramite tecnica EDX-SEM. L'area effettiva dell'analisi risulta essere $200\mu m \times 200\mu m$. In Tab 4.1 sono riportati i valori di concentrazione come ottenuti dall'analisi sperimentale.	62
4.4	Mappa della superficie del film F1.	63
4.5	Isoterme di assorbimento per il film F1: i simboli pieni rappresentano i punti sperimentali e le linee le curve calcolate a partire dalla legge di Sieverts.	64
4.6	Andamento dei dati sperimentali al di sopra del limite di Sieverts e confronto con i dati sperimentali ricavati a temperature inferiori a $148^{\circ}C$ per leghe al 20%w di argento. I simboli pieni rappresentano i dati sperimentali ricavati in questo lavoro. Le linee continue rappresentano la descrizione dei risultati sperimentali utilizzando: per il termine di interazione protonica i valori riportati in Tab. 2.1 mentre per il termine elettronico e della costante di Sieverts i valori riportati nel lavoro di Brodowsky (H. Brodowsky, 1972). E' visibile anche l'area di coesistenza bifasica $\alpha - \beta$ così come il punto critico di tale sistema.	65
4.7	Andamento delle costanti di Sieverts ottenute da questo lavoro, per il film F1, e confronto con i dati estrapolati dalla letteratura.	66

4.8	Diagramma di stato Pd _{0.8} -Ag _{0.2} . E' visibile la zona tratteggiata con $\eta \in (0, 0.02)$ in cui si può ritenere valida la semplificazione di Sieverts. Le linee continue nere considerano l'espressione completa del potenziale chimico, le discontinue rosse l'espressione di Sieverts.	68
4.9	Microfotografia SEM per la superficie: a esterna , b interna del film F2.	69
4.10	Andamento delle costanti di Sieverts ottenute, per la membrana F2, da questo lavoro e confronto con i dati estrapolati dalla letteratura.	71
4.11	Diagramma di stato per il palladio puro e confronto con i dati di letteratura. I simboli pieni rappresentano gli andamenti alle temperature di 200 e 300°C, quelli vuoti i valori ottenuti alla temperatura di 400°C.	73
4.12	Trasformazione $\alpha - \beta$ durante un run di desorbimento.	74
4.13	Punti sperimentali della trasformazione $\alpha - \beta$ riportati nel diagramma di stato per il Pd puro (punti neri). I simboli pieni in rosso rappresentano i valori trovati tramite prove integrali di assorbimento.	75
4.14	Esempio di cinetica di diffusione per il Pd puro a 200°C.	77
4.15	Coefficienti di diffusione per il Pd puro alla temperatura di 200°C e confronto con dati di letteratura.	78
5.1	Impianto di permeazione utilizzato in questo lavoro.	84
5.2	Moduli di permeazione utilizzati in questo lavoro. a e b per membrane tubolari con rivestimento selettivo sia lato interno che esterno, c per membrane planari.	86
5.3	Interfaccia grafica del codice Lab-view.	90
5.4	Schema dell'impianto di permeazione con le modifiche per l'utilizzo di vapore di acqua nelle miscele in alimentazione.	93
5.5	Nomenclatura utilizzata per le membrane caratterizzate in questo lavoro.	95
5.6	Flusso di H ₂ permeato attraverso la membrana ME-CER-01 riportato nei confronti della forza motrice di Sieverts. Dati collezionati a 400°C.	97
5.7	Flusso di H ₂ permeato attraverso la membrana ME-CER-01, alla temperatura di 400°C, in prove di miscela a due differenti portate di alimentazione riportato verso la forza motrice media di Sieverts. Confronto con i dati riferiti al puro (linea continua).	97

Elenco delle figure

5.8	Andamento del flusso di azoto sulla differenza di pressione parziale dell'idrogeno transmembrana. E' possibile notare come, a seguito della rottura del coating selettivo, i flussi di azoto transmembrana (simboli vuoti) sia incrementato più di un ordine di grandezza rispetto a quelli ricavati in precedenza (simboli pieni).	98
5.9	Andamento dell'idrogeno permeato nella membrana ME-PSS-01 rispetto alla forza motrice di Sieverts. La curva tratteggiata rappresenta la legge di Sieverts mentre quella continua una interpolazione con polinomiale di secondo grado.	100
5.10	Immagine SEM per un supporto di acciaio poroso vergine. Sono messi in evidenza i punti difettivi presenti sulla superficie.	101
5.11	Flusso di idrogeno permeato nella membrana BO-CER-04 rispetto alla forza motrice di Sieverts.	103
5.12	Flusso di idrogeno permeato per la membrana BO-CER-04 dopo i successivi trattamenti termici. La linea continua rappresenta il flusso di idrogeno dopo il quarto, ed ultimo, trattamento termico	103
5.13	Flusso di H ₂ permeato attraverso la membrana BO-CER-04 in prove, effettuate alla temperatura di 400°C, con miscele binarie e confronto con i dati riferiti all'idrogeno puro in alimentazione.	104
5.14	Flusso di idrogeno permeato, in prove con H ₂ puro in alimentazione, nella membrana BO-CER-05 rispetto alla forza motrice di Sieverts.	106
5.15	Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-05, tra alimentazione di idrogeno puro (linea continua) e miscele a differenti contenuti di azoto. Dati collezionati a 400°C con portata nominale di 1 <i>NL min</i> ⁻¹	106
5.16	Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-05, tra alimentazione di idrogeno puro (linea continua) e miscele a differenti contenuti di azoto e alle portate di 1 e 2 <i>NL min</i> ⁻¹ . Dati collezionati a 400°C.	107
5.17	Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-05, al variare della temperatura di prova.	108
5.18	Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-06, al variare della temperatura di prova con alimentazione di H ₂ puro.	109
5.19	Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-06, tra alimentazione di idrogeno puro e una miscela al 50%H ₂ – 50%N ₂ . Dati collezionati a 400°C.	110
5.20	Membrana NGK-CER-01.	111

5.21	Immagini SEM della: <i>a</i> superficie e <i>b</i> cross section della membrana NGK-CER-01.	111
5.22	Schema della membrana NGK-CER. In rosso sono evidenziate le intercapedini presenti tra fitting e membrana.	112
5.23	Flusso di idrogeno permeato al variare della temperatura di prova per la membrana NGK-CER-01.	113
5.24	Flusso di idrogeno permeato in miscele contenenti azoto per la NGK-CER-01 a 400°C.	114
5.25	Flusso di idrogeno permeato in miscele binarie e ternarie contenenti azoto e metano per la NGK-CER-01 a 400°C.	115
5.26	Flusso di idrogeno permeato in miscele contenenti azoto per la NGK-CER-01 a 450°C.	116
5.27	Valori di permeanza per le membrane testa in questo lavoro e confronto con dati di letteratura.	118
5.28	Andamenti dell'idrogeno permeato in miscela per la membrana NGK-CER-01 a 400°C.	121
5.29	Andamenti dell'idrogeno permeato in miscela per la membrana NGK-CER-01 a 450°C.	121
5.30	Andamento del numero di Sh calcolato rispetto a una correlazione tipo strato limite. Valori ricavati per la membrana NGK-CER-01 caratterizzata nel primo modulo.	123
5.31	Andamento del numero di Sh calcolato rispetto a una correlazione tipo strato limite. Valori ricavati per la membrana BO-CER-05 caratterizzata nel secondo modulo.	124
5.32	Andamento dei fattori di sensibilità nei confronti del fattore di polarizzazione. Dati collezionati per la membrana NGK-CER-01 a 400 e 45°C.	126
5.33	Andamento del parametro S in funzione della pressione di alimentazione per tutte le prove condotte a 400°C per la membrana NGK-CER-01.	127
5.34	Andamento del parametro S in funzione della pressione di alimentazione per tutte le prove condotte a 450°C per la membrana NGK-CER-01.	128
5.35	Andamento del parametro S in funzione della pressione di alimentazione per tutte le prove con il 50% di H_2 in alimentazione per la membrana NGK-CER-01.	129
5.36	Andamento del parametro S_{eff} al variare della composizione volumetrica in ingresso.	130
5.37	Andamento del parametro S_{eff} al variare della temperatura.	131
7.1	Schematizzazione di una singola unità di cella a combustibile.	149

Elenco delle figure

8.1	Struttura della membrana ionomerica Nafion [®] 117.	153
8.2	Struttura della membrana ionomerica Hyflon [®] Ion.	154
8.3	Schematizzazione delle tre zone proposta da Yeager (H. L. Yeager et al., 1981) per le membrane PFSI.	156
8.4	Evoluzione strutturale del Nafion [®] durante l'assorbimento di acqua.	157
9.1	Apparato pressure decay.	160
9.2	Isoterme di solubilità (De Angelis et al. 2006) a 65°C per l'Hyflon [®] Ion: <i>a</i> membrana evacuata alla temperatura di 65°C, <i>b</i> membrana evacuata a 120°C. λ rappresenta il rapporto tra le molecole di acqua e le moli di gruppi sulfonici.	162
9.3	Isoterme di assorbimento per l'Hyflon [®] Ion a 30°C.	163
9.4	Analisi termogravimetrica per l'Hyflon [®] Ion. Si distinguono tre zone: <i>i</i> il sistema, dopo essere stato idratato alla temperatura di 30°C ed attività pari a 0.5 è stato fatto desorbire in vuoto dinamico a 30°C (linea rossa), <i>ii</i> analisi termogravimetrica in vuoto statico tra 30 ÷ 120°C (linea nera) e <i>iii</i> applicazione del vuoto dinamico a 120°C.	164
9.5	Isoterme di assorbimento di vapore di acqua in Hyflon [®] Ion acqua in Hyflon [®] Ion a 30°C dopo l'esposizione a 120 e 160°C e confronto con i valori ottenuti per il provino non trattato.	165
9.6	Isoterme di assorbimento (T=35°C) per la membrana con gruppi sulfonici non convertiti.	166
9.7	Andamento del coefficiente di diffusione (T=35°C) per la membrana con gruppi sulfonici non convertiti.	167
9.8	Confronto della solubilità, a T=35°C, di acqua in l'Hyflon [®] Ion ottenuto da casting ed estruso.	168
9.9	Confronto dei coefficienti di diffusione, a T=35°C, di acqua in l'Hyflon [®] Ion ottenuto da casting ed estruso.	169
9.10	Descrizione delle isoterme di solubilità tramite modello dual mode (linea continua) e GAB (linea punteggiata).	170
10.1	Schema dell'impianto per la caratterizzazione della permeabilità in gas secchi.	175
10.2	Schema dell'impianto utilizzato per la permeazione di vapori di acqua pura.	175
10.3	Schema dell'apparato per la caratterizzazione della permeabilità di gas ad umidità controllata usato in questo lavoro.	177

10.4	Profili per il potenziale chimico nelle prove di permeazione. <i>a</i> equilibrizzazione della concentrazione di acqua nella membrana, <i>b</i> flusso di gas in stazionario.	179
10.5	Valori di permeabilità e coefficiente di diffusione ottenuti con gas anidri per l'Hyflon [®] Ion. Il ∇ rappresenta l'azoto, \diamond l'ossigeno e \circ l'elio.	182
10.6	Valori di permeabilità e coefficiente di diffusione ottenuti con gas anidri per il Nafion [®] 117. Il ∇ rappresenta l'azoto, \diamond l'ossigeno e \circ l'elio.	183
10.7	Confronto tra la permeabilità all'O ₂ , N ₂ e He per le due membrane usate in questo lavoro e dati di letteratura (Chiou et al. 1988).	184
10.8	Dati sperimentali di permeabilità per O ₂ e N ₂ a 25°C in membrane PFSI a differenti pesi equivalenti. I dati per l'Hyflon [®] Ion ricavati in questo lavoro, per il Nafion [®] 1100 da questo lavoro e da letteratura (Chiou et al.1988, Lee et al. 1990, Sakai et al. 1985, Mohamed et al. 2008 e James 2008), per il Nafion [®] 1200 da Sakai et al. 1986 e per il Nafion [®] 1300 da Lee et al. 1990. Le curve continue rappresentano una interpolazione esponenziale fatta sui dati sperimentali delle PFSI e per il PTFE (Fujimura et al. 1989) a $E_W \rightarrow \infty$	186
10.9	Curve di permeazione a 65°C; le linee continue rappresentano i dati sperimentali mentre i simboli aperti i punti simulati ricavati per membrane trattate sottovuoto: \diamond attività 0 \rightarrow 0.12 ($D _{a=0} = 2 e^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D _{a=12} = 2 e^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), \circ attività 0.12 \rightarrow 0.26 ($D _{a=12} = 2 e^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D _{a=26} = 4 e^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).	189
10.10	Andamento della permeabilità per He, O ₂ e N ₂ in funzione della attività di acqua. Dati collezionati per l'Hyflon [®] Ion alla temperatura di 35°C.	191
10.11	Andamento della permeabilità per He, O ₂ e N ₂ in funzione della attività di acqua. Dati collezionati per l'Hyflon [®] Ion alla temperatura di 35°C e confronto con dati di letteratura (Mohamed et al. 2008) ricavati per il Nafion [®] NRE 212 alla temperatura di 30°C.	191
10.12	Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per O ₂ in Hyflon [®] Ion a 35°C.	195

Elenco delle figure

10.13	Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per O ₂ in Nafion [®] 117 a 35°C. . .	195
10.14	Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per N ₂ in Hyflon [®] Ion a 35°C. . .	196
10.15	Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per N ₂ in Nafion [®] 117 a 35°C. . .	196
10.16	Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per He in Hyflon [®] Ion a 35°C. . .	197
10.17	Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per He in Nafion [®] 117 a 35°C. . .	198
10.18	Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati di letteratura (Chiou and Paul, 1998) per H ₂ in Nafion [®] 117 a 25°C.	199
10.19	Selettività teoriche ai gas utilizzati in questo lavoro per l'Hyflon [®] Ion (linee nere) e il Nafion [®] 117 (linee rosse) alla temperatura di 35°C in condizioni di umidità della matrice polimerica.	199
10.20	Tortuosità apparente per l'Hyflon [®] Ion (linee nere) e Nafion [®] 117 (linee rosse).	200

Elenco delle tabelle

1.1	Confronto delle temperature di autoignizione per vari combustibili.	10
1.2	Confronto tra i numeri di ottano per principali combustibili.	10
2.1	Valori dell'energia di interazione dei doppietti per vari valori di composizione ponderale di argento in lega e valori dei parametri della polinomiale utilizzata per la stima dello scostamento del contributo elettronico del potenziale chimico ($\Delta\mu_e = a + b\eta + c\eta^2 + d\eta^3 + e\eta^4$) utilizzati in questo lavoro.	36
3.1	Aumento del pH della soluzione associato all'introduzione di NH_3 al 30 %.	44
3.2	Soluzione acida e basica usate nella fase di attivazione. Le quantità di PdCl_2 sono riportate in Tab. 3.3.	47
3.3	Composizioni soluzioni utilizzate per l'attivazione delle membrane.	47
3.4	Composizioni soluzioni utilizzate per il plating delle membrane. Le quantità di PdCl_2 sono riportate in Tab. 3.5.	47
3.5	Quantitativi di PdCl_2 utilizzati nella produzione delle membrane. Per la BO-CER-04 e BO-CER-05 a seguito della presenza di difetti nel coating dopo il test in azoto puro è stato necessario intervenire con una nuova smaltatura.	48
3.6	Spessore medio per le membrane BO-CER-0(3,4,5,6) calcolato attraverso la differenza di peso.	52
3.7	Risultati in termini di permeabilità e selettività delle membrane prodotte tramite tecnica ELD.	54
4.1	Percentuali ponderali di Ag e Pd nella lega. Le due superfici rappresentano: 1 il lato cresciuto a contatto con il supporto ceramico, 2 la superficie esterna libera.	62

Elenco delle tabelle

4.2	Valori della costante di Sieverts, per il film F1, calcolati dall'andamento dei dati sperimentali in tutto il campo di indagine.	64
4.3	Valori di ΔH^0 e ΔS^0 ottenuti per la membrana F1 e confronto con i valori presenti in letteratura. Metodo: a da dati di solubilità ricavati tramite l'equazione semplificata (Eq. 2.6) e b ricavati dall'equazione competa (Eq. 2.18).	69
4.4	Composizione di Pd e Ag per le due superfici del film F2.	70
4.5	Valori della costante di Sieverts, per la membrana F2, calcolati dall'andamento dei dati sperimentali in tutto il campo di indagine.	70
4.6	Valori limite della coesistenza bifasica.	72
4.7	Valori minimi e massimi delle pressioni di <i>plateau</i> presenti in letteratura ricavati alla temperatura di 200°C. Dati calcolati attraverso l'Eq. 4.3.	73
4.8	Valori a diluizione infinita del coefficiente di diffusione in Pd puro. a ottenuto dal rilassamento anelastico di un provino soggetto a deformazione esterna: questo effetto è generato dal moto interstiziale, a lungo raggio, di atomi di idrogeno tra la faccia compressa ed in trazione del campione curvato che comporta un tempo di rilassamento ed una curvatura aggiuntiva (K. Kandasamy and F. A. Lewis, 1999).	76
5.1	Preallarmi ed allarmi del sistema di sicurezza per le fughe di gas tossici ed esplosivi.	83
5.2	Principali caratteristiche delle membrane utilizzate in questo lavoro.	95
5.3	Condizioni operative usate per le prove effettuate sulla membrana ME-CER-01.	96
5.4	Condizioni operative usate per le prove effettuate sulla membrana ME-PSS-01.	99
5.5	Condizioni operative usate per le prove effettuate sulla membrana BO-CER-05.	105
5.6	Valori di Permeanza per la BO-CER-05 al variare della temperatura.	107
5.7	Condizioni operative usate per le prove effettuate sulla membrana BO-CER-06.	109
5.8	Valori di permeanza per la BO-CER-06 al variare della temperatura di prova.	109
5.9	Condizioni operative per le prove sulla membrana NGK-CER-01.	112
5.10	Valori di permeanza per la NGK-CER-01 al variare della temperatura.	112

5.11	Risultati ottenuti per le membrane testate in questo lavoro. I valori di permeabilità e di permeanza sono ricavati alla temperatura di 400°C. ^a tempo consecutivo di test a temperature superiori, o uguali, a 400°C.	117
5.12	Valori di permeanza e energia di attivazione per le membrane analizzate in questo lavoro e confronto con i dati di letteratura.	119
5.13	Formule per la viscosità e il coefficiente di diffusione utilizzate nel calcolo dei numeri di <i>Re</i> e di <i>Sc</i> per miscele (a) binare e (b) ternarie. σ_{ij} è il parametro di interazione binaria e Ω_D rappresenta l'integrale di collisione per la diffusività.	122
7.1	Principali caratteristiche delle celle a combustibile.	151
9.1	Valori dell'acqua residua da interpolazione dei dati di assorbimento (De Angelis et al. 2006).	161
9.2	Parametri usati per i modelli dual mode (Eq. 9.3) e GAB (Eq. 9.4) nell'interpretazione dei dati di solubilità per l'Hyflon [®] Ion e il Nafion [®] 117. La massa assorbita è espressa come g_{H_2O}/g_{pol} .	170
10.1	Caratteristiche principali dell'apparato utilizzato per la permeazione di vapore di acqua.	176
10.2	Caratteristiche principali dell'apparato utilizzato per la permeazione di gas ad umidità controllata.	178
10.3	Valori di permeabilità e di energia di attivazione, per gas anidri, delle membrane studiate in questo lavoro e confronto con i dati di letteratura.	182
10.4	Valori dell'energia di attivazione per la diffusione per le membrane studiate in questo lavoro.	183
10.5	Permeabilità al vapore di acqua e valori del time-lag ricavati per <i>a</i> membrane inizialmente saturate all'1.5% di attività del vapore e <i>b</i> evacuate per 12 ore sotto vuoto a 65° C.	187
10.6	Valori di solubilità (R. H. Perry 1997), coefficiente di diffusione (Landolt-Börnstein Diffusion of Gas/Vapor in Liquid, Capitolo 5.1.3) e permeabilità di O ₂ , N ₂ , He e H ₂ in acqua pura. ^a valori ricavati alla temperatura di 25°C.	194

Elenco delle tabelle

Introduzione

Scopo del lavoro di ricerca è stato lo studio delle proprietà di trasporto di materia in due sistemi: *i* idrogeno, e sue miscele, in membrane a base di palladio per la purificazione di tale composto e *ii* gas e vapori in membrane ionomeriche per applicazioni in celle a combustibile.

Questi differenti filoni di ricerca sono strettamente collegati tra loro dall'ambito energetico. Il primo è una attraente prospettiva per la purificazione, ad altissima selettività, dell'idrogeno proveniente dagli impianti di steam reforming; il secondo rappresenta la tecnologia più appetibile, nell'ambito dei dispositivi portatili e dell'automotive, per la produzione di energia elettrica, a basso impatto ambientale ed elevati rendimenti, proprio a partire dallo stesso vettore energetico. La sinergia di queste due tecnologie, considerando anche che le celle a combustibile necessitano di purezze dell'idrogeno estremamente elevate per non avere avvelenamento dei catalizzatori, può dare il via, nel breve periodo, ad uno sviluppo di una filiera energetica basata su tale gas. Infatti, anche se il processo di steam reforming non può essere considerato, attualmente, in linea con una politica eco-compatibile, esso rappresenta, ad oggi, la principale fonte di produzione di idrogeno; questo processo, diffuso e maturo, può fornire nell'immediato l'apporto necessario di tale vettore energetico per agevolare la creazione delle strutture necessarie al suo utilizzo.

Si affronterà da prima, nella parte I della tesi, la tecnologia delle membrane al palladio. Scopo di questa parte di lavoro è stato indagare sperimentalmente sulle proprietà del palladio e delle leghe palladio argento sia in termini di solubilità che di permeabilità, nei confronti dell'idrogeno. Lo studio dell'assorbimento è avvenuto, per la maggior parte dei casi, in film di lega ottenuti tramite la stessa tecnica usata per la deposizione del coating selettivo delle membrane e alle condizioni operative del processo di steam reforming, e, di conseguenza, i risultati sperimentali ottenuti (non presenti in letteratura) sono da intendersi rappresentativi delle effettive dinamiche di assorbimento dei materiali usati nei processi di separazione.

Lo studio della permeazione ha riguardato membrane prodotte all'interno di questa stessa ricerca, così come membrane fornite da altre Università

Introduzione

italiane (afferenti allo stesso progetto di ricerca) e semi commerciali. Si sono, inoltre, approfondite le tematiche riguardanti il processo complessivo di permeazione in moduli su scala di laboratorio al fine di fornire linee guida per la progettazione di reattori di separazione efficienti e si è collaborato nella scelta delle membrane e nella progettazione di un impianto di purificazione su scala pilota.

Al termine dell'attività di dottorato è stato ritenuto opportuno anche avviare una fase di produzione di membrane tramite tecnica electroless deposition per approfondire le relazioni esistenti tra metodi di produzione e performance delle membrane.

La prima parte di questo lavoro è stata strutturata in modo da fornire, inizialmente, le informazioni teoriche indispensabili per l'analisi del trasporto di idrogeno nel palladio (§ capitolo 2) per poi passare alla produzione usata nei laboratori del DICMA (§ capitolo 3), all'analisi dell'assorbimento (§ capitolo 4) e della permeazione (§ capitolo 5) di idrogeno in Pd e Pd-Ag in condizioni prossime a quelle presenti in uscita dal reattore di steam reforming. Una più specifica introduzione dell'argomento è affidata al capitolo 1.

La seconda parte della tesi è dedicata al trasporto di vapore di acqua e gas all'interno delle membrane ionomeriche usate, come elettroliti, nelle celle a combustibile a scambio protonico. A dispetto del fatto che tali membrane siano note e studiate da diversi decenni (fine degli anni '50) le interazioni tra l'acqua e i gruppi idrofili presenti all'interno del polimero rappresenta un problema ancora aperto.

In questa tesi si è cercato di approfondire l'argomento della permeazione ai gas di interesse per le celle a combustibile (O_2 , N_2 ed He usato al posto dell' H_2) in condizioni di interesse applicativo. Infatti tali membrane mostrano un marcato aumento della conducibilità elettrica all'aumentare del quantitativo di acqua presente nelle corrente in ingresso, per tale ragione, durante il lavoro di ricerca svolto, è stato messo a punto un impianto per la caratterizzazione della permeabilità di membrane polimeriche in presenza di correnti con umidità controllata. Al fine di ottenere indicazioni utili per l'analisi delle interazioni solvente-polimero, anche in relazione all'analisi dei dati ottenuti nelle prove di permeazione, sono state inoltre condotte prove di assorbimento sulle stesse membrane. In questa seconda parte, dopo un'introduzione all'argomento (§ capitolo 7) si presenteranno i risultati ottenuti per le prove di assorbimento (§ capitolo 9) e per le prove di permeazione (§ capitolo 10). Verranno successivamente fornite delle analisi dei risultati ottenuti attraverso modellazioni matematiche.

Per entrambi i filoni di ricerca l'attività sperimentale è stata condotta, nella sua interezza, all'interno dei laboratori del DICMA.

Parte I

Membrane al palladio-argento

Capitolo 1

Introduzione

Scopo del lavoro di questa parte del dottorato di ricerca è stato indagare le proprietà di trasporto dell'idrogeno nel palladio e nelle leghe palladio argento.

Le membrane a base di palladio, infatti, hanno da sempre mostrato, nei confronti di tutti gli altri possibili sistemi metallici, capacità notevoli in termini di selettività e permeabilità all'idrogeno [1, 2, 3], anche se solo negli ultimi decenni la richiesta mondiale di energia ha focalizzato l'attenzione sulle caratteristiche peculiari di queste membrane. Unitamente a tale crescente domanda energetica, il necessario controllo delle emissioni di gas serra ha contribuito a far emergere la produzione e la purificazione dell'idrogeno come una tecnologia chiave per lo sviluppo di un vero e proprio sistema energetico basato su tale gas. In particolare l'idrogeno sembra il migliore candidato come combustibile per applicazioni nel campo delle celle a combustibile a scambio protonico (PEM-FC) [4, 5, 6]. Le PEM-FC, infatti, a fronte di una produzione elettrica ad elevato rendimento energetico senza emissioni di gas inquinanti [7], richiedono un'alta purezza dell'idrogeno in ingresso: purezza attualmente raggiungibile attraverso l'uso di stadi di separazione a membrana a base di palladio.

Allo stato attuale delle cose tale *vettore energetico* non è ancora utilizzato su larga scala a causa del suo costo produttivo elevato e non concorrenziale rispetto ad altre forme di energia. Inoltre lo stoccaggio [8, 9] e la movimentazione di questo combustibile, che risulta esplosivo e facilmente infiammabile, permane un aspetto critico. Tuttavia i recenti progressi tecnologici, unitamente al rapido evolversi di nuove tecnologie di produzione che si affiancheranno al miglioramento di quelle passate, fanno avvertire prossimo il momento in cui l'idrogeno risulterà competitivo rispetto agli altri vettori energetici.

Attualmente la principale fonte di produzione dell'idrogeno risulta essere il *reforming* di idrocarburi, un processo che ad oggi mostra risvolti in netto contrasto con una visione di energia pulita. Tale processo, infatti, restituisce

come prodotto una corrente di idrogeno non puro che deve essere raffinata attraverso processi (unità di assorbimento PSA) che dal punto di vista energetico non sono efficienti, e che non incontrano i requisiti di purezza, versatilità ed economia richiesti dalle numerose applicazioni finali dell'idrogeno [10] (l'idrogeno infatti, oltre ad essere un combustibile e reagente dei processi di idrogenazione nell'industria petrolchimica, è utilizzato come refrigerante e reagente per la rimozione di agenti ossidanti per applicazioni metallurgiche). In questa ottica, le membrane basate sul palladio [11] possono essere utilizzate per la purificazione dell'idrogeno ottenendo elevati gradi di purezza e, qualora siano integrate all'interno dei reattori di steam reforming, favorendo le reazioni del processo di reforming, attraverso lo spostamento dell'equilibrio chimico verso i prodotti. Il basso consumo energetico che caratterizza questo processo, come in genere tutte le operazioni di separazione a membrana, soprattutto nei confronti con l'assorbimento tradizionale tramite colonne PSA, che necessita di elevati flussi termici, lo rende ecologicamente più sostenibile.

Esistono in letteratura differenti tipologie di membrane al palladio aventi caratteristiche costruttive notevolmente differenti. Si premette fin da ora come non esista, al momento, uno standard per tali membrane.

Un primo distinguo può essere fatto in merito alle caratteristiche meccaniche. Infatti tali membrane possono essere adese su un elemento strutturale [12, 13, 14, 15, 16] o essere *non-supportate* [17, 18]; il primo caso è, in pratica, l'unico interessante dal punto di vista applicativo dato che permette di ridurre la quantità di metallo nobile da utilizzare e consente, a fronte di una ridotta resistenza al trasporto, il raggiungimento di un'elevata resistenza meccanica. La scelta del materiale del supporto, a causa delle severe condizioni operative a cui le membrane sono sottoposte (temperature superiori ai 400°C e pressioni dell'ordine delle decine di atmosfere), può ricadere solamente o su quello ceramico (allumina, zirconia, etc.) [12, 13, 19] o metallico (generalmente acciaio al carbonio) [14, 15, 16]. Il maggiore vantaggio dei primi sui secondi riguarda l'ottima riproducibilità della porosità (in termini di distribuzione del diametro medio dei pori) che comporta una più facile e regolare deposizione del coating; per contro tali materiali risultano più fragili, da un punto di vista meccanico, e di più difficile connessione con il piping del modulo di separazione. D'altra parte l'utilizzo dei supporti metallici comporta un ulteriore accorgimento in fase di produzione e cioè la presenza di uno strato di ossido (zirconia [20], ossido di silicio [21], nitrato di titanio [22], acciaio poroso ossidato *in situ* [23, 24]) tra i due metalli al fine di evitare fenomeni di interdiffusione [25] che possono portare al deterioramento, nel tempo, delle performances della membrana.

Una seconda classificazione può essere fatta in base alla lega utilizzata: se palladio tal quale [12, 15] o in lega con metalli differenti (principalmente

argento [26, 27], rame [28], nichel [29], etc.). Le differenze consistono principalmente nella permeabilità [2, 30] e nelle condizioni operative alle quali le membrane possono lavorare senza subire modificazioni strutturali [30] (in entrambi i casi le leghe, a precise composizioni, garantiscono finestre operative più estese). Ovviamente il controllo della composizione del coating risulta essere un obiettivo più o meno facilmente conseguibile in relazione alla tecnica utilizzata per la produzione .

Una terza, ed ultima, classificazione che si vuole mettere in evidenza in questa introduzione riguarda le tipologie di produzione ossia i metodi di deposizione del coating selettivo sul supporto che includono tra l'altro: la *chemical vapor deposition* [12], *electrochemical plating* [29], *sputter deposition* [26] e l'*electroless deposition* [27, 31, 32]. Senza entrare nel merito dei vantaggi specifici di ognuna di esse si può affermare che l'*electroless deposition* risulta essere la più semplice ed economica tecnica capace di garantire un film adeso e denso di lega sia in superfici conduttive che non conduttive. Tale tecnica ha lo svantaggio più evidente nel non poter garantire la composizione desiderata del coating depositato; tuttavia, utilizzando bagni separati per i singoli precursori metallici [33, 34] o basandosi sulla conoscenza delle differenti cinetiche di deposizione [27, 32, 35], è possibile aggirare tale problema.

Nel corso dei tre anni di dottorato, il lavoro è stato strutturato, nell'analisi di alcuni dei punti salienti trattati nella rassegna precedente. Si è indagato, infatti, sulle proprietà di tali membrane sia dal punto di vista dell'assorbimento, e per quanto possibile della diffusività (§ capitolo 4), per poi passare allo studio della permeanza e della selettività di tali membrane in condizioni prossime a quelle di utilizzo in impianti di purificazione (§ capitolo 5). Nell'ultimo anno di ricerca poi si è iniziata anche una sperimentazione sulla sintesi tramite tecnica *electroless deposition* (§ capitolo 3) per indagare le relazioni esistenti tra modalità operative e proprietà finali delle membrane. Tale lavoro sperimentale è stato effettuato, nella sua interezza, nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali.

1.1 Tecnologia dell'idrogeno

1.1.1 Applicazioni industriali dell'idrogeno

L'idrogeno viene utilizzato in maniera consistente in un ampio numero di applicazioni industriali [10] e fondamentalmente il suo uso è legato alla reattività di tale composto piuttosto che alle sue caratteristiche fisiche. Sommarariamente l'utilizzo può essere suddiviso in quattro fondamentali categorie:

- reagente nei processi di idrogenazione nell'industria petrolchimica;

- reagente per la rimozione di agenti ossidanti in metallurgia;
- refrigerante;
- combustibile.

Tra questi, poi, l'ultimo è sicuramente quello a cui, allo stato attuale delle cose, vengono destinati i minori quantitativi di questo gas. In una prospettiva futura però, producendo tale gas solo vapor d'acqua come risultato della combustione, è evidente come l'uso come vettore energetico diventi assolutamente appetibile in un'ottica di una economia energetica ecologica. Da questo punto di vista risulta quindi necessario l'evolversi della tecnologia di produzione di modo da poter garantire la competitività, rispetto agli altri combustibili, in termini di produttività e di costi al fine di instaurare un sistema energetico basato su tale combustibile.

1.1.2 Idrogeno come vettore energetico

Considerando gli attuali tassi di crescita, sia a livello demografico che industriale principalmente dei paesi in via di sviluppo, l'attuale sfida che la tecnologia è chiamata a vincere nell'ambito del settore energia è rappresentata, sicuramente, dalla produzione e l'utilizzo di forme energetiche con basso impatto ambientale (ovvero bassa emissione di anidride carbonica). Tale gas, infatti, rappresenta il principale prodotto della combustione dei combustibili fossili ed è causa primaria dell'effetto serra. Considerando i dati di incremento della CO_2 si è passati da circa 300 *ppm* all'inizio del secolo scorso (fonte *Intergovernmental Panel on Climate Change*) al livello attuale di circa 380 *ppm*. Questo accumulo può essere associato almeno per il 30% al settore dei trasporti. Considerando quindi tale scenario, ed i trend di crescita nel prossimo futuro, è indispensabile lo sviluppo di tecnologie, per la produzione di energia, con elevati rendimenti energetici ed una contemporanea riduzione degli idrocarburi come fonte primaria di combustibili. In tale ottica si deve considerare un vettore energetico in grado di avere come caratteristiche:

- un impatto ambientale sia in fase di produzione che di utilizzo praticamente nullo;
- distribuibile attraverso reti;
- producibile da differenti fonti energetiche intercambiabili.

Di qui la necessità dell'instaurarsi dapprima un sistema basato su tale vettore energetico che coinvolga le tecnologie attualmente in uso per poi, in un secondo

momento, passare a tecnologie, momentaneamente non concorrenziali sul piano energetico-economico, che lascino immutato il sistema di distribuzione e di utilizzo a valle.

L'idrogeno è stato considerato come in vettore energetico del futuro ed è, anche, stato paragonato all'energia elettrica nella speranza futuribile che vengano a crearsi delle grandi reti di distribuzione. In tal senso è tuttavia più corretto forzare un paragone con il metano in quanto, sebbene quest'ultimo rappresenti una fonte energetica primaria a differenza dell'idrogeno, necessita di simili reti di movimentazione e di stoccaggio.

Ad oggi sono attive solo alcune linee, Texas e Paesi Bassi, che trasportano idrogeno dai luoghi di produzione a quelli di utilizzo. Anche in Italia è, di recente, entrato in funzione il primo idrogenodotto nell'area industriale di San Zeno ad Arezzo che trasporta, in una condotta interrata lunga poco più di un chilometro, idrogeno puro a bassa pressione dall'Hydrolab dove è prodotto (in un impianto di elettrolisi dell'acqua integrato con un impianto fotovoltaico), fino al *distretto orafa* dell'area industriale. Un possibile ed affascinante scenario nella medio-lunga scadenza è la possibilità di utilizzo delle reti integrate di distribuzione di elettricità ed idrogeno, costituite da tubazioni super conduttrici a bassa temperatura. Tali cavi superconduttivi avrebbero la possibilità di trasportare contemporaneamente energia elettrica e chimica; l'energia elettrica viaggerebbe incontrando resistenze quasi nulle nei tubi del superconduttore che verrebbe refrigerato e mantenuto in tali condizioni dal fluire di idrogeno liquido (o gas a bassissima temperatura ed alta pressione) utilizzabile poi come fonte combustibile.

I vantaggi dell'uso dell'idrogeno sono diversi: tra questi il peso bassissimo, la quantità di energia immagazzinabile ben superiore agli attuali combustibili utilizzati su larga scala come gasolio, gas naturale o benzina (l'idrogeno presenta un *potere calorifico inferiore* di $119.90 \text{ MJ kg}^{-1}$ contro i $40 \div 45 \text{ MJ kg}^{-1}$ della benzina ed i 50 MJ kg^{-1} del metano), la totale assenza nei gas combustibili delle principali fonti d'inquinamento dei centri urbani (anidride carbonica, polveri sottili e ossidi di zolfo).

Al di là delle prestazioni come combustibile tradizionale, il principale, e più nobile, utilizzo dell'idrogeno come fonte di energia è sicuramente negli impianti a celle combustibile [4, 5, 6, 7] che sono dotati di elevatissimi rendimenti a fronte di emissioni praticamente nulle. Questi ultimi sono generalmente costituiti da tre sezioni principali: sezione di trattamento del combustibile, sezione elettrochimica e sistema di condizionamento della potenza elettrica (vedere Fig. 1.1).

Le celle a combustibile (FC) sono sistemi energetici che operano una conversione diretta dell'energia chimica posseduta da un combustibile gassoso in energia elettrica. Il combustibile viene alimentato in maniera continua

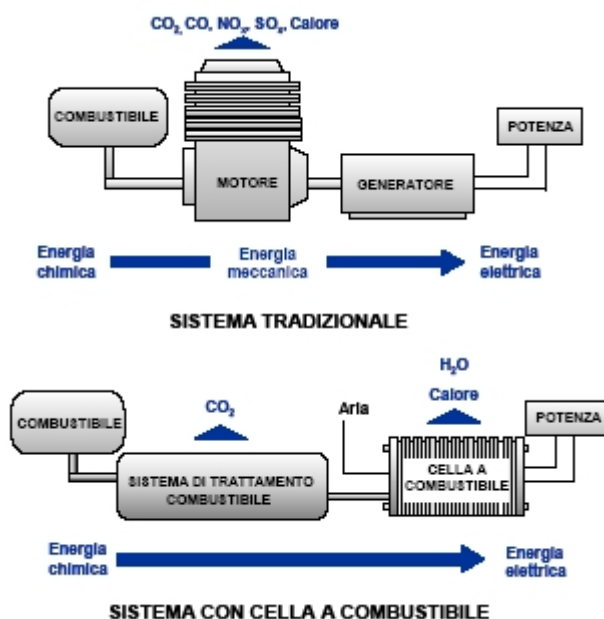


Figura 1.1: Confronto tra celle a combustibile e sistemi tradizionali (Fonte Enea).

all'anodo mentre l'ossidante, generalmente ossigeno, viene inviato al catodo (anch'esso in modo continuativo) ed in condizioni di umidità controllata; le reazioni elettrochimiche che hanno luogo tra gli elettrodi generano una differenza di potenziale tra i collettori del sistema. In virtù di rendimenti elettrici con valori fino al 60% e dell'elevata affidabilità, le celle a combustibile ricoprono, tra i sistemi innovativi di conversione dell'energia, un ruolo di primaria importanza.

Attualmente il mercato maggiore prevedibile per le celle a combustibile riguarda applicazioni residenziali e trasporto automobilistico, ma l'alta efficienza le rende appetibili anche per applicazioni stazionarie per la produzione di energia elettrica.

Sono stati sviluppati diversi tipi di celle a combustibile e si possono distinguere in base al materiale degli elettrodi e alla soluzione presente fra essi. A diversi tipi di FC corrispondono anche diverse temperature operative, rendimenti e tipologia del gas di alimentazione [4].

L'idrogeno rappresenta in assoluto il combustibile più appetibile per FC, fondamentalmente perché reagisce in maniera pulita non generando emissioni inquinanti per l'ambiente (soprattutto gas inquinanti e tossici come NO_x e SO_x). Oltre a ciò tale gas permette, ad oggi, il raggiungimento delle prestazioni massime delle FC in termini di resa e rendimento del sistema; il

suo utilizzo però richiede anche una costosa e delicata fase di purificazione ed estrazione dell' H_2 , in quanto le celle possono essere facilmente avvelenate da impurezze. Inoltre le celle a combustibile sono o in fase sperimentale o non ancora concorrenziali nel prezzo a confronto con i sistemi energetici più tradizionali.

Altro ostacolo all'utilizzo dell'idrogeno su larga scala è, come detto, legato alla movimentazione e l'immagazzinamento di tale fonte energetica [8, 9]. Gli attuali sistemi di immagazzinamento per il locomotive presentano, infatti, diversi problemi tecnologici da affrontare:

- lo stoccaggio come gas ad alta pressione sia per ciò che concerne la sicurezza sia per la quantità di idrogeno trasportabile;
- lo stoccaggio come liquido per il quantitativo di energia indispensabile per mantenerlo in tale stato.

Allo stato attuale delle cose la ricerca si è spostata anche nell'immagazzinamento in *spugne solide* ovvero in idruri metallici, idruri complessi, nanotubi di carbonio, zeoliti, microsfele di cristallo. Materiali molto promettenti ma che ancora devono essere studiati a fondo ed ottimizzati soprattutto per ciò che concerne il loro peso, che rispetto al quantitativo di idrogeno immagazzinato, risulta, ad oggi, troppo elevato.

Infine vanno ricordate gli aspetti legati alla sicurezza dell'utilizzo di tale gas: l'idrogeno brucia nell'aria a concentrazioni volumetriche nel range di $4 \div 75$; mentre la regione di esplosività è compresa tra il $13 \div 59$. Il range di infiammabilità cresce con l'aumentare della temperatura così anche piccole perdite di idrogeno possono bruciare o esplodere. In Tab. 1.1 si riportano i valori di temperatura di autoignizione a comparazione con altri combustibili. Tale temperatura è la minima richiesta per dare luogo ad una autocombustione in assenza di fonti di ignizione: maggiore è tale temperatura, caratteristica peculiare di ogni carburante, più ampia risulta la finestra di condizioni operative a cui è possibile lavorare in sicurezza: ne consegue come l'idrogeno risulti superiore agli altri carburanti per tale caratteristica.

In relazione, invece, all'applicazione per la combustione diretta un parametro fondamentale per i carburanti è rappresentato dal numero di ottano. L'ottano, infatti, è usato come standard per misurare la resistenza al *knock* (detonazione secondaria che avviene quando la temperatura locale nella camera di combustione eccede la temperatura di autoignizione), e ad esso è assegnato un valore convenzionale di 100 all'ottano. Con i dati riportati in Tab. 1.2 è possibile confrontare i valori relativi al numero di ottano dei principali combustibili.

Combustibile	Temperatura di autoignizione °C
Idrogeno	585
Metano	540
Propano	490
Metanolo	385
Benzina	230 ÷ 480

Tabella 1.1: Confronto delle temperature di autoignizione per vari combustibili.

Combustibile	Numero di Ottano
Idrogeno	130
Metano	125
Propano	105
Ottano	100
Benzina	87
Diesel	30

Tabella 1.2: Confronto tra i numeri di ottano per principali combustibili.

Dall'analisi dei dati si rileva come il numero di ottano dell'idrogeno sia molto alto indicando una elevata resistenza al *knock* anche bruciando in condizioni di miscela magra. Infine per completare una disamina comparativa delle caratteristiche dell'idrogeno nei confronti di altri carburanti è necessario prendere in considerazione la velocità di combustione che rappresenta la velocità a cui una fiamma viaggia attraverso una miscela di gas combustibile. Essendo la velocità di combustione dell' H_2 ($2.65 \div 3.25 m s^{-1}$) più alta di quella del metano ($\cong 0.7 m s^{-1}$) e della benzina ($\cong 0.4 m s^{-1}$), tale gas brucia in tempi relativamente brevi rispetto agli altri combustibili.

1.1.3 Tecnologie di produzione di idrogeno

Le principali tecnologie di produzione dell'idrogeno attualmente considerate sono:

1. steam reforming del gas metano o di altri combustibili fossili gassosi o liquidi;
2. elettrolisi dell'acqua;
3. ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi;

4. gassificazione del carbone.

Queste sono le tecnologie convenzionali e normalmente in uso; parallelamente all'ottimizzazione di queste tecnologie si procede alla ricerca in nuovi campi per la produzione dell'idrogeno:

1. idrogeno da biomassa (digestione anaerobica o pirolisi);
2. idrolisi accoppiata con i sistemi eolici o solari;
3. tecnologie futuribili come il reforming al plasma o la radiolisi.

La maggior parte, allo stato attuale delle cose, dell'idrogeno commercializzato nel mondo trae origine da fonti fossili ed è prodotto principalmente come coprodotto dell'industria chimica, in particolare dei processi di produzione del polivinile di cloruro (PVC) e di raffinazione del petrolio. La metodologia più nota e diffusa per la produzione dell'idrogeno è indubbiamente il reforming di idrocarburi. Questo metodo, che ad oggi risulta essere il più economico e maturo, coinvolge come materie prime il metano (o frazioni leggere del petrolio), e rappresenta da solo circa il 48% della produzione mondiale di idrogeno; tuttavia non risolve il problema delle emissioni di gas inquinanti e del consumo di combustibili fossili. L'idrogeno, d'altra parte, può essere estratto dall'acqua con il processo di elettrolisi, processo assolutamente rinnovabile e non inquinante di per se, ma richiedente grossi quantitativi di energia elettrica: la convenienza o meno del processo dipende quindi dalla natura della sorgente energetica. Volendo considerare il caso specifico italiano l'idrogeno sembra un appetibile vettore energetico che potrebbe essere prodotto in modo quasi totalmente eco-compatibile; l'Italia, infatti, possiede grandi risorse in termini di energie rinnovabili (irraggiamento solare, flusso delle acque, vento, biomasse) e, secondo studi della Sapienza di Roma [36], ha un potenziale globale stimabile in circa $550.000 \text{ GWh anno}^{-1}$ di energia elettrica producibile. A fronte di tale potenzialità bio-sostenibile di elettricità studi permettono di stimare una possibile produzione di idrogeno totale in Italia pari a $7.100.000 \text{ t anno}^{-1}$, suddivise in:

- $3.000.000 \text{ t anno}^{-1}$ da irraggiamento solare;
- $280.000 \text{ t anno}^{-1}$ da impianti mini e micro-idraulici a bassissimo impatto ambientale;
- $460.000 \text{ t anno}^{-1}$ da energia eolica;
- $3.360.000 \text{ t anno}^{-1}$ da biomasse (agricole, forestali, rifiuti).

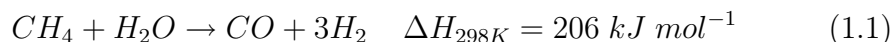
Queste tecnologie sono tuttavia ben lontane da poter essere applicate con tali potenzialità e prevedono in ogni caso che si instauri un sistema energetico basato sull'idrogeno (linee di trasporto, stoccaggio, etc.). Come detto precedentemente quindi il primo passo verso lo sviluppo di tale sistema energetico deve passare per l'ottimizzazione delle presenti tecnologie che nell'immediato potranno fornire un apporto di tale vettore energetico sufficiente per dare inizio alla costruzione delle *facilities* necessarie.

Reforming

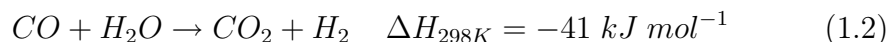
La tecnologia maggiormente utilizzata per la produzione di idrogeno è quella facente riferimento al reforming di idrocarburi. Tra gli idrocarburi utilizzabili il metano risulta indubbiamente il più conveniente per motivi di reperibilità e, conseguentemente, di economia. L'enorme vantaggio di questi sistemi è l'utilizzo di combustibili fossili sufficientemente diffusi e a basso costo e questo, unitamente al fatto di poter contare su alte produttività e tecnologie mature, rende il costo di produzione dell'idrogeno concorrenziale. Di contro però l'utilizzo di combustibili fossili comporta necessariamente la presenza di fonti di inquinamento e di sorgenti di impurezze.

Tale processo su scala industriale si realizza adottando condizioni operative di temperatura variabili nel range tra 800 e 900°C e pressioni operative tra i 10 e i 40 bar, con l'ausilio di catalizzatori a base di nichel. In generale deve essere considerato anche uno stadio preliminare di processo indirizzato alla desolfurazione dell'alimentazione idrocarburica al fine di rimuovere composti solforati di origine organica, o meno, che possono disattivare sia il catalizzatore di *reforming* che quello di *water gas shift*.

Il processo prevede due fasi distinte e consecutive l'una all'altra. La prima fase consiste nella decomposizione dell'idrocarburo in idrogeno e monossido di carbonio secondo la reazione:



La seconda fase consiste nella reazione di shift in cui il monossido di carbonio reagisce con l'acqua secondo la reazione:



Il gas in uscita dalla sezione di reforming è una miscela composta principalmente da idrogeno e anidride carbonica, la quale, naturalmente, deve essere rimossa. La composizione media prevede 77% di idrogeno, anidride carbonica al 19% circa e la restante parte di monossido di carbonio, acqua e

metano. I processi di separazione di uso comune sono l'assorbimento chimico o il *Pressure Swing Absorbition* (PSA).

I processi di separazione per assorbimento consistono concettualmente nel mettere in contatto la miscela dei prodotti con un opportuno solvente in una colonna di assorbimento in cui l'anidride carbonica viene assorbita e quindi rimossa dalla miscela. Generalmente si utilizzano solventi a base di ammine (e principalmente ammine primarie come metilammina e diglicolammina). Questi sistemi però, nel caso di richiesta di gradi di purezza molto elevati, necessitano di ulteriori processi di purificazione per l'idrogeno a valle.

I processi di separazione per adsorbimento (PSA) sfruttano invece la maggiore diffusività di un componente della miscela di interesse nella matrice di un solido rispetto alla diffusività degli altri componenti. I processi PSA sono generalmente esotermici per cui necessitano di un sistema capace di asportare il calore prodotto. Le sostanze adsorbenti utilizzate per la separazione dell'anidride carbonica dall'idrogeno sono le zeoliti ed i carboni attivi; queste sostanze vengono rigenerate o riducendone la pressione oppure aumentandone la temperatura. Tali processi operano generalmente a pressioni comprese tra i 10 ed i 40 bar ed a basse temperature di alimentazione ($5 \div 40^\circ\text{C}$). Il grado di purezza ottenuto in questo caso riesce a soddisfare anche le più rigide richieste. Gli impianti commerciali comprendono generalmente un certo numero di reattori di PSA, operanti alternativamente in adsorbimento ed in rigenerazione. Volendo schematizzare questo processo di separazione in vari step si possono individuare:

- adsorbimento;
- depressurizzazione in equicorrente;
- depressurizzazione in controcorrente;
- rigenerazione a bassa pressione;
- ripressurizzazione.

Durante lo step di adsorbimento il gas in uscita dal reformer viene introdotto nei reattori ad alta pressione dove le impurità vengono adsorbite e una corrente di idrogeno con alti gradi di purezza viene estratta. Quando l'adsorbente raggiunge il suo limite, l'unità di adsorbimento viene esclusa dalla linea di processo e la corrente di alimentazione viene dirottata su di una unità rigenerata per mantenere il processo in continuo. Per recuperare l'idrogeno intrappolato nel materiale adsorbente nell'unità posta fuori linea, il materiale adsorbente viene depressurizzato in modalità di equicorrente

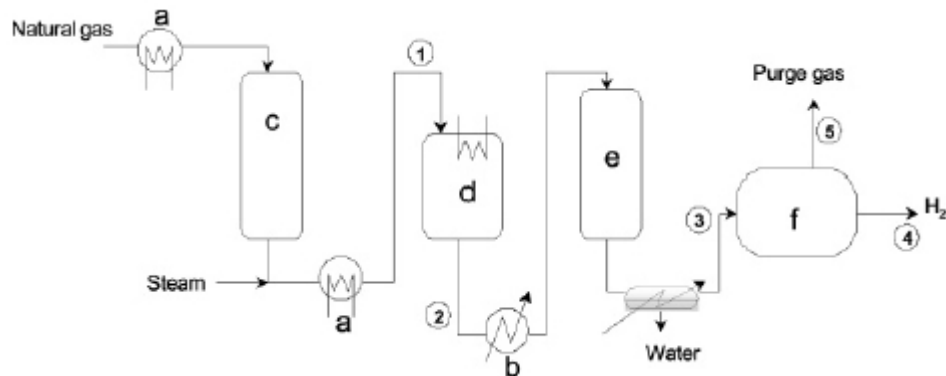


Figura 1.2: Schema del processo di steam reforming: *a* rappresentano gli scambiatori utilizzati per il riscaldamento delle correnti, *b* uno scambiatore per il recupero termico, *c* l'unità di desolfurazione, *d* identifica il reattore di reforming, *e* il reattore di shift del monossido ed infine con *f* l'unità PSA.

e ulteriori quantità di idrogeno con un elevato grado di purezza vengono recuperate. A questo punto le impurezze a loro volta adsorbite sul materiale si spostano sulla superficie del letto adsorbente saturandolo e questo elemento viene rigenerato mediante una ulteriore depressurizzazione effettuata questa volta in regime di controcorrente rispetto al normale utilizzo. A questo punto una purificazione a bassa pressione viene effettuata con una corrente di idrogeno ad alto grado di purezza per riportare il letto adsorbente alle condizioni ottimali e successivamente il ciclo di rigenerazione si compie ripressurizzando l'apparato alle condizioni di processo. Si richiedono, quindi, fasi di pressurizzazione e depressurizzazione e utilizzo di flussi termici che rendono il processo complesso e dagli elevati costi. Una rappresentazione del processo convenzionale di steam reforming viene riportata nella Fig. 1.2 [37].

Uno degli obiettivi delle ricerche attualmente in corso è quello di implementare un processo fortemente consolidato dal punto di vista industriale tramite tecnologie di separazione che possano migliorare il grado di purezza dei prodotti e abbassare i costi energetici. Mediante l'utilizzo, per la purificazione dell'idrogeno prodotto, di reattori a membrana è infatti possibile ridurre le drastiche condizioni operative in termini di pressione e temperatura [37], con notevoli risparmi dal punto di vista dei costi di produzione.

Considerando ad esempio la Fig. 1.3, dove il reattore a membrana è stato integrato nel modulo di shift, risulta evidente come l'intero processo risulti semplificato anche per la riduzione di operazioni unitarie necessarie. Inoltre, rispetto al processo convenzionale, l'uso di membrane dense a base di palladio permette la produzione di idrogeno ultrapuro, separando questo componente dalla miscela di reazione e incontrando in questo modo i rigidi requisiti di

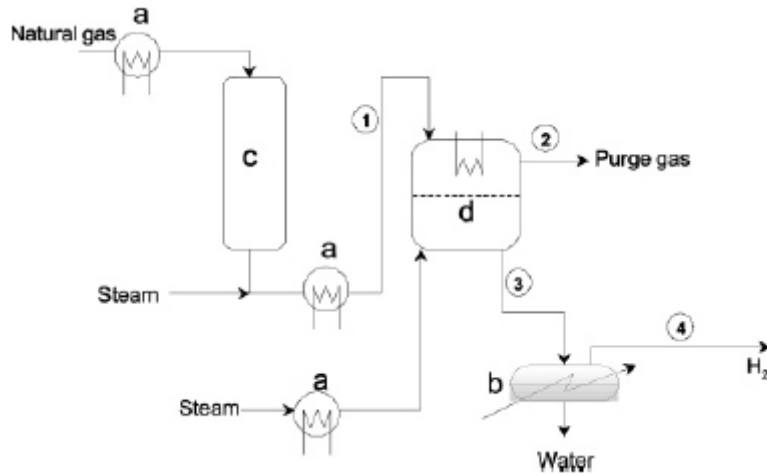


Figura 1.3: Schema di processo di reforming di metano con vapore con reattore a membrana (d).

purezza richiesti da applicazioni quali quelle nelle celle a combustibile. La rimozione di uno dei prodotti di reazione porta inoltre al continuo spostamento dell'equilibrio chimico favorendo ulteriormente la conversione dei reagenti; ciò permette, tra l'altro, di condurre la reazione di reforming a temperature sensibilmente più basse ($250 \div 300^\circ\text{C}$ in meno) rispetto al processo convenzionale; tale accorgimento comporta un guadagno aggiuntivo di efficienza del processo.

1.2 Membrane al Palladio

Al fine di poter applicare la tecnologia delle membrane al processo di steam reforming è necessario prima di tutto valutare il migliore materiale possibile per ottenere elevati flussi di idrogeno ed elevate selettività. Benché siano stati studiati molti materiali differenti (vanadio, tantalio, etc.) il palladio ricopre sicuramente il ruolo principe in tale applicazione [1, 2, 3]. Tale metallo è, in effetti, uno dei pochi elementi in natura che permette la scissione a livello atomico dell'idrogeno molecolare sulla sua superficie. In queste condizioni, l'atomo di idrogeno può facilmente penetrare nella struttura cristallina [38, 39] del reticolo metallico (§ capitolo 2), mentre gli altri gas, che seguono il processo di assorbimento-diffusione, risultano praticamente impermeabili in questa tipologia di membrana conferendole, come limite teorico, una selettività infinita rispetto a tale composto. Come detto già detto in precedenza esistono moltissimi tipi di membrane a base di palladio o di sue leghe, ma in questa

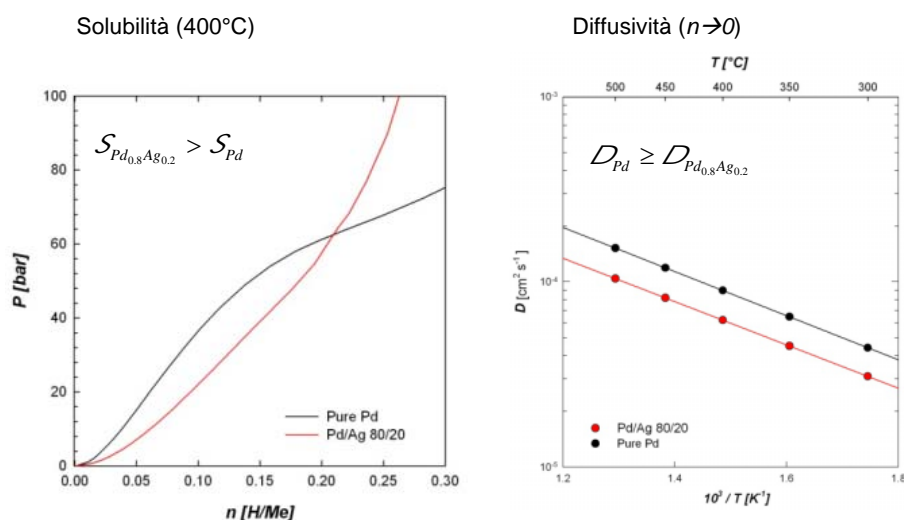


Figura 1.4: Solubilità e coefficiente di diffusione per membrane al palladio puro e palladio argento al 20% in peso di argento.

fase si farà in particolare riferimento a quelle adese su supporti di varia tipologia [12, 13, 14, 15, 16] con finalità di dare resistenza meccanica ai layer selettivi. Nel seguito dunque, dopo un breve excursus sui supporti possibili, si farà riferimento alle tecniche di deposizione maggiormente utilizzate ed una breve introduzione anche sull'*electroless deposition* che è stata utilizzata in questo lavoro per la produzione di alcune delle membrane che sono state successivamente testate.

Si premette a questa parte che in generale si tende a formare dei layer di metallo selettivo contenente altri metalli, come argento rame o nichel, oltre al palladio. La ragione di questa scelta dipende dalla maggiore resistenza allo sporco [30] nelle condizioni operative ed anche in migliori prestazioni dal punto di vista della permeabilità della membrana [2, 30].

Con riferimento alla Fig. 1.4 si può vedere come, sebbene la solubilità di idrogeno in leghe palladio argento sia superiore rispetto al palladio puro, nelle tipiche condizioni delle correnti in uscita dallo steam reforming, il coefficiente di diffusione risulti più basso. Le investigazioni sperimentali hanno dimostrato come tali andamenti siano entrambi monotoni [40] con l'incremento di argento in lega e come i differenti effetti trovino un massimo nella permeabilità per leghe al 23% in peso di argento.

Accanto però a queste ragioni ne esiste anche un'altra forse ancor più determinante. Come possibile vedere in Fig. 1.5 il diagramma di stato idrogeno-palladio presenta un'evidente zona di compresenza di due fasi idruriche distinte

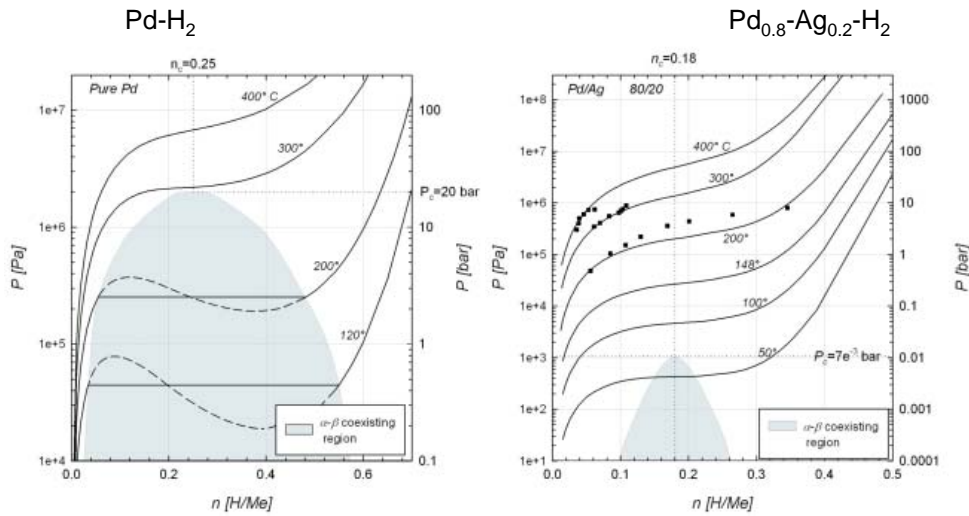


Figura 1.5: Confronto della solubilità di idrogeno in puro palladio e leghe palladio argento al 20% ponderale di argento in lega.

(definite fase α e fase β). A tali fasi sono associati differenti espansioni volumetriche, a causa dell'assorbimento, che possono indurre forti stress termici per il metallo. Sebbene, come detto, le membrane non dovrebbero mai venirsi a trovare a queste condizioni di pressione e di temperatura nel normale utilizzo, è possibile, in alcune fasi di avvio o spegnimento del reattore, che queste lavorino in prossimità di tali regioni critiche. Questo stress meccanico può, dunque, portare alla rottura delle membrane o al distacco di parte del coating selettivo. Con riferimento invece al diagramma di stato ternario Pd_{0.8}Ag_{0.2}-H₂, sempre in Fig. 1.5, è possibile vedere come la zona di coesistenza bifasica sia piuttosto limitata e il punto critico posto a posizioni di pressione e di temperatura molto più lontane da quelle operative e dunque più difficilmente raggiungibili nelle operazioni di un impianto. Di conseguenza membrane formate da leghe a base di palladio sono da preferirsi perché possono lavorare in campi decisamente più elastici di condizioni operative.

1.2.1 Supporti porosi

Come introdotto precedentemente esiste una notevole varietà di supporti porosi utilizzabili come supporti meccanici per le membrane trattate in questa tesi. La linea guida base nella scelta di tali supporti risulta essere la regolarità della porosità, almeno nello strato selettivo su cui andrà adeso il film metallico, il diametro medio dei pori ed, in ultimo, ovviamente la

resistenza meccanica. A causa delle severe condizioni di utilizzo all'interno del processo di steam reforming i soli supporti possibili si riducono alle due grandi famiglie dei supporti ceramici [12, 13, 19] e metallici [14, 15, 16]. I primi sono generalmente caratterizzati da un'ottima distribuzione dei pori nel top layer; a tale notevole proprietà fa, tuttavia, fronte la difficoltà di una giuntura tra il ceramico e il piping, solitamente in acciaio al carbonio, all'interno del modulo di separazione. D'altro canto i supporti metallici, come ad esempio l'acciaio poroso, superando egregiamente quest'ultima difficoltà sono generalmente caratterizzati da una distribuzione del diametro dei pori decisamente più ampia e dalla necessità di introdurre uno strato di ossido tra il supporto metallico e la lega selettiva. Infatti, in mancanza, di tale strato necessariamente si vengono ad instaurare dei fenomeni di diffusione dei due metalli [25] che compromettono la composizione del coating metallico. In questa tesi sono stati dapprima caratterizzati, ed in seguito anche utilizzati per la preparazione delle membrane, per la maggior parte dei casi supporti ceramici asimmetrici in α -allumina (vedi Fig. 1.6 della cross-section); in tale supporto il top layer è caratterizzato da un diametro medio dei pori di 70 nm mentre lo strato interno ha un diametro medio dell'ordine dei μm al fine di mantenere la buona adesione superficiale del coating senza aumentare in modo eccessivo la resistenza al trasporto del supporto poroso. In Fig. 1.7 è invece riportato una microfotografia SEM di della superficie di un supporto metallico all'acciaio poroso con un diametro medio dei pori di 100 nm dove è possibile notare l'esistenza di disomogeneità notevoli che portano, nella successiva fase di deposizione, a problemi di adesione del film. Sebbene in quantità decisamente inferiore rispetto ai supporti ceramici sono stati caratterizzate anche membrane con supporti metallici e supporti tal quali con la presenza di nitrato di titanio (TiN).

1.2.2 Physical Vapour Deposition

La Physical Vapour Deposition (PVD) è indubbiamente una delle tecniche di deposizione meno laboriose, comporta velocità di deposizione elevate e permette in assoluto il controllo migliore nei confronti della costanza di spessore del film [26, 41]. La PVD consiste nel depositare il metallo solido su di un substrato a partire da una fase vapore. La sorgente per la fase vapore è generalmente un corpo solido, definito target, dello stesso materiale, o lega, di cui si desidera effettuare la deposizione. Questa tecnologia presenta l'indiscusso vantaggio di permettere la deposizione di un coating dello spessore desiderato, anche nel campo nanometrico, in un ambiente privo di impurezze e sotto vuoto. Il materiale che si intende depositare può essere riscaldato fino ad evaporazione (evaporazione termica) oppure depositato in forma

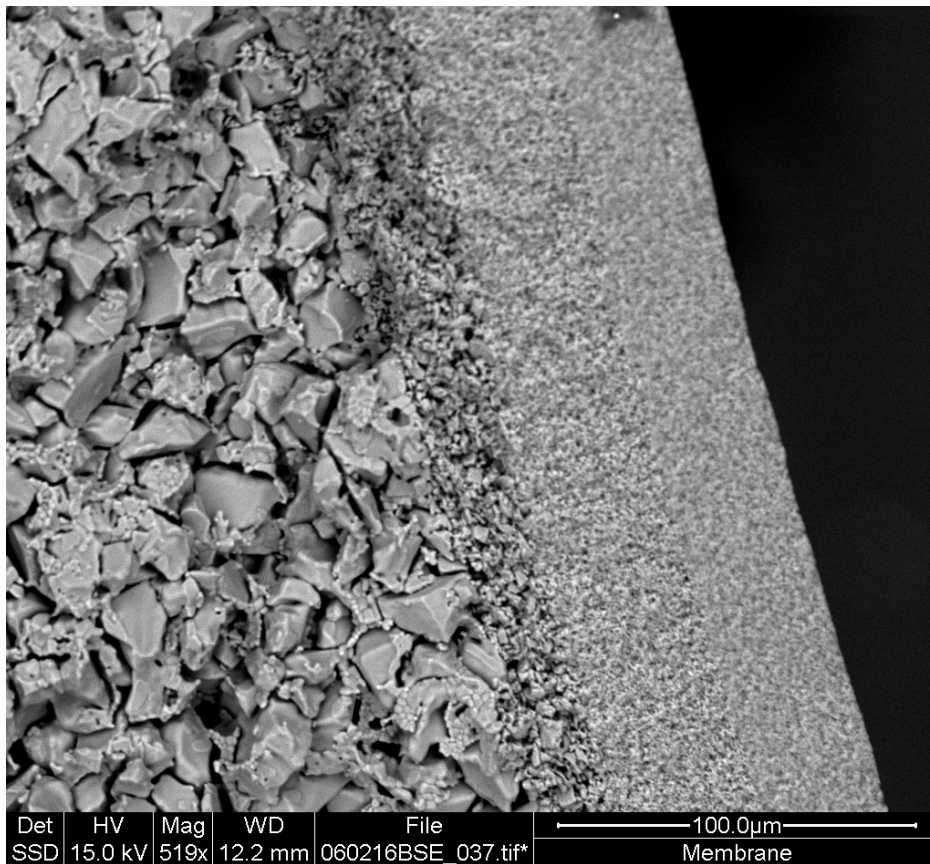


Figura 1.6: Microfotografia SEM di un supporto ceramico utilizzato in questo lavoro.

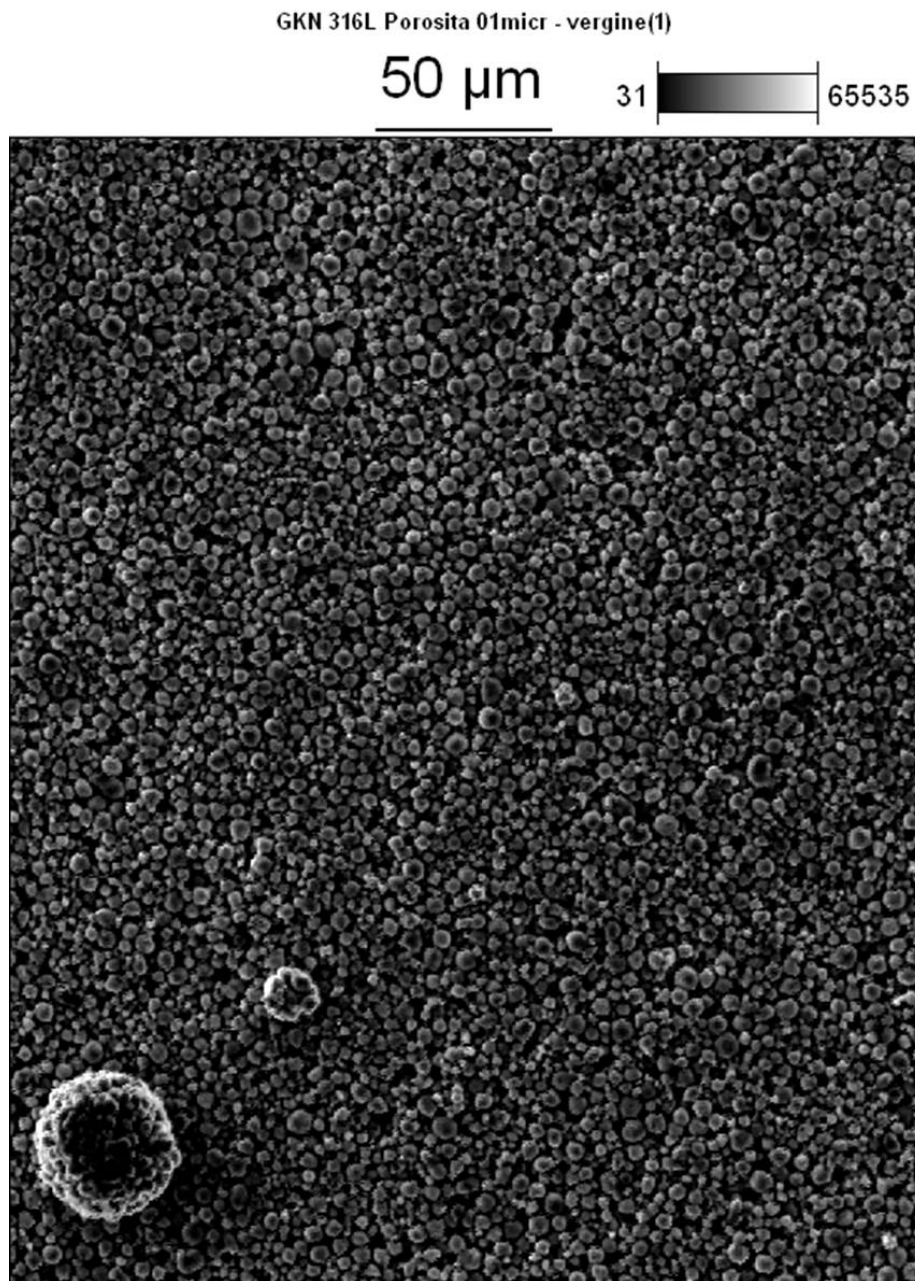


Figura 1.7: Microfotografia SEM di un supporto metallico.

ionica (sputtering) sulla superficie obiettivo. Tale tecnica permette inoltre il ricoprimento omogeneo di superfici anche con geometrie particolarmente complesse.

Durante l'operazione denominata sputtering un gas a bassa pressione altamente ionizzato e con elettroni liberi in alto numero (plasma) viene creato attraverso un campo energetico. Il bombardamento tramite plasma del target comporta l'emissione di atomi che abbandonano il target stesso ed in seguito tendono a ridepositarsi sulla superficie del supporto prescelto, coadiuvati dalla presenza di un campo magnetico generato da magneti permanenti presenti nell'ambiente di reazione. Ovviamente con tale tecnica si può procedere alla deposizione di singoli composti o di leghe in funzione della composizione del target di partenza. In particolare, quando si procede allo sputtering a partire da un corpo sorgente costituito da una lega di composizione corrispondente a quella che si desidera depositare è necessario considerare che l'emissione di atomi delle specie costituenti la lega non avviene istantaneamente, ma solo dopo un certo tempo (tempo di equilibrio [42]) trascorso il quale il fascio atomico ottenuto ha la stessa identica composizione della sorgente di partenza. Si noti che spesso durante la fase di deposizione si ha anche il riscaldamento del substrato favorendo l'interdiffusione degli ioni metallici e la stabilizzazione del coating; in questo modo non si rendono necessari ulteriori trattamenti termici per l'ottenimento della struttura finale. Variando la temperatura del substrato inoltre si può controllare il processo di deposizione ottenendo in funzione del grado di riscaldamento morfologie differenti con differenti microstrutture della lega palladio-argento.

L'evaporazione termica sotto vuoto invece comporta il riscaldamento del materiale da depositare in condizioni di vuoto ad una temperatura prossima alla propria temperatura di ebollizione alla pressione del processo; in tali condizioni un elevato numero di atomi o molecole sono in grado di distaccarsi dalla superficie del metallo che si intende depositare passando in fase vapore. Tale operazione viene effettuata affinché tali atomi si vadano a depositare per condensazione sul supporto. I parametri principali che in questo caso controllano la morfologia del coating sono il tipo di substrato scelto, le temperature in gioco, l'angolo di incidenza del fascio emesso rispetto alla sua destinazione finale e le eventuali impurezze presenti. Rispetto al caso precedente le energie degli atomi che vanno a distaccarsi sono generalmente più basse e questo si riflette in uno sviluppo di morfologia con grani più grossi e conseguentemente una più scarsa adesione al supporto, in quanto la presenza di cristalli di dimensione inferiore consente una migliore penetrazione all'interno delle porosità del supporto stesso.

1.2.3 Chemical Vapour Deposition

Nella Chemical Vapour Deposition (CVD) ciò che si deposita sul supporto viene generato attraverso una reazione chimica ad una temperatura controllata. I componenti allo stato gassoso dei materiali che debbono essere depositati vengono trasportati ad un supporto dove ha luogo una reazione termica di deposizione. Questa tecnica ha la possibilità di garantire la deposizione anche di elementi suscettibili alle alte temperature e permette ottimi controlli dello spessore. Ulteriori vantaggi possono essere individuati nella possibilità di deposizioni di strati molto sottili vista la scala molecolare con cui opera questa tecnica di deposizione. Di contro, si rende molto difficoltosa la deposizione di leghe e si rendono necessari gradi di purezza dei reagenti molto elevati. Infatti, i precursori di lega necessari debbono presentare un'ottima stabilità termica alla temperatura a cui devono essere usati. A titolo di esempio si riporta in letteratura il cloruro di palladio come precursore per leghe a base di palladio [19], ma tale composto non sublima fino a temperature tra i 300 e i 500°C a cui decompone considerevolmente. Le condizioni di reazione quindi devono essere strettamente controllate rendendo questo tipo di processo assai poco economico. Per ovviare a questi inconvenienti si è pensato di ricorrere a precursori differenti in cui si utilizza un composto organico-metallico [43] in modo da abbattere le temperature di deposizione in seguito alla maggiore volatilità del composto di partenza. Questa tecnologia ha riportato successi di deposizione su supporti porosi metallici e ceramici paragonabili a quelli ottenuti con le altre tecniche [43].

1.2.4 Electrodeposition

Secondo questa procedura, si ottiene l'elettrodeposizione di un coating metallico su di un elettrodo. A causa del campo elettrico che si instaura tra gli elettrodi, gli ioni metallici presenti nella soluzione di partenza migrano al catodo dove vengono neutralizzati e inclusi nel reticolo metallico. Il film che si viene a creare è affetto da numerosi parametri come ad esempio la densità di corrente, la temperatura della soluzione elettrolitica, la velocità di spostamento e diffusione degli ioni, peso specifico degli ioni, geometria del catodo (che interviene sulla distribuzione delle linee di corrente) e la composizione del bagno. Il grosso vantaggio di questa tecnica è la capacità di poter depositare in una semplice soluzione acquosa elettrolitica un elevato numero di metalli [44]. In letteratura si riportano deposizioni di leghe di palladio-nichel [29], palladio-rame [21] e palladio-oro [45]. Successi si sono ottenuti anche nel caso di deposizioni di leghe di palladio-argento [46]. In tutti i casi si sono ottenuti risultati incoraggianti in termini di permeazione

all'idrogeno. Ancora una volta però le deposizioni avvengono per reazione elettrolitica del singolo componente. Di conseguenza la deposizione di una lega prevede fasi alterne, in base alle differenti cinetiche di deposizione, ed un successivo trattamento termico per la formazione della lega omogenea può rendersi necessario. Inoltre la tecnica necessita di un substrato conduttivo.

1.2.5 Electroless Deposition

La tecnologia che sembra avere dato, sino ad ora, i risultati più incoraggianti, anche in relazione alla sua semplicità, in confronto con le altre tecniche viste in precedenza, è l'electroless deposition. Una trattazione più rigorosa sarà affrontata nel capitolo 3, mentre per ora ci si limiterà ad una descrizione sommaria delle principali fasi del processo di deposizione. Tale tecnica prevede la reazione autocatalitica [31, 47], da parte di un agente riducente, di un precursore metallico presente in soluzione. In questo caso gli elettroni necessari, per rendere possibile la reazione, vengono forniti direttamente dalla reazione tra l'agente (generalmente idrazina) e gli idrossidi. Tale tecnica prevede due differenti fasi distinte. In primo luogo si ha un'attivazione del supporto, che può essere o meno conduttivo, tramite l'inclusione di piccoli cristalli di palladio. Questa operazione è necessaria per rendere più rapido il successivo processo di plating [27, 32, 35] e viene di norma effettuata in batch con alternati passaggi del substrato in soluzioni acide (contenenti il precursore metallico) e basiche (contenente l'agente riducente); in alcuni casi a seconda delle tecniche considerate, possono essere utilizzati anche metalli come lo stagno [31] per catalizzare la reazione di deposizione.

Al termine di questa fase si ha la smaltatura con una soluzione simile a quella utilizzata nella fase di attivazione. Per ottenere una lega è possibile utilizzare bagni separati per i singoli precursori metallici [33, 34] o bagni che li contengono contemporaneamente. In questo secondo caso risulta un obiettivo più difficilmente raggiungibile l'ottenimento delle volute composizioni dei due metalli in lega e ci si deve affidare a tecniche a posteriori per valutare il raggiungimento del target.

In generale tale tecnica ha i suoi più grandi vantaggi nella sua economicità, nella possibilità di ricoprire forme anche particolarmente complesse e nella sua semplicità. Di contro non riesce a garantire la certezza degli spessori e delle composizioni dei metalli in lega.

Capitolo 2

Trasporto di idrogeno in Pd

In questo capitolo si richiameranno brevemente le formule principali utilizzate per la caratterizzazione delle membrane con plating metallico, sia dal punto di vista termodinamico, relativamente alle interazioni tra la lega metallica e idrogeno, sia dal punto di vista del trasporto. In particolare relativamente al trasporto verranno considerati tutti i processi coinvolti nelle operazioni di purificazione di idrogeno tramite sistemi basati su membrane Pd-Ag; non ci si limiterà dunque solo alle resistenze legate alle caratteristiche della lega metallica ma verranno trattate anche quelle esterne ad essa derivanti da possibili fenomeni di polarizzazione per concentrazione. In tale ambito sono state omesse le resistenze al trasporto di materia che si possono incontrare all'interno del supporto ceramico in quanto trovate trascurabili da prove preliminari di permeazione per i supporti tal quali. In Fig. 2.1 è riportato l'andamento della pressione parziale dell'idrogeno sia nella fase gassosa di monte che di valle. La permeazione dell'idrogeno attraverso membrane con plating metallico coinvolge infatti differenti step in serie [48]. Partendo dal lato a più alta pressione parziale di idrogeno ed andando a pressioni parziali via via minori, si incontrano i seguenti meccanismi:

1. trasporto molecolare dal seno della fase gassosa lato retentato alla superficie della membrana;
2. adsorbimento dissociativo delle molecole di idrogeno sulla superficie del plating metallico;
3. penetrazione dell'idrogeno atomico dalla superficie del film metallico all'interno di esso;
4. trasporto diffusivo all'interno del film metallico;

5. transizione dell'idrogeno atomico dall'interno del film metallico alla sua superficie;
6. desorbimento dell'idrogeno molecolare;
7. trasporto di massa attraverso il supporto poroso;
8. trasporto molecolare dalla superficie del supporto poroso al seno della fase lato permeato.

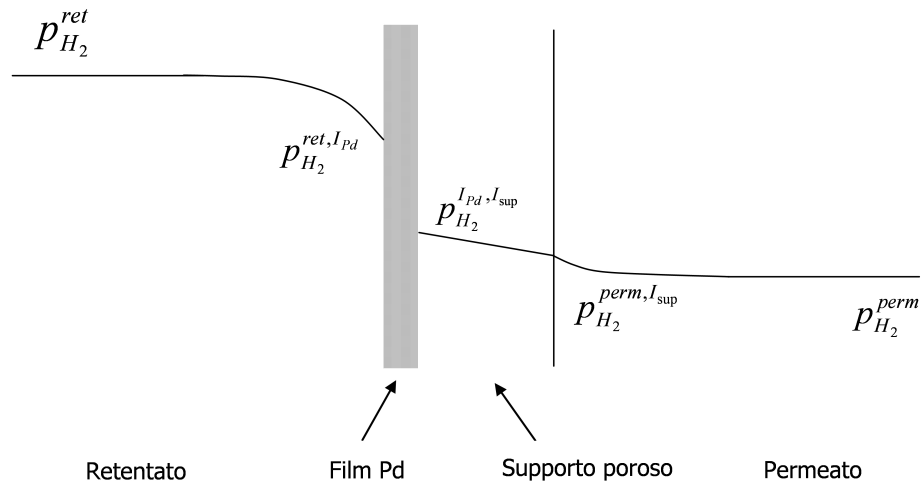
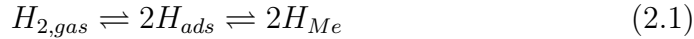


Figura 2.1: Schematizzazione dell'andamento della pressione parziale dell'idrogeno nella membrana e nella fase gassosa ($p_{H_2}^{perm}$ e $p_{H_2}^{ret}$ si riferiscono al seno della fase gassosa lato permeato e retentato mentre $p_{H_2}^{ret, I_{Pd}}$ e $p_{H_2}^{perm, I_{Pd}}$ riguardano la pressione parziale della fase gas sulla superficie del layer di palladio e su quella del supporto, rispettivamente, infine $p_{H_2}^{I_{Pd}, I_{sup}}$ è la pressione parziale all'interfaccia tra il layer metallico ed il supporto).

Nel seguito i suddetti step vengono descritti singolarmente partendo da quelli relativi al coating metallico, nel paragrafo 2.1 (step 2, 3, 5 e 6) e 2.2 (step 4) per passare poi alla resistenza nella fase gas esterna alla membrana (step 1 e 8) nel paragrafo 2.3.

Generalmente l'assorbimento di idrogeno ($H_{2, gas}$) in palladio viene considerato come un adsorbimento nella superficie (H_{ads}) ed una successiva penetrazione nel bulk (H_{Me}) [49]. A livello atomico il processo può essere riassunto in una dissociazione molecolare superficiale dovuta alla collisione delle molecole di gas con gli atomi superficiali metallici ed una successiva

migrazione dell'idrogeno atomico verso posizioni a più bassa energia libera. Semplificando si può considerare la seguente reazione di equilibrio per schematizzare il problema:



Dopo l'assorbimento l'idrogeno viene ospitato negli spazi interstiziali del reticolo della struttura metallica deformandola; in particolare, gli atomi di idrogeno, dotati di alta mobilità, durante il processo diffusivo possono andare ad occupare i siti interstiziali ottaedrici e tetraedrici del lattice metallico. Di conseguenza il rapporto tra il numero di atomi di idrogeno e quello del metallo (H/Me) ha un valore teorico massimo dovuto a considerazioni geometriche legate all'ingombro sterico dell'atomo di idrogeno.

Più precisamente la struttura cristallina del palladio (*fcc* di diametro atomico 2.745 Å vedere Fig. 2.2) offre un sito interstiziale ottaedrico ($r=0.451$ Å) e due tetraedrici ($r=0.245$ Å). Di cui però solo il primo risulta

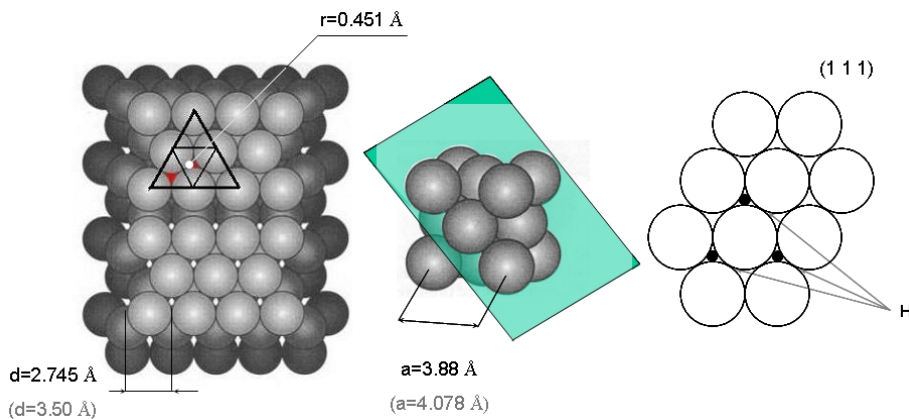


Figura 2.2: Struttura cubica a facce centrate per il palladio (argento) con evidenziato il piano di massimo impacchettamento atomico [111].

disponibile, dato che, secondo il criterio di Westlake solo siti con r (raggio massimo della sfera che può essere contenuta all'interno del sito) maggiore di 0.4 Å possono ospitare atomi di idrogeno [50].

Una volta penetrato nella matrice, l'idrogeno può poi formare due diverse fasi solide idruriche (Pd-H) differenziate dalla tipologia di interazione tra la matrice metallica e gli atomi di idrogeno (e caratterizzate da differenti proprietà tra cui l'aumento di volume causato dall'assorbimento). Per basse concentrazioni di idrogeno è presente la sola fase solida α , che rappresenta la fase iniziale dell'assorbimento. In questa fase gli atomi di idrogeno, particolarmente mobili, sono dispersi in modo irregolare nel lattice metallico e

sulla superficie del palladio formando delle isole di idruro. Tale situazione è presente nelle tipiche condizioni delle correnti in uscita dallo steam reforming caratterizzate da temperature superiori ai 400°C e pressioni parziali di idrogeno nell'ordine di qualche bar. In Fig. 2.3 è rappresentata schematicamente la microstruttura [38] del reticolo metallico a basse concentrazioni di idrogeno in cui tale elemento si concentra nelle zone difettive.

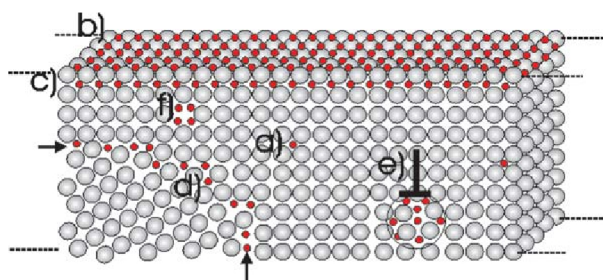


Figura 2.3: Rappresentazione schematica dell'accumulo degli atomi di idrogeno all'interno delle zone difettive del reticolo cristallino (*d.* bordo di grano, *e.* spigolo e *f.* vacanza). Le altre posizioni sono una rappresentazione dell' *H*: *a*) assorbito convenzionalmente nella matrice metallica e *b*) e *c*) adsorbito sulla superficie.

Ad elevate concentrazioni di questo elemento, tuttavia, il reticolo del metallo è sottoposto ad una forte interazione con i singoli atomi di idrogeno; tale interazione provoca una espansione volumetrica notevolmente più importante rispetto a quella che caratterizza la fase α . A tali concentrazioni, infatti, gli atomi di H mostrano tendenza a riarrangiarsi assumendo una specifica configurazione con gli atomi del metallo, originando una fase metallo-idrurica definita fase β .

2.1 Assorbimento di idrogeno in leghe Pd-Ag

Come detto nel paragrafo precedente, il processo di assorbimento atomico di idrogeno in palladio o in leghe di palladio-argento è in genere schematizzato come un adsorbimento dissociativo all'interfaccia seguito da una successiva diffusione atomica. Gli atomi di idrogeno generati sulla superficie possono infatti penetrare negli interstizi della matrice metallica fino ad occupare siti ottaedrici in essa presenti in cui raggiungono una situazione di equilibrio legato ad un minimo locale dell'energia libera di Gibbs. Per studiare tale situazione dal punto di vista termodinamico è necessario poter esprimere sia il potenziale chimico dell'idrogeno atomico dissolto nella matrice metallica, μ_H^{met} , sia quello dell'idrogeno atomico presente all'interfaccia solido gas, μ_H^I .

Il primo è solitamente espresso facendo convenientemente riferimento al valore a diluizione infinita μ_H^0 , mentre il secondo viene legato al potenziale dell'idrogeno molecolare in fase gas sfruttando l'equilibrio della suddetta reazione di dissociazione (Eq. 2.1). Si ottiene così:

$$\mu_H^{met} = \mu_H^0 + RT \ln \left(\frac{\eta}{1 - \eta} \right) + \Delta\mu_H \quad (2.2)$$

$$\mu_H^I = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^{gas} = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 + \frac{1}{2} RT \cdot \ln(p_{H_2}) \quad (2.3)$$

Dove $\mu_H^0, \eta, \Delta\mu_H, p_{H_2}$ rappresentano rispettivamente il potenziale chimico dell'idrogeno molecolare, il rapporto atomico H/Me , il contributo dovuto alla deviazione dal comportamento di soluzione ideale e la pressione parziale di idrogeno adimensionalizzata rispetto ad una pressione di riferimento. Per quanto riguarda il termine relativo al potenziale chimico di eccesso questo può essere suddiviso in due differenti termini associati ad un contributo elettronico e ad uno protonico legati rispettivamente:

- **il termine protonico**, al contributo elastico originato dall'allargamento della struttura ad opera dell'ingresso degli atomi di idrogeno, che tende a diminuire all'aumentare della concentrazione;
- **il contributo elettronico**, all'ascesa degli elettroni degli atomi di idrogeno disciolto al di sopra del livello di Fermi in seguito all'interazione con gli elettroni della struttura cristallina del metallo ospite.

In condizioni di equilibrio termodinamico il potenziale dell'idrogeno disciolto e quello della fase gas sono uguali cosicché, introducendo la costante di Sieverts:

$$K_s = \exp \left(\frac{\mu_H^0 - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0}{RT} \right) \quad (2.4)$$

si ottiene:

$$\ln(\sqrt{p_{H_2}}) = \ln \left(K_s \frac{\eta}{1 - \eta} \right) + \frac{1}{RT} \Delta\mu_H \quad (2.5)$$

L'Equazione 2.5 degenera poi nell'equazione detta appunto di Sieverts quando, a diluizione infinita ($\eta \rightarrow 0$), si può trascurare il termine di scostamento dalla soluzione ideale:

$$\sqrt{p_{H_2}} = K_s \frac{\eta}{1 - \eta} \quad (2.6)$$

Quando invece le condizioni si discostano dal limite di diluizione infinita è necessario tener conto anche dei termini di eccesso e l'espressione più generale

del potenziale chimico dell'idrogeno dissolto può essere riscritta come:

$$\mu_H^{met} = \mu_{H,vib}^0 + \mu_e^0 + \Delta\mu_e + \mu_{H^+}^0 + \Delta\mu_{H^+} + RT \ln \left(\frac{\eta}{1 - \eta} \right) \quad (2.7)$$

Dove si sono esplicitati oltre ai contributi elettronico e protonico anche quelli relativi ai moti vibrazionali a diluizione infinita; come in precedenza i termini con apice 0 fanno riferimento alla diluizione infinita mentre gli altri rendono conto dello scostamento da tale stato.

Di seguito si riporterà, in breve, la procedura di calcolo che permette la stima di tali parametri.

2.1.1 Il sistema binario Pd-H

Per derivare una formulazione matematica dei termini di scostamento dalla soluzione ideale per il sistema Pd-H è si fa solitamente riferimento ad un approccio di tipo *quasi-chimico*: descrivendo cioè le interazioni tra i vari atomi di idrogeno nel reticolo tramite un'analogia con una reazione chimica. Tale approccio, inoltre, limita l'analisi alle sole interazioni a corto raggio considerando attivi dal punto di vista dei contributi al potenziale di eccesso solo quegli atomi di idrogeno occupanti siti adiacenti nella struttura cristallina del palladio. Partendo da queste considerazioni dunque i siti ottaedrici possono essere in uno dei due seguenti stati: o liberi o occupati da un atomo di idrogeno. Di conseguenza due siti adiacenti possono trovarsi in una delle tre seguenti configurazioni: $[HH]$ se sono entrambi occupati, $[H0]$ se uno è occupato e l'altro è libero o $[00]$ entrambi liberi. Ogni movimento dell'atomo di idrogeno nel reticolo porta perciò alla modifica del potenziale di eccesso solo se cambia lo stato di occupazione dei siti ottaedrici. Tale variazione può essere misurata come già detto in analogia con una reazione chimica del tipo:



che viene considerata accompagnata da uno scambio di energia w_{HH} , definita energia di interazione dei doppietti. Si noti che in generale due atomi, se sufficientemente vicini, tendono ad avere una interazione attrattiva che ne riduce il potenziale, la 2.8 è dunque esotermica e w_{HH} è di conseguenza negativa. La stima del valore del potenziale chimico di eccesso si riduce dunque alla ricerca della condizione di equilibrio della suddetta reazione nonché dell'energia ad essa correlata. Definendo N_H il numero di siti occupati e $N_0 = N_{Pd} - N_H$ il numero di siti disponibili ed introducendo il numero di coordinazione, z , che per il sistema H-Pd è pari a 12, si possono ricavare i

seguenti vincoli:

$$\begin{aligned} 2N_{HH} &= zN_H - N_{H0} \\ 2N_{00} &= zN_0 - N_{H0} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dalla termodinamica statistica, inoltre, la funzione di partizione del sistema può essere espressa come:

$$\begin{aligned} Q(N_{Pd}, N_H, T) &= q_{Pd}^{N_{Pd}} q_{Pd}^{N_H} \sum_{N_{H0}} g(N_0, N_H, N_{H0}, T) \cdot \\ &\cdot \exp\left(-\frac{E(N_H, N_{H0}, T)}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

in cui q_{Pd} e q_H rappresentano il contributo vibrazionale, ricavabile dalle leggi della meccanica quantistica, dei singoli atomi rispettivamente di Pd e H ed E rappresenta l'energia associata ad ogni possibile configurazione del sistema. In virtù delle Equazioni 2.9 e 2.10 l'energia E può essere assunta funzione del numero di siti occupati da atomi di idrogeno e dal numero di doppietti (N_{H0}). In particolare si può porre semplicemente:

$$E(N_H, N_{H0}, T) = -\frac{z}{2}w_{HH}N_H + w_{HH}N_{HH} \quad (2.11)$$

Ove il primo termine è legato all'incremento dell'energia che si ha quando un atomo di idrogeno entra all'interno della matrice cristallina, ed il secondo è invece la riduzione della stessa in seguito alla formazione dei doppietti. Con i vincoli precedentemente introdotti (Eq. 2.9) la 2.11 può essere riscritta come:

$$E(N_H, N_{H0}, T) = -\frac{w_{HH}N_{H0}}{2} \quad (2.12)$$

Tale espressione tende a zero quando la frazione di siti occupati $\Theta = \frac{N_H}{N_H^{max}}$ tende, o anch'essa a zero, o ad uno, infatti in quest'ultimo caso si hanno tutti i siti interstiziali occupati e non possono dunque esserci doppietti spaiati; all'interno di questo intervallo l'energia è in generale negativa e dunque questa formulazione matematica prevede un minimo della stessa per un dato valore di Θ che corrisponde ovviamente alla condizione di equilibrio termodinamico.

Riprendendo l'Eq. 2.10, il fattore di peso (g) che in essa compare altro non è che il numero delle permutazioni possibili ai doppietti per una fissata concentrazione di idrogeno all'interno del reticolo; per descriverlo si può utilizzare l'espressione derivata dalla trattazione di Guggenheim e Bethe [51, 52] da cui si ottiene:

$$g(N_0, N_H, N_{H0}, T) = \left[\frac{N_{Pd}!}{N_0!N_{H0}!}\right]^{1-z} \frac{(zN_{Pd}/2)!}{N_{HH}!N_{00}![(N_{H0}/2)!]^2} \quad (2.13)$$

A questo punto si può introdurre il valore di equilibrio dei doppietti (N_{H0}^*) che si ottiene dalla differenziazione dell'Equazione 2.11 a fissata concentrazione di idrogeno, numero di atomi di palladio e temperatura:

$$\left. \frac{\partial Q(N_{Pd}, N_H, T)}{\partial N_{H0}} \right|_{N_H, N_{Pd}, T} = 0 \quad (2.14)$$

da cui si può, limitando l'analisi a bassi Θ , e dunque trascurando il contributo elettronico, ricavare una espressione per N_{H0}^* :

$$N_{H0}^* = z N_{Pd} \frac{2\eta_H (1 - \eta_H)}{1 + \beta} \quad (2.15)$$

In cui η_H rappresenta il rapporto atomico H/Pd e β è pari:

$$\beta = \left[1 + 4\eta_H (1 - \eta_H) \left(\exp\left(\frac{-w_{HH}}{RT}\right) - 1 \right) \right]^{0.5} \quad (2.16)$$

Si ha così che l'energia configurazionale può essere espressa come:

$$E = -\frac{z}{2} N w_{HH} \frac{2\eta_H (1 - \eta_H)}{1 + \beta} \quad (2.17)$$

Considerando ora la definizione di funzione di partizione si può ottenere il valore del potenziale chimico come:

$$\begin{aligned} \mu_H &= -RT \left(\frac{\partial \ln Q(N_{Pd}, N_H, T)}{\partial N_H} \right) \Big|_{N_{Pd}, T} = \\ &= -RT \ln(q_H) - \frac{z}{2} N w_{HH} + RT \ln\left(\frac{\eta_H}{1 - \eta_H}\right) - \\ &- zRT \ln\left(\frac{2 - 2\eta_H}{\beta + 1 - 2\eta_H}\right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

in cui si possono riconoscere i vari termini al potenziale chimico di eccesso.

Volendo distinguere nell'Eq. 2.18 i diversi contributi presentati nell'Eq. 2.7 si può evidenziare che il primo termine rappresenta il contributo vibrazionale al potenziale chimico ($\mu_{H,vib}^0 = -RT \ln(q_H)$) mentre il secondo il contributo protonico a $\eta \rightarrow 0$ ($\mu_{H+}^0 = -\frac{z}{2} N_{Pd} w_{HH}$), i termini dipendenti da η sono infine il contributo di miscela ideale già presente nell'Eq. 2.7 e quello di variazione del potenziale chimico protonico almeno per η non troppo elevati come sopra considerato. Si noti infatti che, in generale, da un punto di vista puramente termodinamico non è possibile separare i contributi elettronici e protonici all'interno del potenziale chimico, si può dimostrare però che, per il sistema

Pd-H, il contributo elettronico risulta costante per basse concentrazioni di idrogeno, e tale distinzione risulta dunque possibile nel limite di $\eta \rightarrow 0$. La stima dei termini elettronici, trascurati nella presente trattazione, si basa sull'analisi delle bande di valenza la cui trattazione esula dagli scopi del presente lavoro. Essi possono, comunque, essere calcolati dagli andamenti presenti in letteratura [53] spesso approssimabili con polinomiali fino al quarto ordine (vedere Fig. 2.4). Il peso dei diversi termini, riportati con la notazione usata nell'Eq. 2.18 per il caso di palladio puro, è riportato in Fig. 2.5.

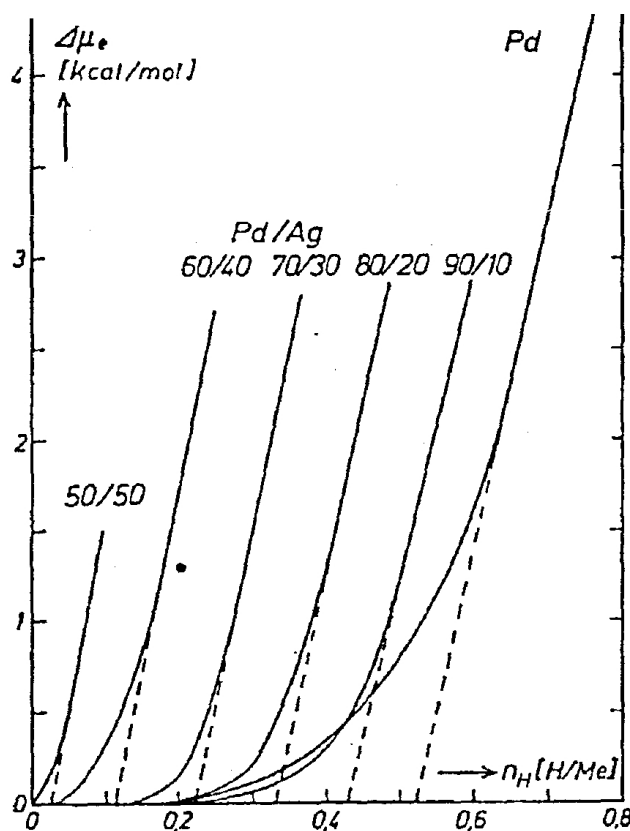


Figura 2.4: Potenziale chimico elettronico per il palladio puro e leghe palladio-argento (J.W.Simons and T. B. Flanagan, 1964).

Nella trattazione matematica precedente non si è menzionato il fatto che il sistema Pd-H₂ è caratterizzato a bassa temperatura dalla presenza di due fasi idruriche distinte e, dunque, di un eutettico nel diagramma di stato Pd-H₂. A bassi contenuti di idrogeno gli atomi di H sono dispersi nella matrice e non risentono della reciproca presenza (fase α); quando la concentrazione dell'idrogeno all'interno del reticolo cristallino cresce si iniziano ad occupare siti ottaedrici vicini e si può avere per reciproca attrazione la formazione di

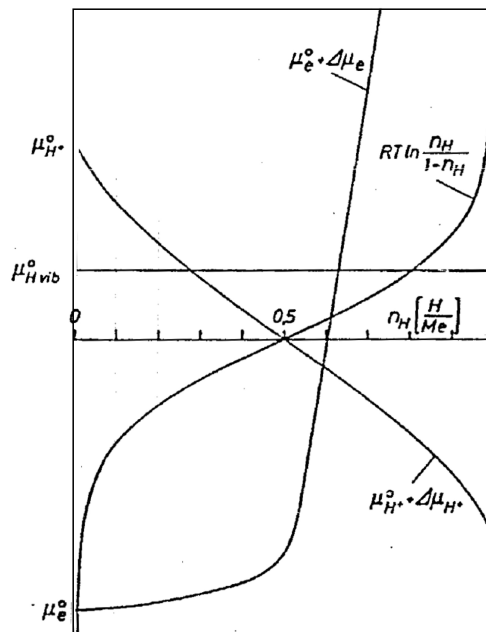


Figura 2.5: Contributi al potenziale chimico di eccesso (H.Brodowsky and E. Poeschel, 1965).

cluster. In questo modo all'interno della matrice cristallina si hanno delle zone più diluite in idrogeno ed altre ad alta concentrazione (fase β) cioè di due fasi idruriche distinte. Dal punto di vista termodinamico, tuttavia, il procedimento descritto permette comunque di rappresentare anche tale porzione del diagramma di stato tramite il termine protonico. Sono le variazioni di tale termine in funzione della concentrazione di idrogeno, che permettono di discriminare tra la presenza di una distribuzione omogenea del gas nel reticolo piuttosto che di una situazione caratterizzata da concentrazioni e dunque fasi diverse nei vari punti della matrice. Nel corrispondente capitolo dei risultati sperimentali sulle prove di assorbimento si tratterà più approfonditamente questo aspetto.

2.1.2 Il sistema Ternario Pd-Ag-H

Utilizzando il medesimo approccio descritto precedentemente si possono calcolare gli andamenti dell'assorbimento di idrogeno da parte di leghe palladio-argento. In questo caso i valori dei termini di scostamento dalla soluzione ideale (elettronico e protonico) sono numericamente differenti dal caso di palladio puro in quanto sussistono differenti interazioni con il reticolo cristallino. In questa trattazione si faranno solamente considerazioni qualitative per i due contributi senza addentrarsi nella termodinamica delle miscele ternarie.

Per quanto riguarda il contributo elettronico si può considerare che l'argento presente in lega sia un elettrone-donatore (come Pb, Sn e B) [39] e contribuisca, quindi, a saturare la banda di valenza 4s del palladio: in questo modo, aumentando la concentrazione di argento nella lega, si hanno a disposizione un numero via via minore di stati disponibili e il superamento della livello di Fermi viene ad essere a rapporti atomici decrescenti (numericamente si passa da $\eta = 0.5$ per il Pd puro a 0.17 per leghe al 30 per cento in peso di argento vedere Fig. 2.4) [54, 53]. Questo comporta, a parità di concentrazione di idrogeno, che nelle leghe palladio-argento si abbia un aumento del termine elettronico del potenziale chimico rispetto a quello calcolabile nel palladio puro, tanto più marcato quanto più elevata è la percentuale di Ag presente. Per quanto riguarda il contributo protonico si può considerare invece che la presenza degli atomi di argento deforma il reticolo cristallino della lega e in particolare allarghi i siti ottaedrici a disposizione del idrogeno per l'assorbimento: di conseguenza il valore assoluto dell'energia di interazione dei doppietti viene ad essere una funzione decrescente della percentuale di argento in lega. Tali andamenti, opposti in segno, risultano di diversa entità in funzione del tenore di idrogeno presente nel sistema, si ha così che a bassi rapporti atomici prevalga complessivamente la diminuzione del potenziale chimico dovuta al termine di natura protonica mentre ad alti

	$Pd_{0.8}Ag_{0.2}$		$Pd_{0.7}Ag_{0.3}$	
$W_{HH} [Jmol^{-1}]$	-1507		-1105	
	$\eta \in [0, 0.22]$	$\Delta\mu_e = 0$	$\eta \in [0, 0.17]$	$\Delta\mu_e = 0$
		a -2.64×10^4		a -9.69×10^3
		b 3.68×10^5		b 2.24×10^5
$\Delta\mu_e [Jmol^{-1}]$	$\eta > 0.22$	c -1.89×10^6	$\eta > 0.17$	c -1.86×10^6
		d 4.10×10^6		d 6.41×10^6
		e -2.94×10^6		e -9.69×10^6

Tabella 2.1: Valori dell'energia di interazione dei doppietti per vari valori di composizione ponderale di argento in lega e valori dei parametri della polinomiale utilizzata per la stima dello scostamento del contributo elettronico del potenziale chimico ($\Delta\mu_e = a + b\eta + c\eta^2 + d\eta^3 + e\eta^4$) utilizzati in questo lavoro.

valori del rapporto atomico prevalga l'incremento dello stesso associato al termine elettronico: questo comportamento diviene via via più significativo al crescere della percentuale di argento in lega fino a far sì che l'andamento della solubilità risulti essere monotono crescente con la pressione e che si abbia la scomparsa dell'eutettico tra la fase α e quella β . In Tab. 2.1 si riportano i valori, utilizzati poi nell'analisi dei dati, del valore di W_{HH} pari al prodotto dell'energia di doppietto, w_{HH} , e il numero complessivo degli atomi metallici in lega, N_L , per leghe a differente tenore di argento (20 e 30 % in peso).

2.2 Permeazione di idrogeno in leghe Pd-Ag

Considerando un processo puramente diffusivo si può utilizzare la legge di Fick la quale integrata nelle due superfici (ad alta e bassa concentrazione di idrogeno) può essere scritta come:

$$J_{H_2} = \frac{1}{2}J_H \quad (2.19)$$

$$J_H = -D_H \frac{dc}{dl} = \frac{D_H}{l_{Pd}} (c_H^M - c_H^V)$$

Dove, il flusso di idrogeno permeato, J_{H_2} , risulta legato alla differenza di concentrazione di idrogeno atomico tra monte e valle della membrana, c_H^M e c_H^V , tramite un coefficiente di diffusione medio dell'idrogeno atomico nel palladio, D_H , e lo spessore della membrana stessa, l_{Pd} . Riconsiderando l'equazione 2.1:



è possibile derivare la cinetica di permeazione. A seguito del adsorbimento sulla superficie (I) (e dissociazione molecolare) si ha un trasferimento dell'idrogeno

atomico nel reticolo cristallino (*II*) attraverso dei siti preferenziali che possono essere sfruttati a tale scopo¹. Se il primo step (*I*) è controllante nel processo complessivo la cinetica di dissoluzione dalla fase gas deve essere proporzionale alla pressione parziale di idrogeno e (viceversa) la velocità di rimozione dal reticolo cristallino deve essere proporzionale al quadrato del contenuto di idrogeno (η^2). Al contrario se il secondo step (*II*) è quello dominante il flusso di idrogeno dalla fase gas deve essere proporzionale alla radice quadrata della pressione parziale di idrogeno (e la fuoriuscita dal dominio metallico proporzionale a η). Per membrane estremamente sottili ($2.5 \div 5 \mu m$), come alcune di quelle testate in questo lavoro, è stato sperimentalmente confermato da Auer e Gramke che il processo controllante è l'adsorbimento dissociativo e che la cinetica superficiale può essere espressa come:

$$\frac{d\eta}{dt} = kp_{H_2} \frac{1}{1 + K_s\eta} - k' \frac{Kn^2}{1 + K_s n} \quad (2.20)$$

In cui K_s rappresenta la costante di Sieverts e k e k' rappresentano rispettivamente le costanti cinetiche di idrogenazione e deidrogenazione. E' da notare che il processo complessivo, come può essere evinto dalla forma dell'Eq. 2.20, è di tipo Langmuir. Sotto queste condizioni per il caso stazionario e l'equazione di adsorbimento all'equilibrio ($k = k'$) si ricava nuovamente la legge di Sieverts (Eq. 2.6):

$$\eta_M = \frac{\sqrt{p^M}}{K_s} \quad (2.21)$$

Sostituendo quindi tale equazione alla 2.19 si ottiene la seguente formula per la permeazione stazionaria:

$$J_{H_2} = \frac{1}{2} \frac{D_H}{K_s l_{Pd}} \left(\sqrt{p_{H_2}^M} - \sqrt{p_{H_2}^M} \right) = \tilde{\varphi} \left(\sqrt{p_{H_2}^M} - \sqrt{p_{H_2}^M} \right) \quad (2.22)$$

Ove il prodotto del coefficiente di diffusione per il coefficiente di solubilità, $\tilde{\varphi}$, è comunemente chiamato permeabilità della membrana ed è funzione della temperatura, composizione e microstruttura della membrana stessa. Si noti che la permeabilità nell'Eq. 2.22 seppur simile come significato è in generale diversa dalla permeabilità ottenibile per le normali membrane porose o polimeriche che presentano un flusso proporzionale alla differenza di pressione parziale. Per evitare confusione e per differenziare i due processi, nel seguito della trattazione, dunque, si farà riferimento a $\tilde{\varphi}$ per indicare la

¹A rigore andrebbe considerato quindi anche un terzo passaggio nella cinetica superficiale che coinvolga la migrazione superficiale dal sito di adsorbimento fino a quello in cui possa avvenire il passaggio nel dominio cristallino. Tale step nella permeazione è stato studiato da Auer e Grabke.

permeabilità di membrane in cui esiste una dissociazione atomica e quindi un flusso descritto dalla legge di Sieverts (e la cui forza motrice è rappresentata dalla differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali) e $\tilde{\varphi}$ per indicare la permeabilità di membrane la cui forza motrice è la differenza delle pressioni parziali.

Per quanto riguarda la costante di Sieverts essa formalmente indica la costante di equilibrio della reazione di scissione molecolare dell'idrogeno ed è quindi esprimibile come:

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta S_R^0}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_R^0}{RT}\right) \quad (2.23)$$

dove ΔG_R^0 , ΔS_R^0 e ΔH_R^0 rappresentano rispettivamente l'energia libera di Gibbs standard, l'entropia standard e l'entalpia standard di reazione ed R è la costante universale dei gas. Per il coefficiente di diffusione si può utilizzare una relazione tipo Arrhenius per esprimere la sua dipendenza dalla temperatura:

$$D_H = D_{H,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2.24)$$

Dove $D_{H,0}$ rappresenta il fattore pre-esponenziale e E_D l'energia di attivazione del fenomeno diffusivo. Di conseguenza, complessivamente, la permeabilità della membrana ha una correlazione tipo Arrhenius-van't Hoff con la temperatura:

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi} &= \frac{1}{2} \frac{D_{H,0}}{l_{Pd} K_s} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S_R^0}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_D - \Delta H_R^0}{RT}\right) = \\ &= \tilde{\varphi}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Quest'ultima relazione può essere utilizzata per definire l'energia di attivazione del fenomeno della permeazione (E_a).

2.3 Trasporto di materia nella fase gas esterna

Nella trattazione di problemi di separazione a membrana, quando si è in presenza di sistemi gassosi, la resistenza della fase gas viene considerata generalmente trascurabile; quando però le membrane sono caratterizzate da elevati valori di selettività e permeabilità, e si lavora in sistemi in scala di laboratorio, a bassi flussi in alimentazione, questo può non essere vero. In tali casi infatti all'interfaccia di scambio metallo-gas si può venire ad avere una concentrazione del composto di interesse alquanto differente da quella

misurabile nel seno della fase, e ciò a causa di un accumulo delle specie meno impermeabili dovuta ad una non completa miscelazione del sistema. In altre parole la cinetica di diffusione all'interno dello strato di palladio-argento risulta in competizione con la mutua diffusione dell'idrogeno nella miscela presente nella fase gas. Il risultato complessivo di tale fenomeno fisico è una riduzione della forza motrice del sistema. In presenza quindi di membrane estremamente permeabili, selettive e di miscele multicomponente il gradiente di concentrazione tra il seno della fase gas e quello a ridosso della membrana può risultare importante: in questo paragrafo si tratteranno quindi i concetti fondamentali della resistenza al trasporto di materia che può offrire la fase gas.

Nonostante la possibilità odierna di arrivare ad una soluzione numerica delle equazioni di bilancio locale tramite tecniche computazionali, risulta comunque utile ed attuale procedere anche all'analisi semplificata dei sistemi in esame al fine di meglio comprenderne l'importanza dei diversi processi coinvolti e le grandezze che ne guidano il comportamento. Da un tale approccio infatti è possibile ricavare relazioni semplificate di uso generale che pur non permettendo una descrizione puntuale del comportamento del sistema, possono risultare comunque estremamente utili nella stima dei parametri di trasporto in fase gas e nello scale up del sistema. Questo paragrafo vuole, in tal senso, essere solamente introduttivo per le grandezze utilizzate nell'analisi dei risultati per un approfondimento dell'argomento e per una trattazione rigorosa si rimanda ai molti testi pubblicati sull'argomento [55, 56].

Con riferimento al problema della resistenza al trasporto di materia in una fase gassosa e rifacendosi al caso bidimensionale (di coordinate spaziali x e y) in cui un fluido lambisce una superficie piana in direzione longitudinale, x , si può scrivere il bilancio globale, utilizzando la stessa simbologia della Fig. 2.1:

$$\dot{n}_{H_2}'' \Big|_y = \frac{k_{gas}}{p} \cdot (p_{H_2}^{ret} - p_{H_2}^{ret,IPd}) \quad (2.26)$$

in cui k_{gas} rappresenta un coefficiente di scambio globale riferito alla fase gassosa. Si può dimostrare in generale che tale equazione accoppiata all'equazione del flusso puramente diffusivo adimensionalizzata secondo opportune grandezze caratteristiche porta alla seguente scrittura:

$$\frac{\partial c_{H_2}^\bullet}{\partial y} \Big|_{y=y_I} = \frac{k_{gas} \cdot L}{D_{H_2}} \cdot (c_{H_2}^{\bullet,ret} - c_{H_2}^{\bullet,ret,IPd}) = Sh (c_{H_2}^{\bullet,ret} - c_{H_2}^{\bullet,ret,IPd}) \quad (2.27)$$

in cui Sh indica il numero di Sherwood locale mentre $c_{H_2}^\bullet$ rappresenta la concentrazione adimensionalizzata ed L una lunghezza caratteristica del sistema. Tale equazione permette dunque di correlare il flusso all'interno

dello strato di gas con quello attraverso l'interfaccia, tramite un gruppo adimensionale che può essere a sua volta calcolato facendo riferimento ad altri gruppi dimensionali. In particolare infatti come suggerito dalla risoluzione del problema per casi elementari e come confermato dall'analisi dimensionale nelle diverse condizioni di moto, il numero di Sherwood può sempre essere stimato attraverso una combinazione di altri gruppi adimensionali nominalmente il numero di Reynolds (Re) ed il numero di Schmidt (Sc) secondo uno schema piuttosto generale mostrato nell'Eq. 2.28.

$$Sh = \alpha Re^a Sc^b = \alpha \left(\frac{\rho |U| L}{\mu} \right)^a \left(\frac{\mu}{\rho D_{H_2}} \right)^b \quad (2.28)$$

Dove le grandezze presenti sono tutte già state definite ed i diversi coefficienti empirici, ricavabili da prove sperimentali, dipendono sostanzialmente del tipo di moto e dalle caratteristiche del sistema studiato, ed ovviamente dalle definizioni adottate per le grandezze che compaiono nei numeri considerati; spesso infatti piuttosto che ai valori locali conviene fare riferimento a valori globali dei diversi gruppi adimensionali (indicati nel seguito con una soprasegnatura) ottenuti mediando nello spazio (e dunque integrando su x) i valori definiti localmente. In particolare alcune approssimazioni che possono essere utilizzate nel caso in esame sono quella di scambio di materia in moto laminare lungo un piano con profilo di velocità di tipo lineare, approssimazione di L ev eque, e scambio di materia stazionario in uno strato limite laminare piano. Nel primo caso si giunge alla formulazione del numero di Sherwood come non dipendente singolarmente da Re e Sc ma dal loro prodotto, definito numero di P eclet (Pe):

$$\bar{Sh} = 0.807 \cdot \bar{Pe}^{\frac{1}{3}} = 0.807 \cdot \left(\bar{Re}^{\frac{1}{3}} \cdot \bar{Sc}^{\frac{1}{3}} \right) \quad (2.29)$$

mentre nel secondo si ottiene:

$$\bar{Sh} = 0.664 \cdot \bar{Re}^{\frac{1}{2}} \cdot \bar{Sc}^{\frac{1}{3}} \quad (2.30)$$

In conclusione del presente paragrafo conviene ricordare che le approssimazioni prima presentate sono in generale valide nel caso in cui il flusso interfacciale che attraversa la membrana, sia trascurabile rispetto a quello convettivo nel modulo. Quando questa ipotesi non   verificata, per , come in diversi dei casi trattati nel presente lavoro, occorre correggere il coefficiente di scambio globale considerando l'approssimazione di alte velocit  di trasferimento di materia [55]. In questo caso si pu  introdurre un coefficiente correttivo, ϑ , tale che:

$$\vartheta = \frac{k_{gas}^\bullet}{k_{gas}} \quad (2.31)$$

in cui il termine k_{gas}^\bullet rappresenta il coefficiente globale per alte velocità di trasferimento. Senza addentrarsi nella formulazione di tale coefficiente correttivo, ricavato a partire dai bilanci locali, si può introdurre solamente la formula utilizzata per il suo calcolo derivante dalla teoria del film [56]:

$$\vartheta = \frac{\ln(R_R + 1)}{R_R} \quad (2.32)$$

in cui R_R prende il nome di rapporto di flusso ed è definito, per una generica miscela binaria $A - B$, come:

$$R_R = \frac{c_A^{ret,IPd} - c_A^{ret}}{\frac{\dot{n}_A''}{\dot{n}_A'' + \dot{n}_B''} - c_A^{ret,IPd}} \quad (2.33)$$

In cui \dot{n}_A'' e \dot{n}_B'' rappresentano i flussi delle due specie chimiche A e B e c le concentrazioni; la simbologia è in analogia con la trattazione precedente e in particolare $c_A^{ret,IPd}$ fa riferimento alla concentrazione sulla superficie di scambio mentre c_A^{ret} quella nel seno della fase entrambe riferite alla specie chimica A .

Capitolo 3

Sintesi di membrane tramite Electroless Deposition

In questa sezione si farà riferimento alla produzione di membrane tramite tecnica electroless deposition (nel seguito ELD) già sommariamente spiegata nel capitolo introduttivo della tecnologie delle membrane basate sul palladio (§ 1.2.5). Più in particolare questa parte è strutturata considerando inizialmente i materiali ed i metodi presi in considerazione per la sintesi di membrane ed in seguito i risultati più incoraggianti ottenuti. Per quanto concerne la caratterizzazione, in termini di selettività e di permeabilità, per una trattazione più esaustiva si rimanda al corrispondente capitolo riguardante la permeazione (§ 5.3.2).

Il principale obiettivo di questo lavoro è stato indagare le relazioni tra le modalità operative per la produzione delle membrane ed i risultati in termini di permeabilità e di vita utile delle membrane stesse: questo ha portato alla definizione di un protocollo per i bagni di soluzione utilizzati sia nella fase di attivazione che in quella di deposizione. Sono stati presi in considerazione due differenti tipologie di produzione: uso di un metodo batch, più presente in letteratura [57, 58, 47, 59], ed uno in flusso nettamente più interessante per un possibile scale-up del sistema di deposizione.

Questa attività, cronologicamente, va situata nell'ultimo anno dell'attività del dottorato di ricerca ed è stata iniziata allo scopo di fornire indicazioni utili per uno sviluppo futuro. Pur non costituendo certamente la parte focale dall'attività di ricerca stessa, e considerando anche la novità della sintesi di membrane con coating metallico all'interno del dipartimento del DICMA, essa ha comunque portato a dei risultati incoraggianti sia in termini di selettività che di permeabilità delle membrane prodotte.

3.1 Materiali e Metodi

Per tutte le membrane prodotte in questo lavoro sono stati utilizzati supporti tubolari in α -allumina, fornite dalla Inopor Germania caratterizzate da uno strato macroporoso (con un diametro medio del poro pari a circa $3\mu m$ per uno spessore complessivo di circa 1.5 mm ed un top layer, nella parte esterna della stesse, con un diametro del poro pari a circa 70 nm per uno spessore di $20\mu m$). Un layer con una porosità intermedia è posizionato tra i due strati. I diametri esterno ed interno misurano rispettivamente 10 e 7 mm e la lunghezza complessiva è di 130 mm . Alle due estremità del supporto ceramico è presente una smaltatura di circa 15 mm per facilitare la connessione con il modulo di separazione. Per la preparazione delle soluzioni sono stati utilizzati Cloruro di Palladio (PdCl_2), Nitrato di argento (AgNO_3), Ammoniaca in soluzione acquosa al 30%, acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), acido cloridrico (HCl) ed idrazina monoidrata (N_2H_4). A causa della tossicità dei reagenti utilizzati, tutte le operazioni sono state effettuate sotto cappa. La preparazione delle soluzioni contenenti PdCl_2 ha seguito un preciso protocollo dovuto alla possibilità della formazione di complessi metallici differenti da quelli desiderati. In particolare sebbene il palladio preferenzialmente formi complessi con l'argento esachelato (EDTA) è possibile, nella fase di addizione dell'ammoniaca, la formazione di complessi Pd-NH_3 che non possono essere ridotti dalla successiva introduzione di N_2H_4 che risulta un agente troppo blando per tali complessi. In Tab. 3.1 si riportano gli step di addizione dell'ammoniaca e la conseguente variazione del pH della soluzione. Tra due iniezioni consecutive di ammoniaca si è mantenuta la soluzione in agitazione meccanica per circa 10 minuti.

Volume della soluzione <i>ml</i>	NH_3 Aggiunta <i>mol</i>	pH
148	0.00	3.33
165	0.30	10.12
185	0.65	10.51
198	0.88	10.62

Tabella 3.1: Aumento del pH della soluzione associato all'introduzione di NH_3 al 30 %.

La Fig. 3.1 mostra i passaggi utilizzati per la produzione delle membrane, in entrambi i metodi presi in considerazione in questo lavoro, dalla pulizia iniziale del supporto fino al testing in temperatura.

Prima di procedere con la fase di attivazione le impurezze presenti nelle membrane sono state rimosse attraverso lavaggi consecutivi in soluzioni di

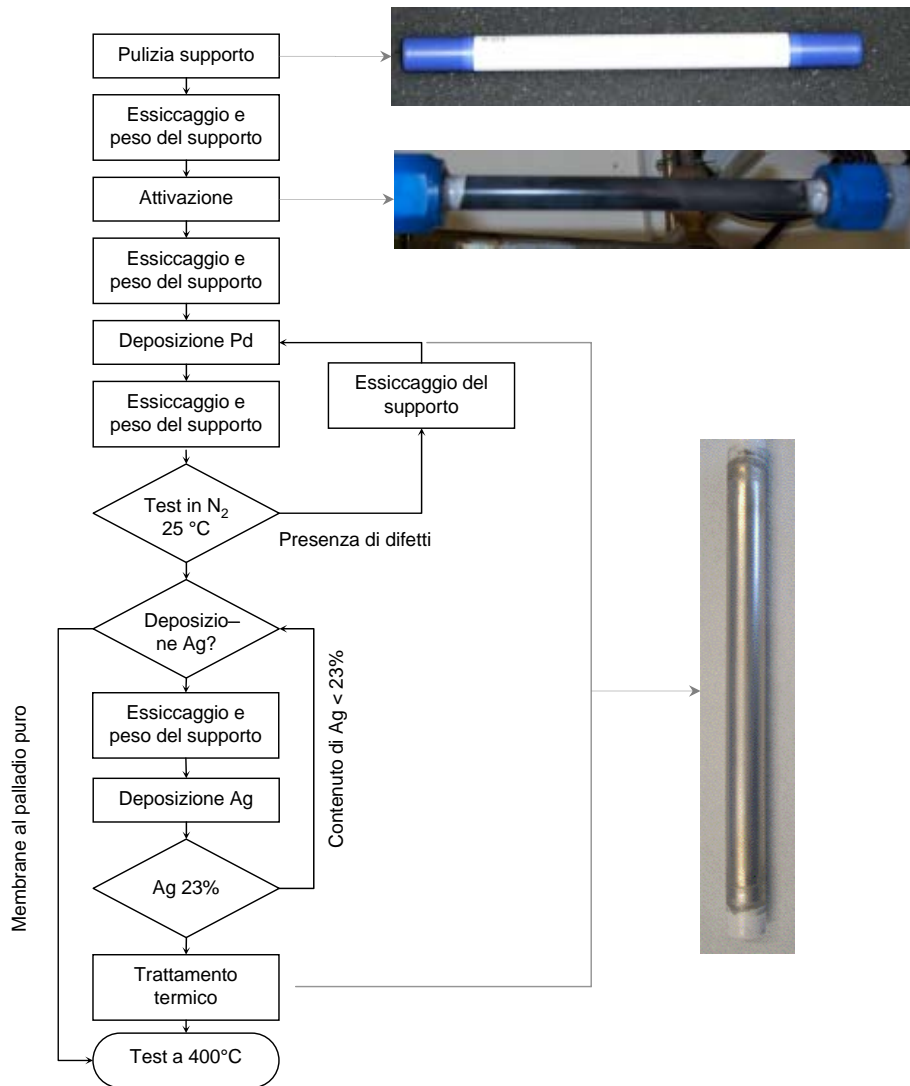
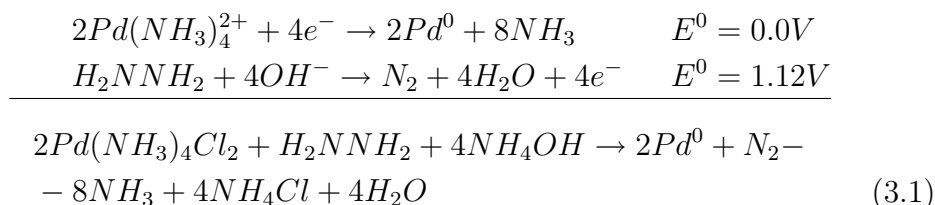


Figura 3.1: Protocollo di produzione delle membrane adottato in questo lavoro.

etanolo, acetone ed acqua, in bagno ad ultrasuoni, della durata di 30 minuti ciascuno. Al termine di questa fase le membrane sono state asciugate a 80°C sotto vuoto per non meno di 2 ore prima di essere pesate.

Attivazione del supporto

La superficie esterna dei supporti è stata attivata attraverso l'inserimento di semi di palladio prima di procedere con la vera e propria deposizione del coating metallico. Differenti studi hanno messo in evidenza l'importanza di questo passaggio per l'ottenimento di membrane prive di difetti. Inoltre la presenza di semi distribuiti in maniera uniforme nella superficie della membrana permette di ridurre notevolmente i tempi di ritardo della deposizione [60]. Il metodo che è stato utilizzato non richiede la presenza dello stagno [61] il quale può lasciare impurezze nel film finale metallico riducendone la capacità di scissione dell'idrogeno molecolare e diminuendone la capacità di assorbimento [62]. In questo lavoro è stato utilizzato come complesso metallico il Pd-EDTA ridotto successivamente da una blanda soluzione di idrazina. Il complesso metallico formato dall'EDTA risulta essere favorito, nelle condizioni di pH ($\cong 11$) e di temperatura utilizzate, rispetto a quello che il metallo potrebbe formare con l'ammoniaca. La reazione tra il precursore metallico e il riducente alcalino può essere espressa secondo le reazioni:



In Tab. 3.2 e 3.3 si riportano la composizione delle soluzioni per l'attivazione dei supporti: tale procedura è stata ripetuta un numero variabile di volte per i differenti supporti. Tale operazione è stata eseguita immergendo i supporti nella soluzione acida (v. Tab. 3.2) per 120 secondi ad una rotazione costante di 600 *rpm* seguita da una immersione, 120 secondi con le stesse modalità di agitazione, nella soluzione basica (v. Tab. 3.2); il processo avviene per entrambe le soluzioni a temperatura ambiente. Alla fine di questo ciclo gli eccessi di reagente vengono eliminati attraverso un lavaggio in acqua demineralizzata per circa 30 secondi. I cicli sono stati ripetuti fino all'ottenimento di una colorazione nerastra nella superficie esterna. L'osservazione sperimentale ha dimostrato che un'eccessiva fase di attivazione porta alla formazione di grani cristallini indesiderati nella superficie stessa che compromettono l'adesione del film metallico nel plating successivo.

Soluzione 1	HCl 1M	PdCl ₂ (quantità variabili)
Soluzione 2	N ₂ H ₄ 2M	NH ₃ 0.2M

Tabella 3.2: Soluzione acida e basica usate nella fase di attivazione. Le quantità di PdCl₂ sono riportate in Tab. 3.3.

Membrana BO-CER-	01	02	03	04	05	06
Volume della Soluzione 1	200 ml	200 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml
Volume della Soluzione 2	200 ml	200 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml
Quantità PdCl ₂	1g	1g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g
Numero di step	4 + 4	3 + 3	6	6	3	6
Rotazione del sup.	N/A	N/A	Dopo 4	Dopo 3	N/A	dopo 3

Tabella 3.3: Composizioni soluzioni utilizzate per l'attivazione delle membrane.

Alla fine di questa fase le membrane sono state asciugate ad una temperatura di 80°C in stufa da vuoto per una durata non inferiore alle 4 ore.

Electroless plating

L'electroless plating di Pd, e Ag, è una reazione elettrochimica eterogenea ed autocatalitica che avviene tra l'interfaccia solido-liquido esistente tra il substrato (ceramico o metallico) e la soluzione [60]. Dal punto di vista elettro-

Precursore Metallico (Pd/Ag)	PdCl ₂ AgNO ₃ (quantità variabili)
Agente Complessante	EDTA 8 g
Agente Riducente	N ₂ H ₄ (1M) 2 ml
Buffer	NH ₃ OH (30%) 48 ml

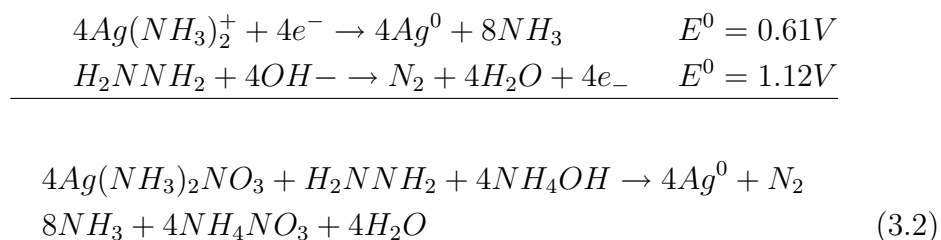
Tabella 3.4: Composizioni soluzioni utilizzate per il plating delle membrane. Le quantità di PdCl₂ sono riportate in Tab. 3.5.

chimico questa reazione può essere considerata come la somma di due processi separati: *i*) la reazione catodica, ovvero la riduzione degli ioni metallici, e *ii*) la reazione anionica ovvero l'ossidazione del riducente. Gli elettroni richiesti per la riduzione devono essere forniti dall'agente riducente. La riduzione del complesso Pd²⁺ a Pd⁰ metallico inizia utilizzando gli elettroni forniti dalla reazione tra l'idrazina e gli idrossidi (ossidazione anodica). Durante il processo di plating l'azoto è il principale prodotto gassoso generato ed è visibile, in sottili bolle, nella superficie interessata dal fenomeno del plating; d'altra parte l'NH₃ che risulta il principale prodotto della decomposizione del Pd(NH₃)₄Cl₂

Membrana BO-CER-	01	02	03	04	05	06
Quantità PdCl ₂	1g	1g	0.5g	0.5g + 0.2g	0.5g + 0.2g	0.7g
Vuoto	N/A	N/A	Si	Si	Si	Si

Tabella 3.5: Quantitativi di PdCl₂ utilizzati nella produzione delle membrane. Per la BO-CER-04 e BO-CER-05 a seguito della presenza di difetti nel coating dopo il test in azoto puro è stato necessario intervenire con una nuova smaltatura.

rimane in forma disciolta in soluzione. Le reazioni in presenza di palladio possono essere descritte secondo le Eq. 3.1 ed in analogia, quelle contenenti argento tramite le:



La composizione delle soluzioni utilizzate è riportata in Tab. 3.4 e 3.5: al fine di mantenere costante il pH della soluzione iniziale si è sempre considerato un eccesso di ammoniaca come soluzione tampone.

L'ELD dei supporti attivati è stata eseguita in due differenti modalità: un metodo in flusso continuo schematizzato in Fig. 3.2 ed un metodo batch (vedi Fig. 3.3) simile a quelli riportati in letteratura [57, 58, 47, 59]. Anche in questo caso tutta l'attività di produzione delle membrane, per ragioni di sicurezza, è stata eseguita sotto cappa. Per tutte le membrane prodotte la temperatura di deposizione del palladio è stata fissata a 40°C mentre per la deposizione dell'argento è stata utilizzata una temperatura superiore: 70°C. Effettivamente, a seguito dei primi test effettuati per la ricopertura con argento del supporto avente già plating in palladio, si è notata una maggiore difficoltà di adesione ed una cinetica decisamente più lenta, nei confronti del Pd, come riportato in letteratura [35]. In seguito si descriveranno rapidamente i set-up utilizzati.

Metodo in flusso

Con riferimento alla Fig. 3.2 il supporto attivato è stato montato in una cella in Pirex progettata con il fine di minimizzare il volume totale di soluzione da utilizzare. In tale cella un lato è chiuso con un tappo GL, con guarnizione in

PTFE nella parte bagnata, forato per permettere il passaggio della soluzione di plating, dall'altro lato il tappo presenta due entrate.

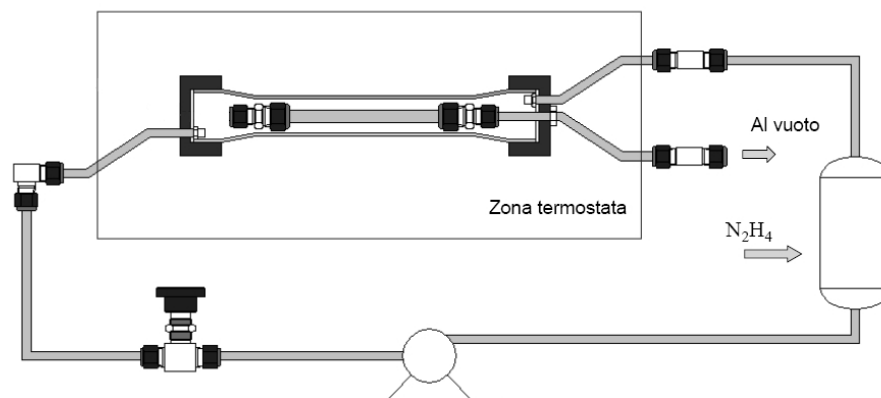


Figura 3.2: Impianto di deposizione in flusso utilizzato in questo lavoro.

Di queste quella acentrica serve per l'ingresso della soluzione, mentre la centrale ha due funzioni: la prima è quella di collegare l'interno della membrana con l'ambiente esterno e, la seconda, quella di fornire la corretta centratura e posizione della membrana a cui è solidalmente unita. La connessione con l'esterno è stata progettata al fine di poter utilizzare una depressione all'interno della membrana stessa in modo da convogliare il flusso di soluzione laddove il film metallico sia più difettivo. Infatti, una volta ottenuta una prima ricopertura della membrana, ad essa viene applicato un grado di vuoto via via crescente utilizzando una pompa da vuoto (Edwards). Tutti i tubi sono in teflon con un diametro interno di 4 mm. La pompa utilizzata per il ricircolo della soluzione ha tutte le parti in contatto con essa in PTFE ed una portata massima di 600 l h^{-1} . Prima di arrivare in cella il tubo incontra un loop per il preriscaldamento ed il raggiungimento della temperatura voluta di plating; questa è stata monitorizzata, tramite termocoppie P100 rivestite in teflon, sia nel serbatoio di accumulo del sistema che nel bagno stesso. Il volume totale del sistema è pari a 200 ml.

Il processo di plating inizia una volta che viene introdotta l'idrazina nel serbatoio di ricircolo operazione effettuata per promuovere la miscelazione; prima di questa operazione si attende, in ogni caso, il raggiungimento di una temperatura stabile e prossima a quella desiderata.

Metodo in batch

In questo caso il supporto attivato viene montato, tramite una connessione in teflon, all'albero di un motore con rotazione costante e pari a 600 ± 10 rpm passante su un tappo GL forato per la connessione al cilindro utilizzato per contenere la soluzione. L'altra estremità della membrana è chiusa con un raccordo anch'esso in teflon.

Il cilindro contenente i 200 ml di soluzione viene inserito all'interno di un

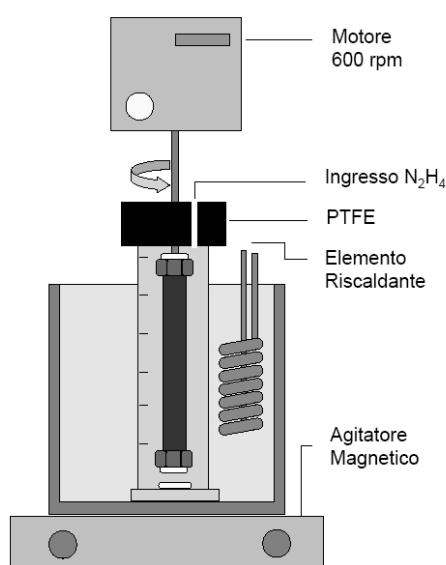


Figura 3.3: Impianto batch utilizzato in questo lavoro.

bagno termostatico ed un'ulteriore agitazione meccanica, in aiuto a quella fornita dal motore, proviene da un'ancoretta magnetica inserita all'interno del liquido movimentata ed un agitatore: uno schema dell'apparato sperimentale è mostrato in Fig. 3.3. In questo caso al termine di una prima fase di deposizione per l'applicazione del vuoto si rende indispensabile la disconnessione dell'albero portante la membrana ed una nuova connessione con il piping collegato con la pompa da vuoto. In quest'ultimo caso la movimentazione della soluzione è affidata alla sola ancora magnetica. Per quanto riguarda il grado di vuoto utilizzato in queste prove si è mantenuto costante il protocollo definito per il sistema in flusso.

Dopo la deposizione successiva dei due metalli è indispensabile un trattamento termico al fine di ottenere una lega tra i due elementi. Questo

processo richiede temperature elevate ($T_{400} \div 600^{\circ}\text{C}$) e lunghi tempi di attesa ($10 \div 20 h$).

3.2 Risultati e discussione

Come detto in precedenza in questa fase si farà dapprima una discussione dei risultati ottenuti nella sintesi delle membrane, attività affiancata solo nell'ultima parte del dottorato di ricerca e che risulta tuttora in itinere, rimandando al corrispettivo capitolo (§ 5.3.2) la caratterizzazione sul piano della selettività e della permeabilità. Le prime due membrane prodotte BO-CER-01 e BO-CER-02 sono state un test del set-up dell'apparato e non sono state testate ad elevata temperatura. Le membrane BO-CER-03 e BO-CER-04 sono state prodotte attraverso il metodo in flusso, mentre le BO-CER-05 e BO-CER-06 sono state prodotte utilizzando il metodo in batch.

Il film di palladio depositato nella membrana BO-CER-01 non è risultato adeso al supporto: nella procedura di attivazione, infatti, si è notata la presenza di numerosi cristalli di dimensioni visibili ad occhio umano che hanno determinato una superficie non omogenea e rugosa. Per tale ragione si è pensato di modificare sostanzialmente la procedura di seeding tra la BO-CER-01 e la BO-CER-02. In particolare, utilizzando, in prima battuta, come metro di stima della bontà della procedura di seeding il viraggio di colore tra il bianco ed il nero [58] si è passati ad un numero totale di cicli di attivazione a 6 riducendo, contemporaneamente il quantitativo di soluzione a 100 ml, pur mantenendo inalterata la composizione della soluzione stessa. Il test delle membrane BO-CER-01 e BO-CER-02 alla temperatura ambiente ed in corrente di azoto puro ha rivelato la presenza di pin-holes nella membrana; tali difetti erano situati in maniera asimmetrica rispetto alla lunghezza della membrana indicando come preferenziale punto di accentrimento difettivo la metà superiore, ovvero quella attaccata al rotore. Per tale ragione, nelle membrane successive si è deciso di ruotare verticalmente la membrana al fine ottenere una più omogenea deposizione dei semi. Per tutte le altre membrane da BO-CER-03 a BO-CER-06 il volume totale di soluzione è rimasto immutato a 100 ml.

Il plating del Pd e Ag è stato eseguito in maniera sequenziale (partendo dal palladio) al fine di aver un migliore controllo sulla composizione del coating finale. Per le membrane BO-CER-04 e BO-CER-05, infatti, si è provveduto, al termine della ricopertura in palladio, al plating con argento. L'esatto ammontare di PdCl_2 è riportato in Tab. 3.5 alla temperatura di 40°C per il Pd e 70°C per l'Ag. L'idrazina è stata utilizzata come reagente limitante per il primo step in palladio. Per avere un confronto tra i due metodi differenti

Membrana	Spessore del film Pd (Pd-Ag) μm
BO-CER-03	7.6
BO-CER-04	16.4
BO-CER-05	9.8
BO-CER-06	7.6

Tabella 3.6: Spessore medio per le membrane BO-CER-0(3,4,5,6) calcolato attraverso la differenza di peso.

presentati il volume della soluzione è rimasto invariato in tutte le prove. Come detto al termine di una prima fase di deposizione si è provveduto ad applicare un grado di vuoto al sistema via via maggiore, applicando una depressione nel lato interno della membrana [58]. Al termine della deposizione la pressione letta al manometro nella linea di connessione con la pompa è stato di $920 \pm 20 \text{ mbar}$.

La fase di test in azoto alla temperatura ambiente è stato effettuato per tutte le membrane applicando una pressione differenziale di 1 bar ed inserendo le membrane in un cilindro contenente acqua. La presenza di piccole bolle nella superficie delle membrane BO-CER-04 e BO-CER-05 (vedere Tab. 3.5) suggeriva la presenza di difetti ed ha dunque portato ad una successiva deposizione di palladio al termine della quale non è stato più notato tale fenomeno. Successivamente a questa fase, attraverso la differenza di peso tra supporto tal quale e membrana finale, è stato possibile effettuare una stima grossolana dello spessore nell'ipotesi di un ricoprimento omogeneo del film metallico. Tale stima dovrà essere confermata da prove al SEM sulla cross-section del materiale sezionato in vari punti. In Tab. 3.6 è presente una comparazione tra gli spessori calcolati delle membrane BO-CER-0(3,4,5,6).

L'esatto ammontare del AgNO_3 utilizzato nella soluzione di plating di argento è stato determinato considerando come obiettivo la produzione di una membrana al 77 % di Pd in peso [30, 18] considerando il valore totale di palladio presente nel film metallico. In questo caso l'idrazina è stata utilizzata come reagente limitante; come possibile vedere dalla Fig. 3.4 la deposizione di Ag ha avuto rendimenti molto più modesti rispetto a quella in palladio. In ogni caso il target iniziale, ovvero ottenere membrane a circa il 23 % di Ag in peso, può essere considerato raggiunto. Anche in questo caso future prove attraverso tecnica EDX-SEM dovranno confermare queste stime di massima sulla composizione.

Al termine delle deposizioni le membrane metalliche sono state trattate in temperatura all'interno del modulo di permeazione descritto nel relativo

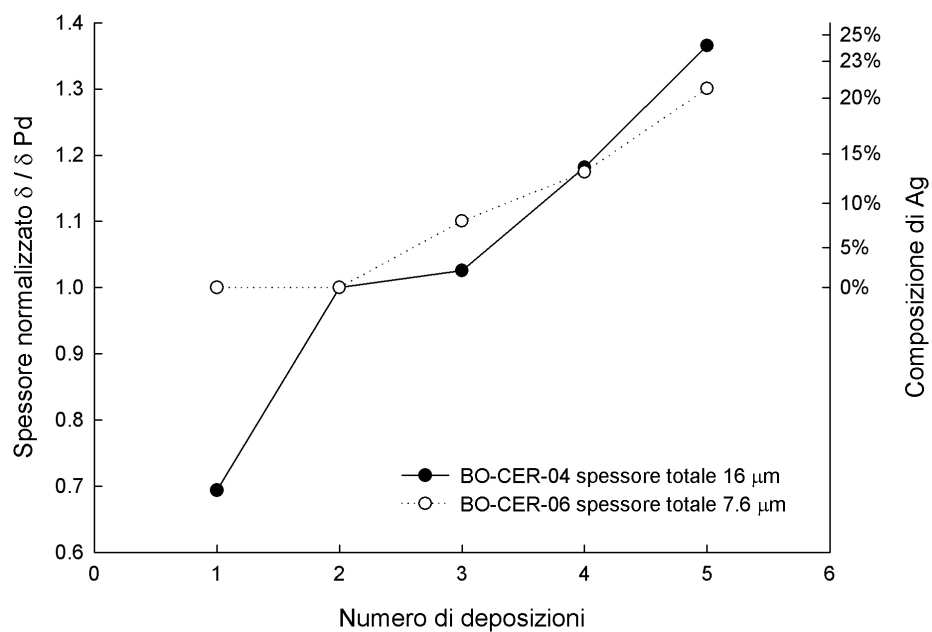


Figura 3.4: Spessore adimensionalizzato rispetto allo strato di palladio e concentrazione di argento per le membrane BO-CER-04 e BO-CER-06.

capitolo (§ 5.1). Al fine di ottenere una lega, a partire da layer sovrapposti di metalli differenti è necessario utilizzare temperature elevate e tempi dell'ordine delle decine di ore. Il trattamento termico è stato condotto considerando un gradiente di $100^{\circ}\text{C h}^{-1}$ e con step intermedi per la stabilizzazione della temperatura stessa, in corrente di azoto, al termine della quale l'alimentazione è stata modificata passando all'idrogeno con portata pari a 1 NL min^{-1} . Anche in questo caso, si vuole mettere in evidenza come, data la novità di questo tipo di indagine sperimentale presso i laboratori del DICMA, tale analisi non è stata effettuata in modo esaustivo ma al solo fine di trarre indicazioni utili per muoversi nella conoscenza e approfondimento di tali fenomeni. Per tale ragione la membrana BO-CER-04 è stata trattata termicamente a 600°C ed in flusso di idrogeno per 4 cicli dalla singola durata di 8 ore consecutive. Tra le prove si è portato il sistema, mantenendo invariata l'alimentazione di idrogeno e con una differenza di pressione tra lato monte e valle di 1 bar, alla temperatura di 400°C e riportato nuovamente alla temperatura di trattamento termico al fine di avere informazioni sulla stabilità delle proprietà del coating. Durante le rampe di raffreddamento e di riscaldamento è stato deciso di utilizzare un gradiente termico pari a $50^{\circ}\text{C h}^{-1}$. Il permeato di idrogeno, così come la temperatura, è stato registrato al fine di poter ottenere sull'evolversi del permeato in funzione del tempo. Il processo di annealing è stato considerato terminato quando il flusso di permeato di idrogeno a 400°C è rimasto costante prima e dopo il 4° trattamento termico. Per le altre membrane prodotte la durata del trattamento termico è stata superiore alle 48 ore per avere un buon margine di sicurezza rispetto ai risultati appena visti.

Al fine di avere dei dati a disposizione per poter affrontare le conclusioni relative a questa parte si riportano dei risultati complessivi per le prove di permeazione (vedere Tab. 3.7) rimandando poi al corrispettivo capitolo (§ 5.4) un'analisi più approfondita e comparata con altre membrane testate. Per quanto concerne la BO-CER-03, non figurante in Tab. 3.7, dopo alcune prime prove in temperatura con azoto a dei punti preliminari con idrogeno, la membrana ha subito un distaccamento del coating selettivo e non è dunque stato possibile valutare con precisione le sue caratteristiche.

Membrana	Composizione % in peso	Spessore μm	Permeanza $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-0.5}$	Selettività	Tempo di prova h
BO-CER-04	76% Pd-24% Ag	16.4	$1.14 e^{-3}$	31.0	310
BO-CER-05	100% Pd	9.8	$1.23 e^{-3}$	∞	790
BO-CER-06	79% Pd-21% Ag	7.6	$9.82 e^{-4}$	4.43	440

Tabella 3.7: Risultati in termini di permeabilità e selettività delle membrane prodotte tramite tecnica ELD.

3.3 Conclusioni

I principali obiettivi di questa parte del lavoro possono dirsi raggiunti. In primis è stata messa a punto una tecnica per sintetizzare membrane metalliche con Pd o leghe Pd-Ag. In questa fase iniziale dell'attività è stato necessario munirsi degli strumenti e delle tecniche attraverso la consultazione bibliografica e visite specifiche ad istituti con esperienza in tale settore. Sebbene la bontà delle tecniche utilizzate ad oggi per la determinazione degli spessori e delle composizioni dovranno essere confermate attraverso osservazioni al microscopio SEM, i primi risultati ottenuti possono definirsi sicuramente interessanti.

Su quattro dei sei supporti ceramici su cui si è concentrata questa analisi è stata eseguita con successo la tecnica dell'ELD: due delle quali attraverso la tecnica in flusso continuo e le altre due con il metodo batch. Tali membrane sono state testate ad elevate temperature con idrogeno.

La procedura utilizzata per la deposizione di palladio risulta essere inferiore alle 8 ore per entrambi i metodi utilizzati. Attraverso l'ottimizzazione del numero di cicli nella fase di attivazione del supporto ceramico e l'introduzione di una lieve depressione all'interno della membrana nella fase di plating si sono ridotti notevolmente i punti difettivi delle membrane. Per quanto concerne la caratterizzazione delle proprietà di trasporto, rimandando come detto l'analisi comparata con le altre testate in questo lavoro di tesi allo specifico capitolo (§ 5.4), la membrana effettuata in procedura batch con puro palladio (BO-CER-05) ha dato risultati superiori alle aspettative fornendo una selettività infinita, e quindi assenza di difetti, una buona riproducibilità dei risultati, una permeanza ed un tempo di vita superiore a tutte le altre membrane prodotte in questo lavoro.

Attualmente sono in corso numerose prove per caratterizzare in modo più rigoroso i film selettivi ottenuti. In particolare sono state prodotte altre 6 membrane, trattate in temperatura per l'ottenimento di una lega, che saranno analizzate attraverso prove al SEM.

Capitolo 4

Prove di assorbimento

In questa sezione si farà riferimento alla trattazione dei risultati ottenuti nell'analisi dell'assorbimento di idrogeno da parte di due membrane metalliche ottenute tramite tecnica ELD. Lo scopo è essenzialmente espandere il campo di analisi sperimentale al di fuori del range studiato nella letteratura principalmente per membrane al 20% circa in peso di argento, come visto le più attraenti per il mercato delle membrane per separazione di idrogeno. Allo scopo di validare i dati ottenuti è stata effettuata anche una campagna di analisi su campione di palladio puro sul quale, invece, esistono diversi dati di letteratura anche ad elevate temperature. Su quest'ultimo, in virtù della defferente geometria (campione cilindrico) è stato possibile effettuare anche un'analisi del coefficiente di diffusione cosa non possibile per i campioni su film metallico (aventi spessori dell'ordine di $10 \mu m$) e della coesistenza bifasica della fasi idrurica α e β .

4.1 Metodi

Le prove di assorbimento sono state effettuate con l'ausilio di una elettrobilancia a sospensione magnetica Rubotherm[®] (schematizzata in Fig. 4.1) in grado di operare in campi di esercizio estremamente ampi (fino $500^{\circ}C$ e 150 bar); permettendo dunque il calcolo, in tali condizioni, di diverse proprietà di trasporto quali la solubilità e il coefficiente di diffusione. La risoluzione del sistema è estremamente elevata essendo la bilancia in grado di registrare variazioni di peso di $1 \mu g$, con accuratezza di $\pm 2 \mu m$ con provini fino a 10 grammi di peso totale.

La caratteristica fondamentale che rende unico tale strumento risiede nell'accoppiamento magnetico tra l'organo di misura ed il reference su cui è montato il provino. Quest'ultimo rimane infatti solidale al cosiddetto ma-

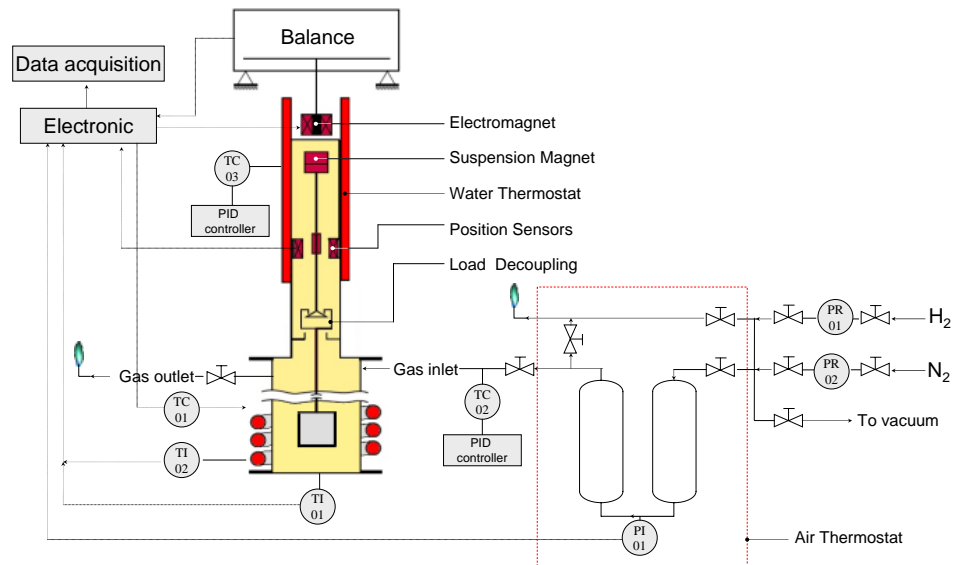


Figura 4.1: Schematizzazione della bilancia rubotherm e del condizionamento dei gas in ingresso.

gnete a sospensione composto da un magnete permanente (vedere Fig. 4.1) mantenuto fermo, in uno stato di libera sospensione, da un elettromagnete tramite un controllo elettronico: tale controllo PID, modulando l'intensità di corrente, assicura la corretta posizione rispetto al rilevatore di posizione e, contemporaneamente agendo sul voltaggio, è in grado di mantenerlo in posizione perfettamente verticale. L'elettromagnete è poi collegato a sua volta alla bilancia vera e propria a cui trasferisce la forza peso del provino. La massa del campione è dunque calcolata in base al segnale della bilancia ed all'intensità di corrente circolante all'interno dell'elettromagnete che si trova in condizioni di esercizio stabili e, cosa più importante, risulta fisicamente separato dalla camera della prova. L'ambiente di prova dunque non può interferire con la strumentazione elettronica e ciò permette di eliminare la gran parte delle restrizioni presenti nei metodi gravimetrici tradizionali (temperature e pressioni elevate, uso di fluidi corrosivi e conduttivi etc.).

Il controllo della temperatura è diversificato a seconda della tipologia di prova da effettuare. Infatti il controllo per le alte temperature è affidato ad un controllore a cascata che modifica dinamicamente il set-up di una resistenza riscaldante mentre per le basse temperature ci si avvale di un bagno termostatico che serve in serie due camicie. Nel primo caso al fine di diminuire le oscillazioni di temperatura ci si avvale di una camicia di materiale

refrattario con cui avvolgere la parte esterna della camera di prova. Quando le temperature di prova sono superiori a 300°C, il sistema prevede, inoltre, il raffreddamento dell'elettronica della bilancia attraverso la circolazione di acqua refrigerata da un dito freddo; ciò al fine di stabilizzare il segnale ed evitare il danneggiamento dell'elettronica di misura. La pressione è infine controllata tramite valvole manuali e monitorata per mezzo di un manometro piezoresistivo (Druck) con precisione nell'ordine del centesimo di bar.

Il set-up dell'apparato permette di svolgere prove sia statiche che in flusso al fine di evitare possibili accumuli del composto immiscibile nella matrice qualora si operi con miscele. A tale scopo è stata, anche, considerata la possibilità di campionare il contenuto della camera di prova mediante un'uscita collegata al gas-cromatografo; è inoltre stata prevista una linea di lavaggio e spurgo del sistema con inerte (azoto tecnico) che porta i gas di prova verso un bruciatore posto sotto cappa.

Il sistema di condizionamento dei gas in ingresso è composto da due serbatoi di precarica del volume complessivo di 1 l in acciaio al carbonio AISI 316L collegati alle linee dei gas in ingresso, all'ingresso della bilancia, alla pompa da vuoto ed anche direttamente al bruciatore per effettuare polmonazioni e prove di desorbimento. Questo sistema è all'interno di un box di policarbonato e la temperatura viene mantenuta a 30°C tramite un termostato ad aria. In uscita dai serbatoi di precarica il gas incontra una resistenza termica a cartuccia (Watlow 1/4 di pollice) con incorporata una termocoppia di tipo K che permette di portare il gas alla temperatura di prova prima di raggiungere la camera del provino. Questo ulteriore accorgimento termico è governato da un controllore elettronico PID dedicato.

Accanto all'accoppiamento magnetico, che come detto rappresenta sicuramente l'aspetto più innovativo di tale strumento, esiste anche un accoppiamento meccanico. Tale giunto ha lo scopo di dare la possibilità di monitorare l'andamento nel tempo del peso di un reference in acciaio che, come tale, non può essere influenzato dall'assorbimento. Il sistema di taratura permette di ricalibrare la bilancia anche a prova in corso ed è ottenuto suddividendo il sistema su cui è montato il provino in due parti congiunte con una gabbia. Tale gabbia può, o meno, appoggiarsi su un anello solidale alla camera di prova. In tale modo si hanno due possibili posizioni (vedi Fig. 4.2): la prima è la posizione di misura in cui la gabbia è in libera posizione e la forza peso viene totalmente trasmessa alla bilancia, la seconda è la posizione di *zero point* in cui la gabbia è appoggiata e solamente la parte superiore del reference può essere pesata dall'elemento sensibile. La variazione di peso di tale parte del reference è associata da un lato ovviamente al galleggiamento, dall'altro ai disturbi esterni avvertiti dall'elemento sensibile della bilancia. Tramite questo accorgimento è quindi possibile epurare di ulteriori errori il peso letto dalla

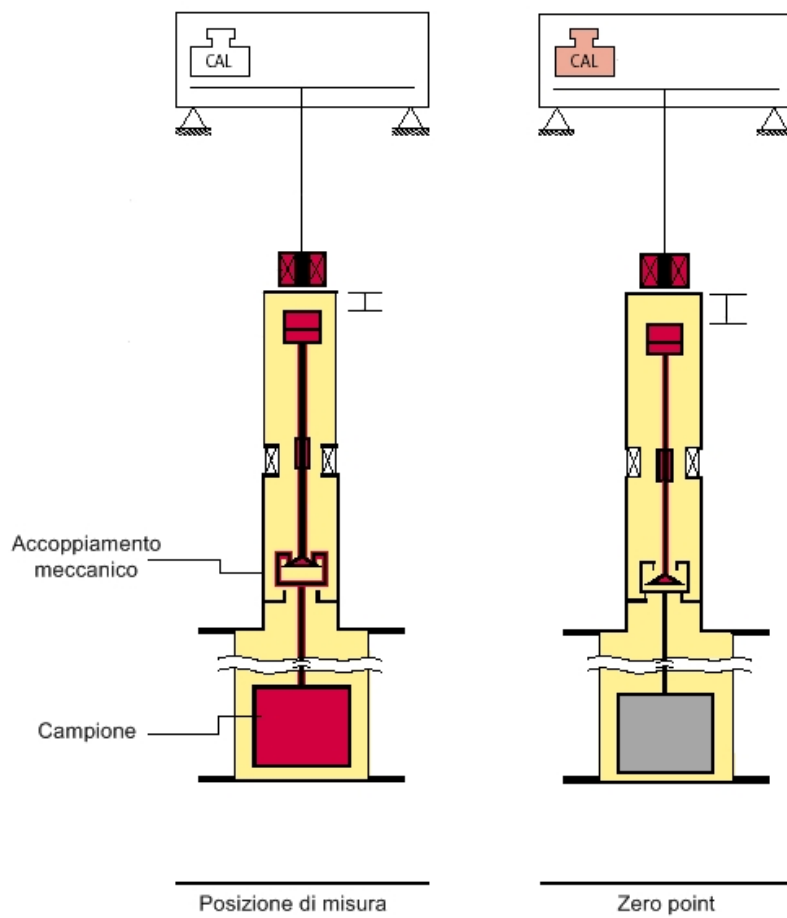


Figura 4.2: Accoppiamento meccanico e trasmissione del peso: posizione di misura e di zero-point.

bilancia ed avere anche una conferma indiretta sulla densità del gas utilizzato.

Al fine di tenere conto della forza di galleggiamento, quest'ultima può essere calcolata secondo la relazione generale:

$$M = M_i(p, T) - M_0(0, T) + \rho_{gas}(p, T) \times \left(\frac{M_{Me}}{\rho_{Me}} + V_r \right) \quad (4.1)$$

In cui M_{Me} , M_i e M_0 rappresentano rispettivamente il peso del campione, il peso letto alla temperatura T e alla pressione p e a pressione nulla; ρ_{gas} e ρ_{Me} rappresentano la densità del gas e quella del metallo (o lega) ed infine V_r il volume del reference. La densità del gas è stata calcolata utilizzando l'equazione di stato RKS [63].

Il protocollo sperimentale di prova prevede, dopo un'evacuazione a temperatura ambiente dell'apparato, una rampa termica di riscaldamento con gradiente massimo pari a 1°C min^{-1} sempre in vuoto dinamico. Una volta stabilizzata la temperatura, il peso e lo zero point si mantiene la bilancia e la zona di condizionamento termico in vuoto statico anche al fine di valutare possibili perdite al vuoto. La prova può procedere solamente in condizioni di ottima stabilità del peso ($\pm 2\mu\text{g}$). Tale stabilità può non essere scontata alle alte ed altissime temperature anche a causa delle dilatazioni termiche dei materiali che modificano sostanzialmente la luce esistente tra la gabbia e l'anello fisso (vedi Fig. 4.2). Le posizioni stabili trovate a temperatura ambiente possono essere decisamente differenti da quelle in temperatura: per tale ragione è possibile intervenire su una vite che regola la distanza tra anello e gabbia.

L'acquisizioni dei dati, così come l'impostazione di tutti i parametri di temperatura e di tempo della prova, è completamente automatizzata tramite il software commerciale MessPro[®] messo a disposizione dalla casa costruttrice del sistema.

4.2 Risultati e discussione

4.2.1 Film F1

Il campione denominato F1 è stato ottenuto tramite tecnica ELD dall'Università di Messina tramite plating contemporaneo del palladio e argento. Questo primo provino è stato testato alle temperature di 200, 300 e 400°C fino a pressioni di idrogeno di circa 12 bar ed in seguito è stato caratterizzato tramite una tecnica EDX-SEM per verificare, almeno per ciò che attiene la superficie del provino, il contenuto di argento presente in lega. Tale composizione è risultata comunque prossima a quella stimata e simile sulle due facce del

film come possibile osservare in Fig. 4.3 e nella Tab. 4.1. Il controllo della composizione ponderale di argento si è reso necessario proprio a causa della tecnica di sintesi utilizzata che non permette un controllo accurato della composizione. Al fine di valutare anche la presenza di accumuli di metallo non in lega è stata eseguita una mappatura della superficie (vedere Fig. 4.4) che ha dimostrato una buona omogeneità della lega stessa.

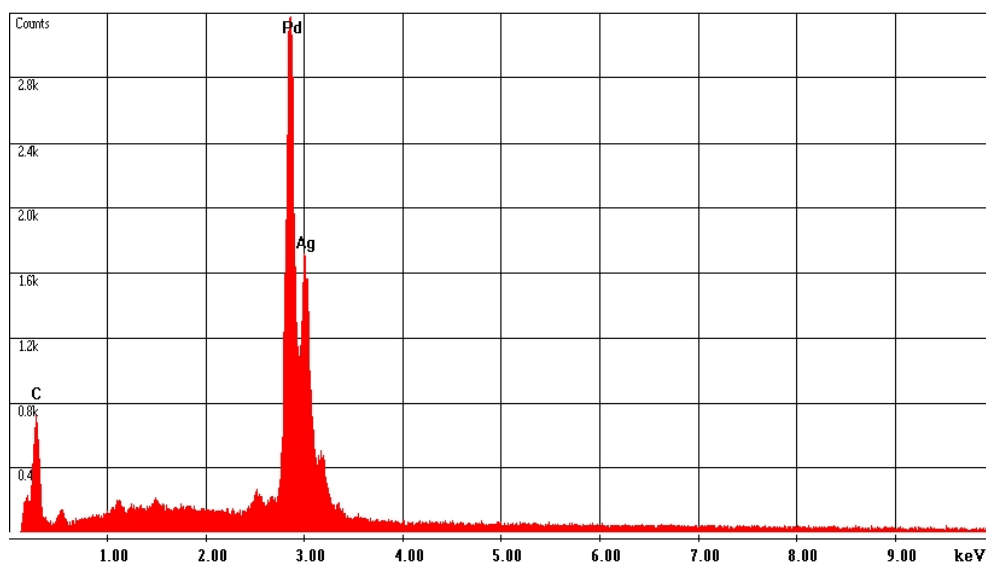


Figura 4.3: Concentrazione media della superficie (1 in Tab. 4.1) del campione F1 utilizzato per le prove di assorbimento dopo esposizione ad idrogeno tramite tecnica EDX-SEM. L'area effettiva dell'analisi risulta essere $200\mu m \times 200\mu m$. In Tab 4.1 sono riportati i valori di concentrazione come ottenuti dall'analisi sperimentale.

Superficie	Elemento	% in peso	% Atomica
1	Pd	78.36	78.60
2	Pd	79.31	79.54

Tabella 4.1: Percentuali ponderali di Ag e Pd nella lega. Le due superfici rappresentano: 1 il lato cresciuto a contatto con il supporto ceramico, 2 la superficie esterna libera.

Passando all'analisi delle isoterme di solubilità (vedere Fig. 4.5) è possibile vedere come solo nel campo dei bassi rapporti atomici (quindi ad elevate temperature o pressioni molto modeste), le isoterme di assorbimento ottenute

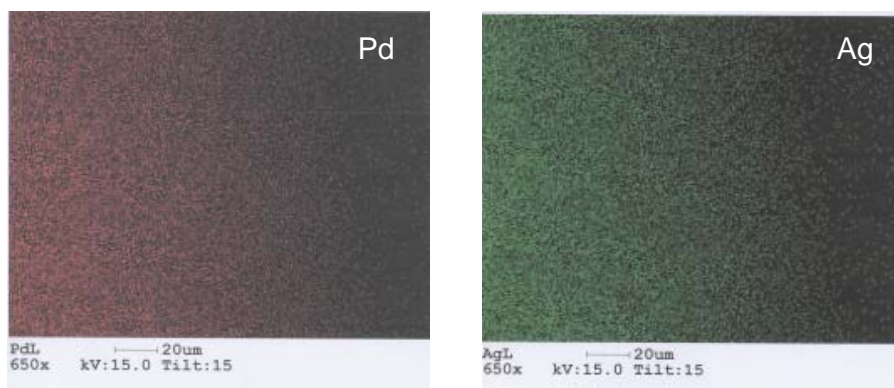


Figura 4.4: Mappa della superficie del film F1.

possono essere descritte con buona approssimazione dall'equazione di Sieverts (Eq. 2.6).

Per un'analisi più accurata dei dati si deve fare riferimento alla trattazione più rigorosa descritta nel capitolo degli aspetti teorici (vedere paragrafo 2.1). Considerando infatti i dati a nostra disposizione sul tenore di argento in lega sia nominali che ricavati tramite tecnica EDX-SEM ed utilizzando i valori presenti in letteratura per i vari termini presenti all'interno dell'espressione per il potenziale chimico di eccesso (Eq. 2.7) si può predire l'andamento della solubilità dell'idrogeno anche in regioni al di sopra del limite di validità della legge di Sieverts ($\lim_{\eta \rightarrow 0}$).

In Fig. 4.6 è riportato l'andamento dei dati sperimentali espressi come pressione di idrogeno gassoso (in Torr) sulla solubilità espressa in rapporto atomico (atomi di idrogeno su atomi di lega) alle temperature di 200, 300 e 400° C e i dati sperimentali ricavati per analoga lega fino alla temperatura di 148°C. Le linee continue, che descrivono i dati sperimentali collezionati in questo lavoro, sono state ricavate ottimizzando la costante di Sieverts; mentre per quanto riguarda i termini di scostamento protonico ed elettronico (§ 2.1.2) sono stati utilizzati i valori rispettivamente riportati in Tab. 2.1 e nel lavoro di Brodowsky [64]. L'andamento della costante di Sieverts è riportato in un diagramma tipo Arrhenius in Fig.4.7 e i dati così ottenuti sono anche riportati, per completezza, in Tab. 4.2. Si può notare come essi siano in ottimo accordo con le estrapolazioni che possono essere fatte dai dati in letteratura ricavati per temperature nettamente inferiori.

Dall'andamento dei valori della costante di Sieverts con la temperatura, nel $\lim_{\eta \rightarrow 0}$, è possibile ricavare il termine invariante con T, ΔS^0 , e il termine entalpico, ΔH^0 : tali valori sono riportati in Tab. 4.3 e messi a confronto con

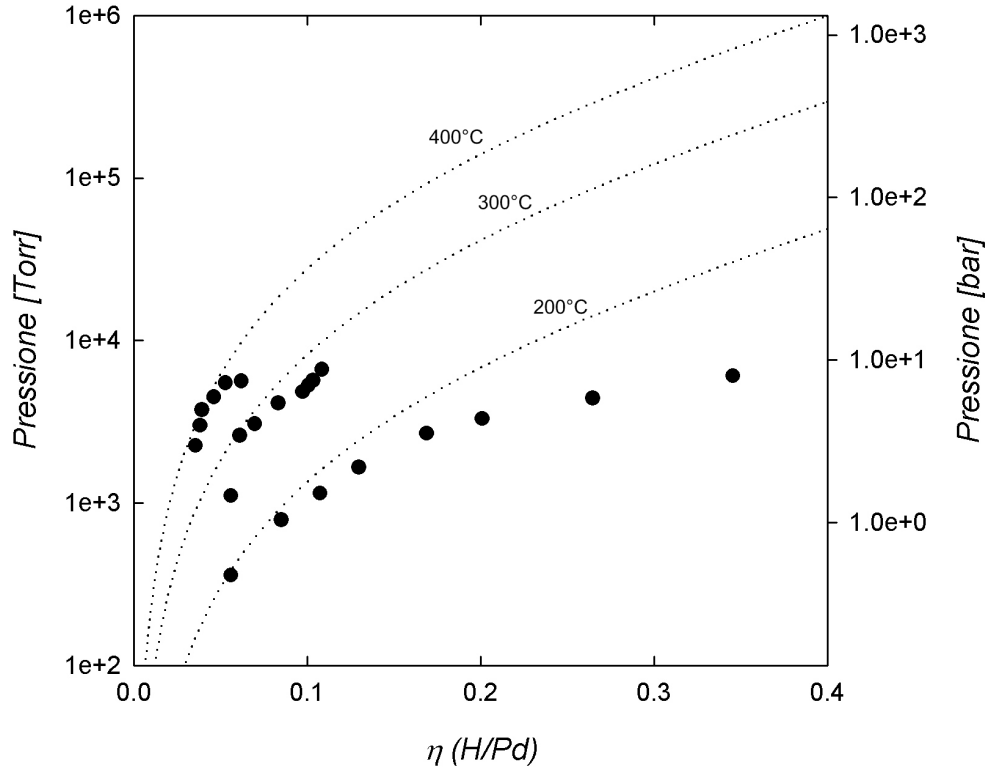


Figura 4.5: Isotherme di assorbimento per il film F1: i simboli pieni rappresentano i punti sperimentali e le linee le curve calcolate a partire dalla legge di Sieverts.

T °C	$\ln(K_s)$
200	5.85
300	6.72
400	7.20

Tabella 4.2: Valori della costante di Sieverts, per il film F1, calcolati dall'andamento dei dati sperimentali in tutto il campo di indagine.

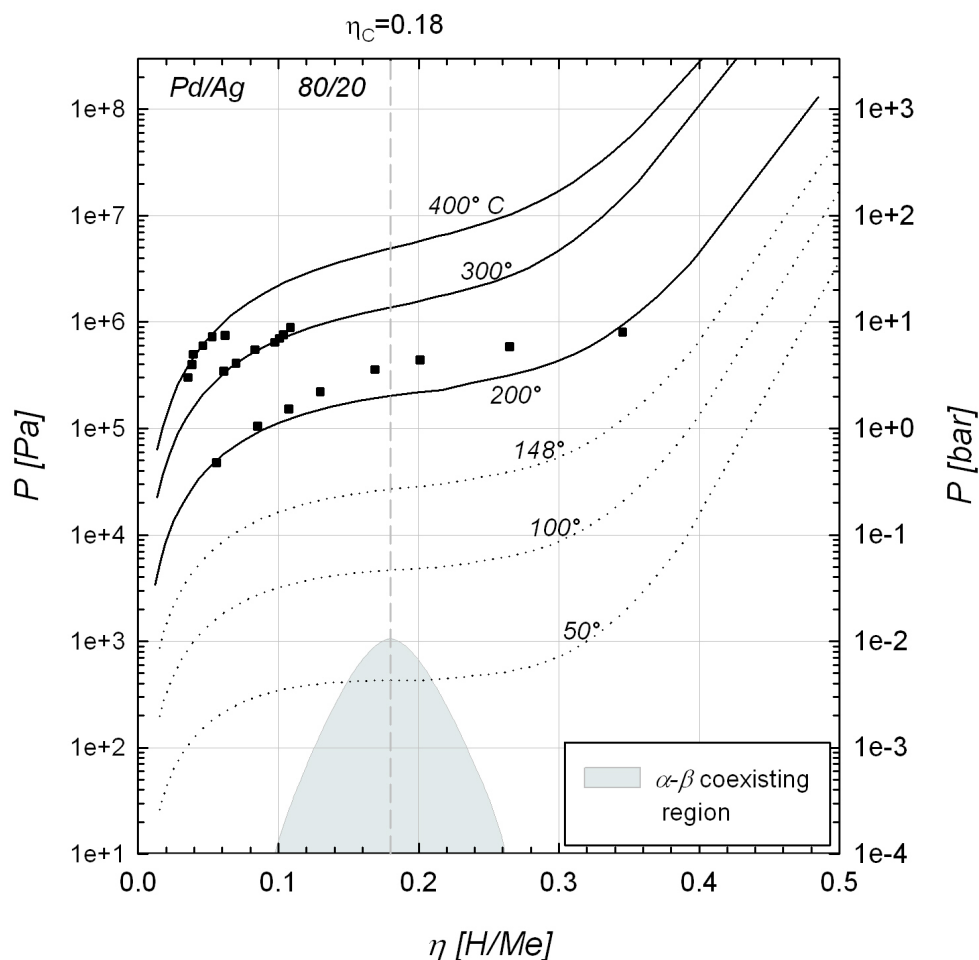


Figura 4.6: Andamento dei dati sperimentali al di sopra del limite di Sieverts e confronto con i dati sperimentali ricavati a temperature inferiori a 148°C per leghe al 20%w di argento. I simboli pieni rappresentano i dati sperimentali ricavati in questo lavoro. Le linee continue rappresentano la descrizione dei risultati sperimentali utilizzando: per il termine di interazione protonica i valori riportati in Tab. 2.1 mentre per il termine elettronico e della costante di Sieverts i valori riportati nel lavoro di Brodowsky (H. Brodowsky, 1972). E' visibile anche l'area di coesistenza bifasica $\alpha - \beta$ così come il punto critico di tale sistema.

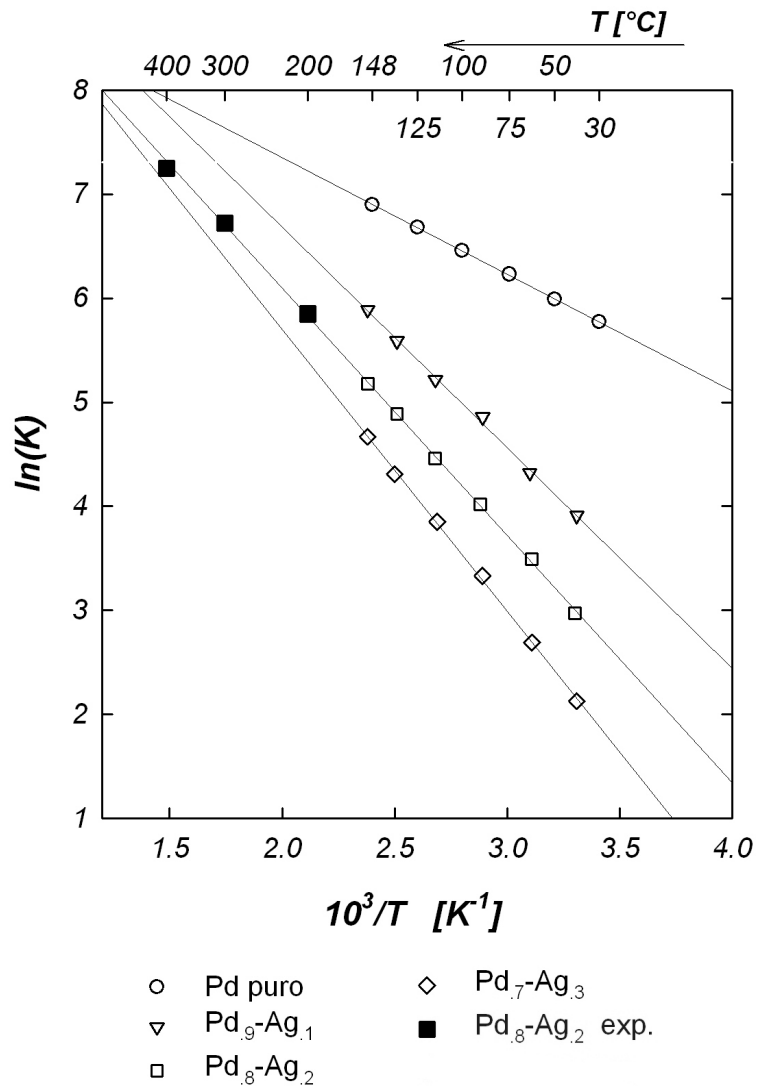


Figura 4.7: Andamento delle costanti di Sieverts ottenute da questo lavoro, per il film F1, e confronto con i dati estrapolati dalla letteratura.

dati di letteratura. Si noti che nei lavori citati piuttosto che all'Eq. 2.23 si fa riferimento alla seguente:

$$\ln K_s = -\frac{\Delta H^0}{2RT} + \frac{\Delta S^0}{2R} \quad (4.2)$$

ottenuta scrivendo la reazione di dissociazione con riferimento all'idrogeno molecolare piuttosto che atomico come fatto nel paragrafo di teoria (§ 2.3). Nel seguito, dunque, ad essa si farà riferimento per i confronti tra i diversi dati. Dai dati riportati si evince una rilevante dispersione dei valori di ΔH^0 e ΔS^0 che variano sensibilmente a seconda degli intervalli di temperatura a cui sono stati ricavati i dati sperimentali, in tal senso perciò i dati ottenuti nel presente lavoro senza ricorrere ad approssimazioni, anch'essi riportati in Tab. 4.3, cadono ottimamente all'interno del range di valori riportati. Considerando la tabella in particolare si può notare che i valori di ΔS^0 ricavati da Brodowsky [64] sono superiori a quelli ricavati da Sieverts [65] per analoghe membrane. Si tenga presente che i dati di Sieverts [65, 66, 67] fanno riferimento a prove di assorbimento i cui dati sono stati descritti tramite l'equazione approssimata (vedere Eq. 2.6) valevole solo ai bassi rapporti atomici mentre i dati di Brodowsky sono stati trattati non ricorrendo a questo tipo di approssimazione. Inoltre i risultati sperimentali di Sieverts, benché condotti in una finestra di temperature maggiore rispetto a quelli di Brodowsky, sono stati ricavati alla pressione atmosferica.

Con riferimento alla Fig. 4.8 si può evidenziare la presenza di due differenti zone: la prima (con $\eta \in (0, 0.02]$) in cui si ritiene valida l'approssimazione di Sieverts ed una seconda (con $\eta > 0.02$) in cui la descrizione delle isoterme non può prescindere dalla modellazione completa (Eq. 2.18) del fenomeno di assorbimento. Osservando la Fig. 4.8 dunque risulta evidente come i dati di partenza siano sempre al limite o al di fuori della zona di piena validità della legge di Sieverts che dunque può dare solo una stima grossolana delle grandezze di interesse. E' infatti utile ricordare come ΔH^0 e ΔS^0 riguardino la variazione del dato di solubilità e non il dato stesso e risultando dunque estremamente sensibili ad errori ed incertezze sperimentali. Per tale ragione nell'analisi si farà riferimento ai risultati ottenuti da Brodowsky che, seppure ricavati a temperature inferiori, risultano più coerenti in quanto calcolati tramite la modellazione completa del sistema. Dal confronto si evidenzia come i risultati ricavati in questo lavoro siano in buon accordo con quelli di Brodowsky sia per quanto riguarda i valori dell'entalpia standard sia relativamente ai dati dell'entropia standard di dissociazione.

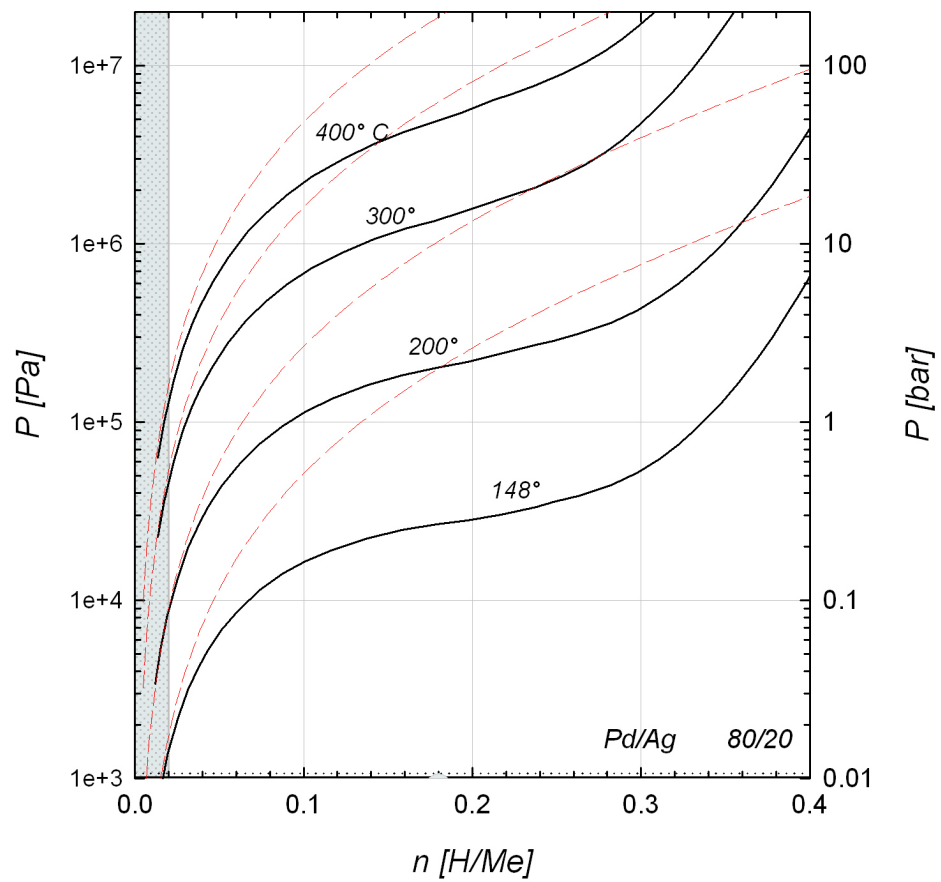


Figura 4.8: Diagramma di stato $\text{Pd}_{0.8}\text{-Ag}_{0.2}$. E' visibile la zona tratteggiata con $\eta \in (0, 0.02)$ in cui si può ritenere valida la semplificazione di Sieverts. Le linee continue nere considerano l'espressione completa del potenziale chimico, le discontinue rosse l'espressione di Sieverts.

	ΔH^0 <i>cal mol⁻¹</i>	ΔS^0 <i>cal K⁻¹ mol⁻¹</i>	Intervallo T °C	Metodo	Rif.
Pd	3522	21.2	200-800	a	Sieverts [66]
Pd	3912	23.1	200-600	a	Sieverts [66]
Pd	3328	22.4	300-800	a	Sieverts and Zapft [67]
Pd	3790	23.1	300-600	a	Sieverts and Zapft [67]
Pd	4000	23.3	200-600	b	Holleck [68]
Pd _{0.9} -Ag _{0.1}	5000	23.5	317-822	a	Sieverts [65]
Pd _{0.9} -Ag _{0.1}	5535	23.6	200-600	b	Holleck [68]
Pd _{0.9} -Ag _{0.1}	6160	25.0	0-175	b	Brodowsky [40]
Pd _{0.8} -Ag _{0.2}	9340	29.6	0-148	b	Brodowsky [40]
Pd _{0.8} -Ag _{0.2}	6740	24.0	200-600	b	Holleck [68]
Pd _{0.8} -Ag _{0.2}	9550	28.4	200-400	a	Questo lavoro
Pd _{0.7} -Ag _{0.3}	7730	23.5	200-600	b	Holleck [68]
Pd _{0.7} -Ag _{0.3}	11000	31.6	0-148	b	Brodowsky [40]

Tabella 4.3: Valori di ΔH^0 e ΔS^0 ottenuti per la membrana F1 e confronto con i valori presenti in letteratura. Metodo: *a* da dati di solubilità ricavati tramite l'equazione semplificata (Eq. 2.6) e *b* ricavati dall'equazione completa (Eq. 2.18).

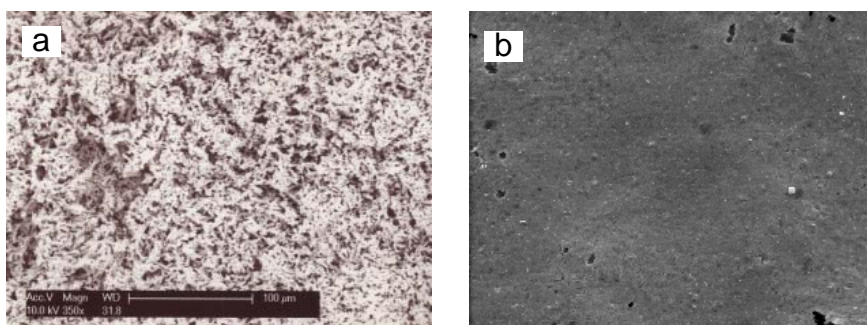


Figura 4.9: Microfotografia SEM per la superficie: *a* esterna, *b* interna del film F2.

4.2.2 Film F2

Il secondo film testato, designato con il nome F2, è stato prodotto sempre tramite tecnica ELD dall'Università di Messina. Prima di effettuare prove in idrogeno puro si è utilizzata la tecnica EDX-SEM per analizzare le superfici del campione. In questo caso esistono differenze sostanziali tra la superficie interna ed esterna del film essendo la seconda caratterizzata da irregolarità molto evidenti come visibile in Fig. 4.9. Anche per quanto riguarda la composizione della lega poi, sembrano esservi variazioni non trascurabili dato che si passa da circa il 10%w di Ag nella superficie interna a circa il 32%w di Ag in quella esterna come riportato schematicamente nella Tab. 4.4 a seguire.

Probabilmente anche a causa di questa disomogeneità del campione i dati

Superficie	elemento	% in peso	% atomica
1	Pd	89.69	89.82
2	Pd	67.82	68.12

Tabella 4.4: Composizione di Pd e Ag per le due superfici del film F2.

ottenuti alle temperature di 100, 200 e 300° C risultano meno coerenti dei precedenti. In questo caso, per esempio, i valori del logaritmo della costante di Sieverts appaiono avere un andamento meno lineare con l'inverso della temperatura come possibile vedere dalla Fig. 4.10 (dati della costante di Sieverts in Tab. 4.5) e risultano essere non perfettamente inquadrati negli andamenti ottenibili dai dati di letteratura, qualunque sia il tipo di rielaborazione utilizzata. Per tale ragione, in considerazione dell'elevata dipendenza delle diverse grandezze dalla composizione del film, non sono stati ricavati in questo caso i dati di entalpia ed entropia di desorbimento. Per altro le analisi su questo campione sono ancora in corso ed ulteriori prove sono necessarie per completare la caratterizzazioni di tale film. In particolare si stanno preparando ulteriori analisi per stimare il valore medio del tenore di argento all'interno della lega al fine di poter eliminare le incertezze che ancora pesano sul tipo di rielaborazione effettuato.

T °C	$\ln(K_s)$
100	5.20
200	6.30
300	6.70

Tabella 4.5: Valori della costante di Sieverts, per la membrana F2, calcolati dall'andamento dei dati sperimentali in tutto il campo di indagine.

4.2.3 Palladio puro

Al fine di valutare l'attendibilità delle prove effettuate su membrane prodotte attraverso ELD sono state condotte anche prove su campioni di palladio puro prodotti dalla Sigma Aldrich (purezza > 99.9) aventi geometria cilindrica e diametro pari a 3.1 mm. Le prove sono state effettuate a 200, 300 e 400° C con idrogeno puro. In Fig. 4.11 sono riportati gli andamenti dei dati sperimentali alle tre temperature di prova. In questo caso, data l'abbondanza dei dati in letteratura per tale tipo di materiale, si è preferito confrontarli direttamente

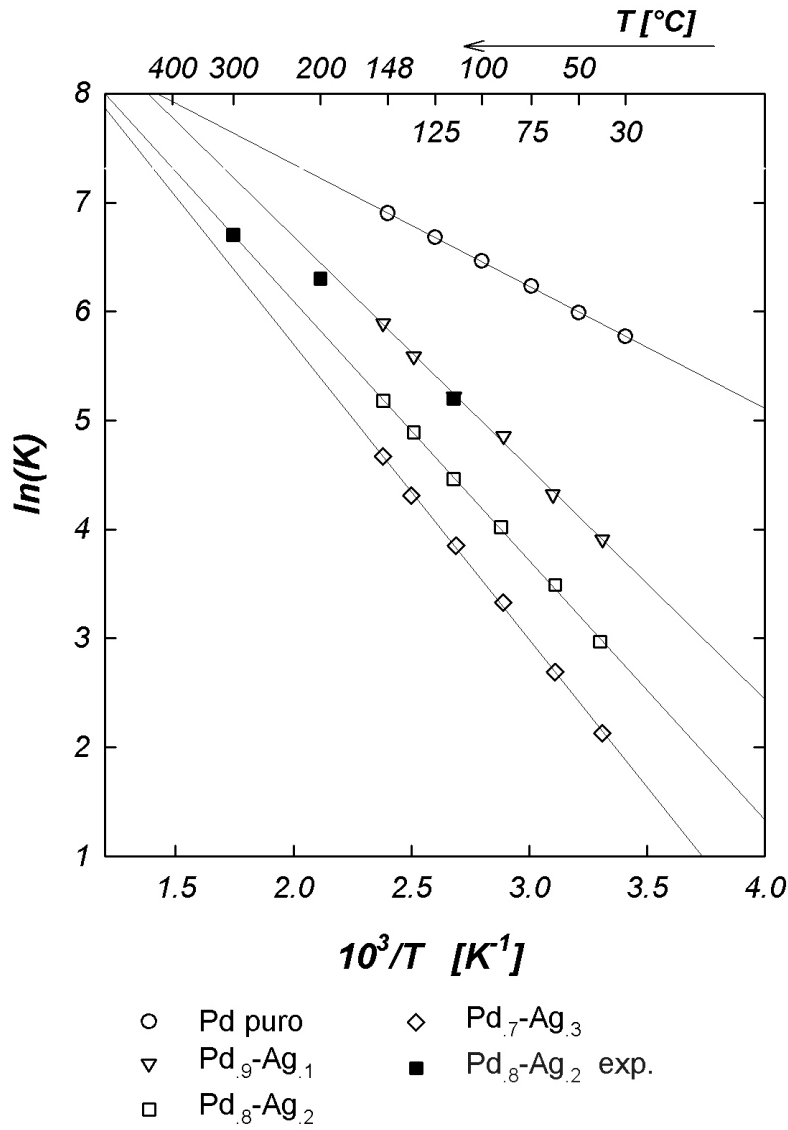


Figura 4.10: Andamento delle costanti di Sieverts ottenute, per la membrana F2, da questo lavoro e confronto con i dati estrapolati dalla letteratura.

T	α_{max}	β_{min}	Riferimento
0	0.0055 ± 0.001	0.615 ± 0.003	Wicke et al. [69]
70	0.017 ± 0.002	0.575 ± 0.002	Wicke et al. [69]
160	0.046 ± 0.002	0.504 ± 0.003	Wicke et al. [69]
200	0.075 ± 0.002	0.459 ± 0.004	Frieske et al. [70]
200	0.100 ± 0.04	0.470 ± 0.04	Questo lavoro

Tabella 4.6: Valori limite della coesistenza bifasica.

con le isoterme e non andando, quindi, ad ottimizzare i valori della costante di Sieverts.

Come possibile vedere dalla Fig. 4.11 gli andamenti alle temperature più alte sono compatibili con quelli in letteratura [66, 67, 68] mentre alla temperatura di 200°C lo scostamento dei dati risulta importante soprattutto nelle vicinanze della transizione di fase ed ai più alti rapporti atomici. Questa differenza può essere almeno in parte giustificata dalla differente tecnica utilizzata, per i dati di letteratura, per collezionare i dati sperimentali (tecnica UHV).

Attraverso le isoterme di assorbimento è stato possibile valutare, in prove di assorbimento e di desorbimento, la zona di coesistenza bifasica $\alpha - \beta$ e quest'ultima si trova a valori di pressione indubbiamente superiori a quelli presenti in letteratura. In particolare i valori limite della coesistenza bifasica riportati in letteratura assumono i valori di α_{max} e β_{min} riportati in Tab. 4.6 differenti da quelli ricavati a 200°C in questo lavoro (riportati per confronto nella stessa tabella). La pressione di *plateau* può essere determinata dalla relazione:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4.3)$$

i cui valori di entropia ed entalpia sono riportati in Tab. 4.7 così come i valori calcolati di pressione. Come possibile vedere anche nei confronti del valore più alto calcolabile dai dati presenti in letteratura, il valore di pressione ricavato in questo lavoro risulta maggiore. In ogni caso i valori di solubilità ricavati nella zona di presenza della fase α risultano in buon accordo con i dati in letteratura. E' lasciato a studi futuri l'individuazione del motivo della differenza dei valori ricavati agli alti rapporti atomici.

Sfruttando un trafileamento tra la cella di prova e la camera di accumulo dei gas, che durante le prove di desorbimento viene comunque mantenuta a pressione inferiore, è stato inoltre possibile analizzare il comportamento nella zona di transizione $\alpha - \beta$. Partendo da pressioni superiori alla zona bifasica ed utilizzando tale perdita è stato possibile monitorare in tempo reale il cambio di peso in funzione del tempo (vedere Fig. 4.12). Tale perdita è

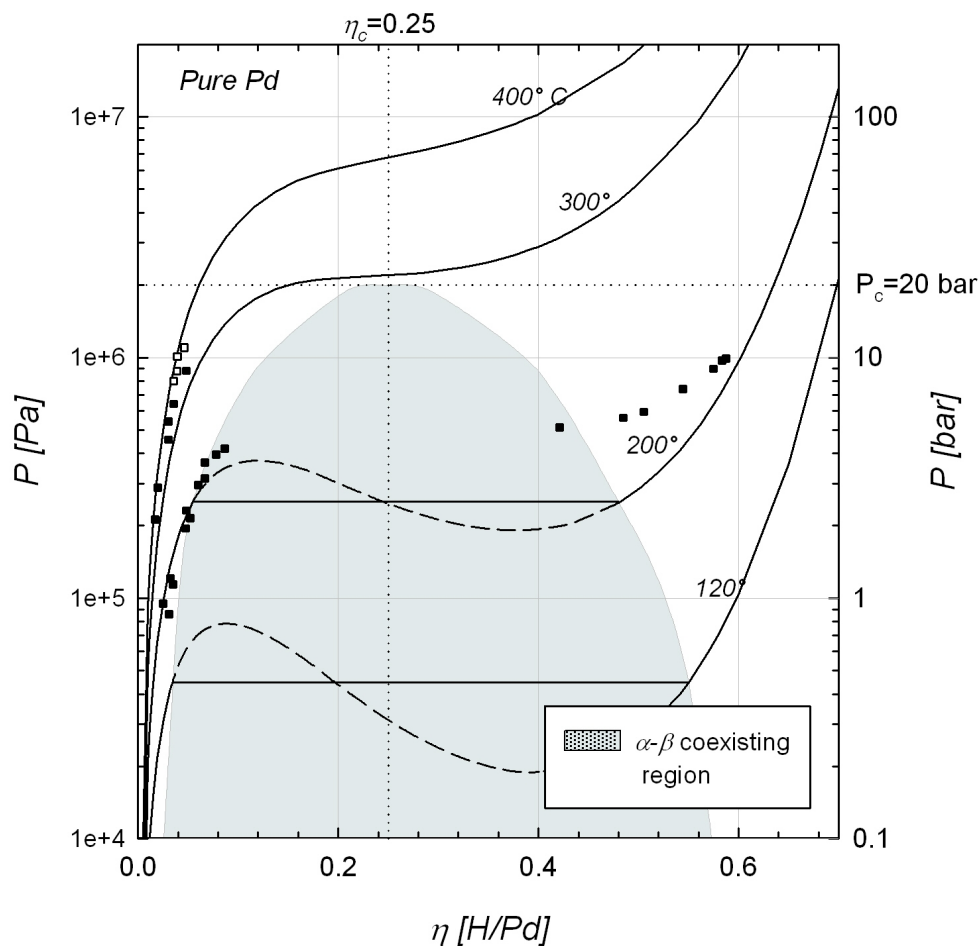


Figura 4.11: Diagramma di stato per il palladio puro e confronto con i dati di letteratura. I simboli pieni rappresentano gli andamenti alle temperature di 200 e 300°C, quelli vuoti i valori ottenuti alla temperatura di 400°C.

ΔH $cal\ mol^{-1}$	ΔS^0 $cal\ mol^{-1}\ K^{-1}$	p_{max} bar	p_{min} bar	Riferimento
9325 ± 100	23.3 ± 0.2	2.99	4.53	Frieske et al. [70]
N/A	N/A	5.10	4.87	Questo lavoro

Tabella 4.7: Valori minimi e massimi delle pressioni di *plateau* presenti in letteratura ricavati alla temperatura di 200°C. Dati calcolati attraverso l'Eq. 4.3.

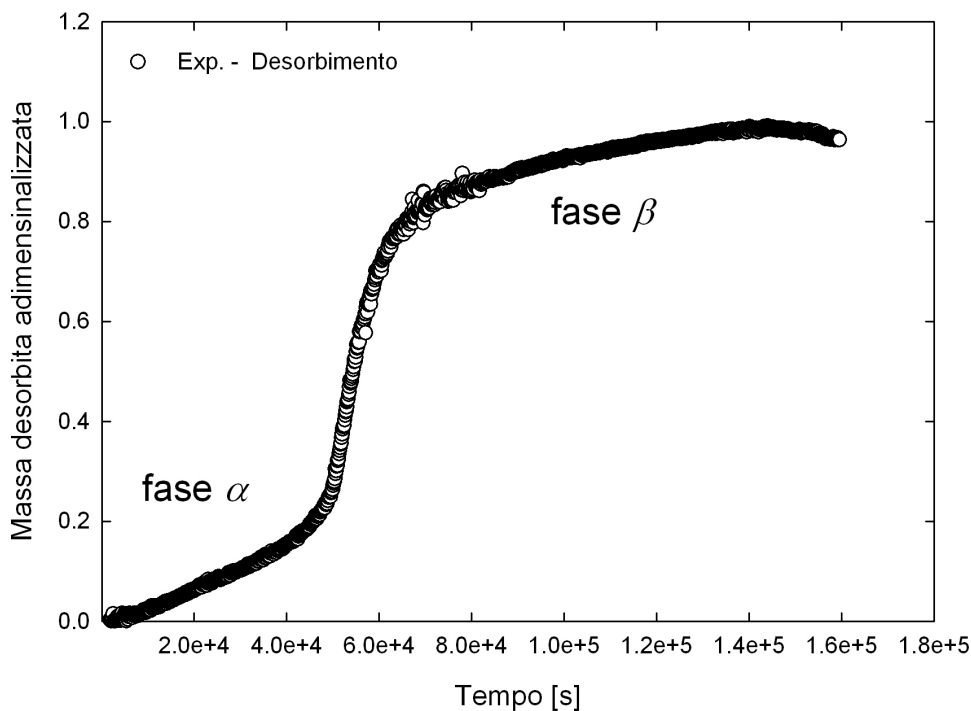


Figura 4.12: Trasformazione $\alpha - \beta$ durante un run di desorbimento.

risulta inferiore alla velocità di desorbimento dell'idrogeno nel palladio e per tale ragione i punti ottenuti, benché non rappresentativi della vera cinetica di trasformazione $\alpha - \beta$, sono da considerarsi a tutti gli effetti punti di equilibrio. In effetti la pressione della camera, una volta raggiunta la pressione di coesistenza si è mantenuta, all'interno delle fluttuazioni, costante ed uguale alla pressione di plateau trovata tramite prove di assorbimento-desorbimento integrali. Tale misura darà la possibilità, volendo investigare su tale tipo di fenomeno, di ottenere dati difficilmente reperibili con altre tecniche.

Cinetiche di assorbimento Pd

Come detto nell'introduzione di questo capitolo la forma cilindrica del campione di palladio puro utilizzato in tali prove ha permesso di analizzare, almeno alla più bassa delle temperature testate, anche la cinetica di assorbimento. Dato il diametro particolarmente rilevante (3.1 mm) del campione usato è stato infatti possibile trascurare gli effetti superficiali ed attribuire la cinetica

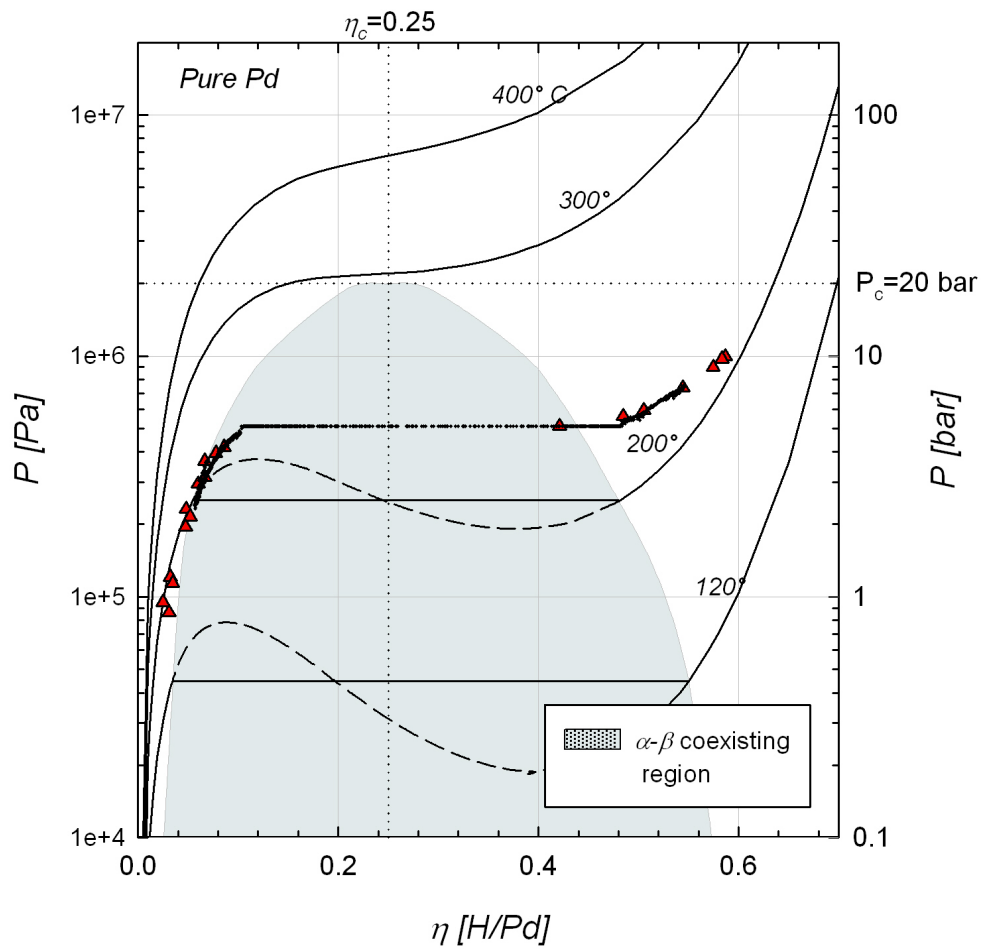


Figura 4.13: Punti sperimentali della trasformazione $\alpha - \beta$ riportati nel diagramma di stato per il Pd puro (punti neri). I simboli pieni in rosso rappresentano i valori trovati tramite prove integrali di assorbimento.

osservata alla sola diffusione dell'idrogeno atomico all'interno della matrice.

In presenza di un cilindro l'andamento della concentrazione rispetto al raggio, considerando valida la legge di Fick, può essere espresso come [71]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial (rD \frac{\partial C}{\partial r})}{\partial r} \quad (4.4)$$

che deve essere accoppiata alle opportune condizioni al contorno ed iniziali:

$$\begin{aligned} b.c. \quad C_{r=R} &= cost \quad \forall t \\ b.c. \quad \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \quad \forall t \\ i.c. \quad C(r) &= cost \quad t = 0 \quad \forall r \end{aligned} \quad (4.5)$$

Attraverso le Eq. 4.4 e 4.5 è possibile scrivere l'andamento della massa assorbita in funzione del tempo come:

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{R^2 \alpha_n^2 \exp(-D\alpha_n^2 t)} \quad (4.6)$$

in cui α_n sono le radici dell'equazione di Bessel di primo tipo e di ordine zero (J_0):

$$J_0(R\alpha_n) = 0 \quad (4.7)$$

Con questa trattazione è possibile valutare gli andamenti del coefficiente di diffusione in funzione del numero atomico medio in ogni step. Un esempio di cinetica di assorbimento è riportato in Fig. 4.14 in cui è possibile notare un attimo accordo tra i dati calcolati e quelli ottenuti sperimentalmente.

Gli andamenti dei coefficienti di diffusione, e il valore a diluizione infinita nel $\lim_{\eta \rightarrow 0}$ da dati di letteratura sono riportati in Fig. 4.15 e in Tab. 4.8.

Metodo	E_a <i>kcal gatomo</i> ⁻¹	$D_0 \times 10^3$ <i>cm</i> ² <i>s</i> ⁻¹	$D_{473K} \times 10^5$ <i>cm</i> ² <i>s</i> ⁻¹	Riferimento
Effetto Gorosky ^a [72]	5.21 ± 0.15	2.5 ± 0.5	0.98	Wicke [49]
Ellettorchimico	5.45 ± 0.16	5.3 ± 1.0	1.6	Wicke [49]
Gravimetrico	N/A	N/A	2.0	Questo Studio

Tabella 4.8: Valori a diluizione infinita del coefficiente di diffusione in Pd puro. ^a ottenuto dal rilassamento anelastico di un provino soggetto a deformazione esterna: questo effetto è generato dal moto interstiziale, a lungo raggio, di atomi di idrogeno tra la faccia compressa ed in trazione del campione curvato che comporta un tempo di rilassamento ed una curvatura aggiuntiva (K. Kandasamy and F. A. Lewis, 1999).

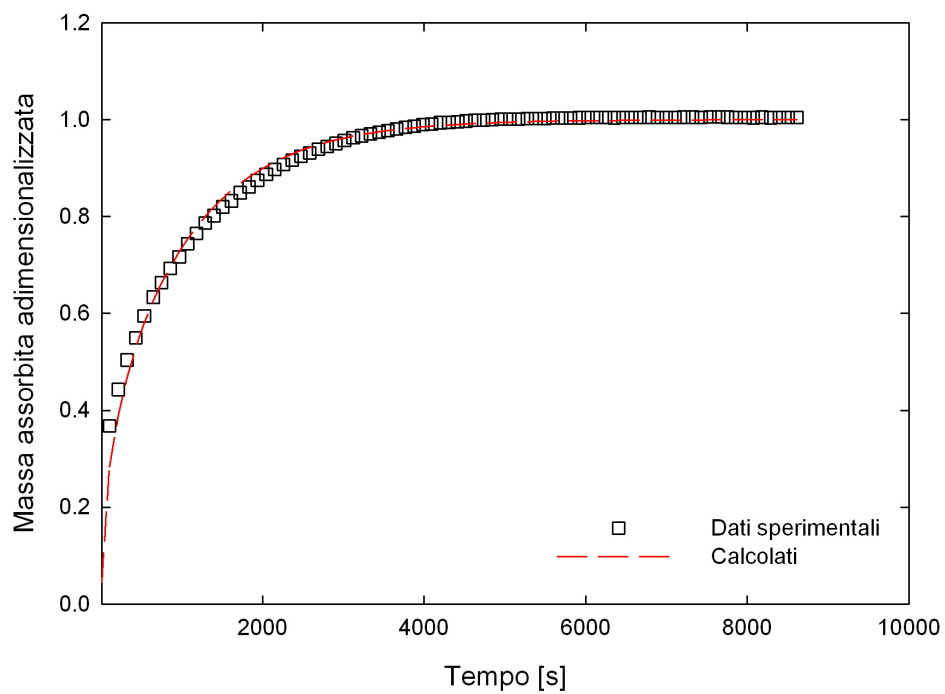


Figura 4.14: Esempio di cinetica di diffusione per il Pd puro a 200°C.

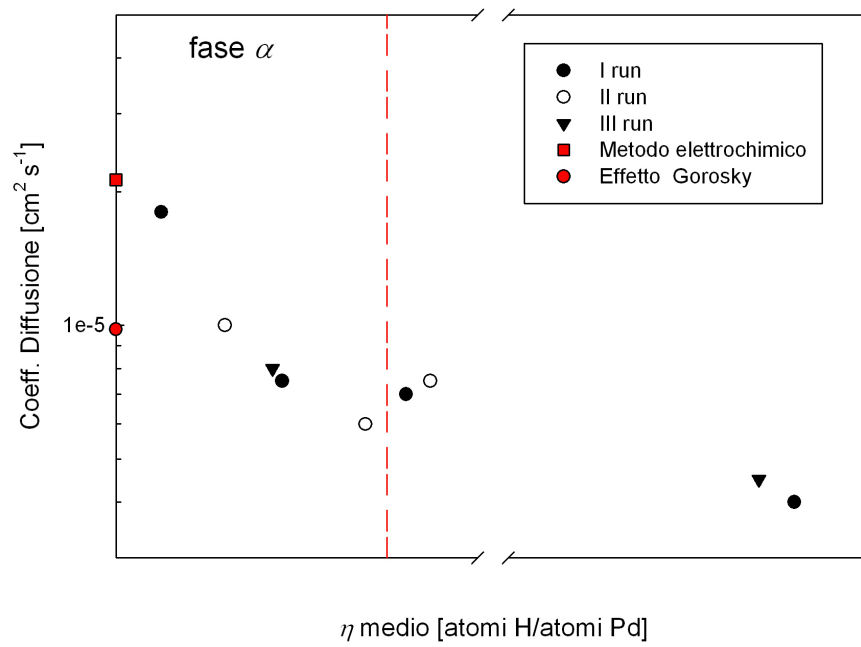


Figura 4.15: Coefficienti di diffusione per il Pd puro alla temperatura di 200°C e confronto con dati di letteratura.

Il valore ricavato dalle prove gravimetriche, estrapolato semplicemente tramite relazione lineare dai dati aventi η più basso, risulta in ottimo accordo con quello ricavato attraverso il metodo elettrochimico. Per completezza sono riportati sempre in Fig. 4.15 i valori del coefficiente di diffusione al di fuori della fase α (in figura risulta tratteggiato l'inizio della coesistenza bifasica). In questo caso, dato il fortissimo salto di attività in corrispondenza della transizione di fase, i valori della diffusività sono da considerarsi medie in un ampio spettro di numeri atomici. Inoltre tali dati non risultano rappresentativi del solo fenomeno della diffusione ma vanno considerati come apparenti in quanto è presente anche il fenomeno della transizione di fase. L'andamento visibile in Fig. 4.15, cioè una diminuzione a bassi numeri atomici del coefficiente di diffusione incrementando η è stato anche riportato da altri autori [49] sia per il palladio puro che in lega con argento. Per le altre temperature a causa dei coefficienti di diffusione notevolmente più elevati (come calcolabile dai dati di energia di attivazione riportati in Tab. 4.8) non è stato possibile ricavare dati sulla diffusività.

4.3 Conclusioni

Sono state condotte prove di assorbimento, con tecnica gravimetrica e dunque diretta, in finestre di temperature non coperte dai dati sperimentali esistenti per leghe palladio argento al 20% in peso di argento (dai 200 ÷ 400°C). Tali film, distaccati da supporti ceramici, sono stati prodotti tramite tecnica ELD e dunque i dati di solubilità ricavati fanno effettivamente riferimento al comportamento reale del film, presente in membrane usate per la separazione di idrogeno, durante la permeazione di idrogeno.

Le isoterme di solubilità sono state analizzate considerando sia un approccio semplificato (legge di Sieverts) sia tramite una trattazione più completa che coinvolge la deviazione del sistema dal comportamento ideale. Per la lega F1, caratterizzata da una buona omogeneità della composizione di argento come confermato da prove SEM-EDX, i risultati sono in ottimo accordo con i dati di letteratura estrapolati alle temperature di interesse. Tali dati sperimentali risultano di notevole importanza per la predizione del comportamento alla permeazione dei film a partire dalle proprietà di trasporto e confortano sull'utilizzare estrapolazioni, alle temperature di interesse, di dati presenti in letteratura; si vuole sottolineare che i dati di letteratura, sono, in generale, ricavati da metodi indiretti (time-lag sulla permeazione) e quindi affetti da maggiore errore sperimentale.

Dati di solubilità (tra i 200 ÷ 400°C) e del coefficiente di diffusione (a 200°C), sono stati ricavati anche per il palladio puro. I dati di solubilità

risultano in buon accordo con quelli di letteratura nella parte del diagramma di stato in cui è presente la fase α mentre se ne discostano sia per quanto concerne la pressione di coesistenza bifasica sia nella parte del diagramma in cui è presente la fase β . Futuri studi dovranno analizzare in particolare tale zona del diagramma di stato Pd-H₂.

Infine si è messo in evidenza come una trattazione rigorosa, almeno per film contenenti puro palladio, ed in particolari zone di (bassa) temperatura e (alta) pressione sia indispensabile nella modellazione matematica della permeazione per ottenere predizioni affidabili.

Capitolo 5

Prove di permeazione

In questo capitolo si farà riferimento alle prove di permeazione effettuate sull'apparato presente nei laboratori del DICMA. Tale apparato sperimentale nel corso dell'attività di dottorato è stato modificato e migliorato al fine di poter alloggiare differenti tipologie di membrane che nel corso del tempo sono giunte nei laboratori per essere testate. Nell'ultima parte del dottorato si è anche progettata e realizzata una modifica per alimentare il modulo anche con vapore di acqua al fine di rendere più prossime le condizioni di prove a quelle delle correnti in uscita dallo stem reforming.

Le prove sono state condotte dopo aver stabilito un preciso protocollo per salvaguardare, nelle rampe termiche di condizionamento, le membrane. I risultati hanno portato all'analisi di molte membrane, delle più interessanti sarà fornita, a seguire, una caratterizzazione.

In questa ricerca, inoltre è stato possibile affrontare anche un'analisi fluidodinamica dei moduli di separazione al fine di ottimizzare il design di futuri reattori su scala sia di laboratorio sia di dimensioni maggiori.

5.1 Metodi

L'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro di tesi ha le potenzialità per testare le membrane in condizioni prossime a quelle di reale utilizzo nei moduli di separazione a valle dello steam reforming: in particolare le condizioni operative massime sono le seguenti:

- Temperatura fino a 800°C;
- Pressioni fino a 15 bar;
- Gas sia puri sia miscele contenenti oltre all'idrogeno, monossido di carbonio, azoto e metano;

- Miscela di gas con portata massima nominale in ingrasso pari a 5 $NL\ min^{-1}$.

A seguito di un ampliamento dell'impianto si è anche deciso di progettare un ingresso per il vapore di acqua come verrà descritto più precisamente a seguire.

5.1.1 Sistemi di sicurezza

A causa della pericolosità di alcuni dei gas utilizzati in prova, nonché delle drastiche condizioni operative il laboratorio è attrezzato di tutti i sensori ed i controlli di sicurezza che si sono resi necessari. In particolare le linee dell'idrogeno, del monossido di carbonio e dell'azoto sono linee esterne collegate ad un deposito bombole interrato dove è presente un primo stadio di riduzione della pressione ed entrano nel laboratorio con una pressione massima di 15 bar. I posti presa presenti all'interno del laboratorio sono dotati di un secondo stadio di riduzione che regola la pressione all'utenza. I posti presa dei gas pericolosi, quali idrogeno e monossido di carbonio, sono situati al di sotto di una cappa di aspirazione, destinata (per ovvi motivi di sicurezza) ad ospitare anche l'impianto, e, sotto la stessa cappa, è stato sistemato anche l'attacco al processo per l'azoto usato nelle prove nonché tre sensori di rilevamento gas, tarati per segnalare eventuali fughe di idrogeno, monossido di carbonio e metano, questo ultimo presente sotto cappa sia come alimentazione della torcia di spurgo sia come gas usato durante le prove. I sensori installati sono di due tipologie:

- nel caso di metano ed idrogeno sono trasmettitori 4-20 mA lineari a tre fili, in grado di rilevare gas combustibili utilizzando sensori di tipo catalitico, tarabili su percentuali del Limite Inferiore di Esplosività (LIE) (praticamente insensibili alle variazioni di umidità e temperatura ambiente) aventi grado di protezione è IP65;
- nel caso della salvaguardia da fughe di monossido di carbonio è presente un trasmettitore con sensore a cella elettrochimica selettiva, in grado di rilevare la concentrazione di monossido di carbonio nell'ambiente e generare un segnale di tipo 4-20 mA lineare su due fili.

Tutti i tre sensori sono collegati ad una centrale gas costituita da un'unità frontale di elaborazione dati che permette di settare tre differenti tipi di allarme: per i primi due livelli di allerta (PRE1 e PRE2 in Tab.5.1) si avvertono degli allarmi sonori interni al laboratorio mentre per il terzo viene inviato un segnale sonoro e visivo esterno all'ambiente di lavoro: al raggiungimento

Gas	F.S. Min.	F.S. Max.	Unità	PRE1	PRE2	ALL
CO	0	300	Ppm	25	100	200
CH ₄	0	20	% LIE	6	10	20
H ₂	0	100	% LIE	7	10	20

Tabella 5.1: Preallarmi ed allarmi del sistema di sicurezza per le fughe di gas tossici ed esplosivi.

di quest'ultimo avviene anche la chiusura di due elettrovalvole che vanno ad intercettare rispettivamente le linee di idrogeno e monossido di carbonio esternamente al laboratorio riducendo così i potenziali quantitativi di gas rilasciato. Tali sistemi di allarme vengono controllati periodicamente, una volta all'anno, utilizzando gas campione.

Un ulteriore sistema di sicurezza per l'apparato di permeazione è stato messo a punto via software. In particolare, infatti, tramite il sistema di controllo e di acquisizione è stato possibile inserire delle logiche di allarme qualora i flussi e le pressioni del sistema si discostassero vistosamente da quelle di set point. In questo caso il codice scritto è in grado di baypassare tutti i comandi e le istruzioni mandate ai controllori e, a seguire, di interrompere l'erogazione dei gas chiudendo non solo i controllori stessi ma disconnettendo, per sicurezza, anche la connessione tramite computer; una volta verificata l'anomalia è possibile disinserire gli allarmi e tornare al corretto funzionamento. Tale accorgimento si potrà rivelare utile anche nel caso di utilizzo di vapore d'acqua in quanto anomalie del flusso, legate ad esempio alla rottura della membrana o al distacco di parte del coating selettivo, possono danneggiare i misuratori di flusso in uscita all'impianto che devono lavorare in condizioni perfettamente anidre.

Infine tutti i gas in uscita dall'impianto di permeazione, comprese le linee in uscita dal gas-cromatografo, sono inviate ad un bruciatore di tipo bunsen per la completa combustione dei gas.

5.1.2 Impianto di permeazione

L'impianto di permeazione schematizzato in Fig. 5.1 è costituito da una camera di prova, in cui è alloggiata la membrana, collegata sia all'alimentazione, sia all'azoto tecnico utilizzato come gas di trasporto: tale apparato permette di lavorare sia in presenza di coating selettivo all'interno che all'esterno della membrana e con varie geometrie della stessa (tubolari aperte o cieche) e in presenza o assenza di purga. La struttura modulare dei controllori permette inoltre, in modo semplice, di ampliare le linee di gas in ingresso.

Il cuore dell'apparato è la cella di alloggiamento della membrana per

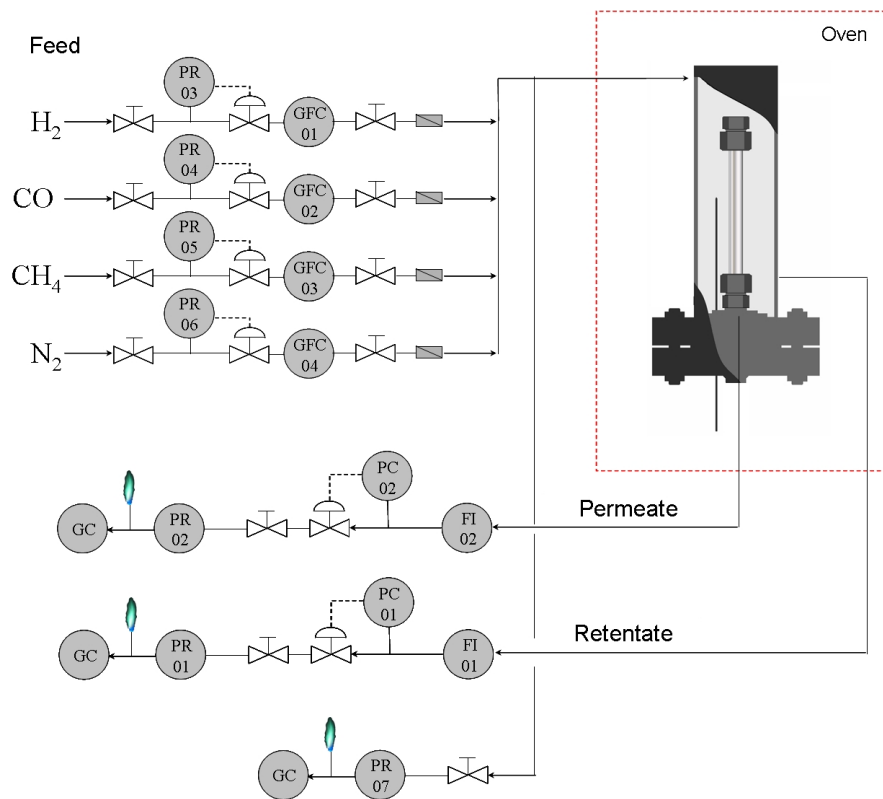


Figura 5.1: Impianto di permeazione utilizzato in questo lavoro.

le prove di separazione. Durante il corso dell'attività di ricerca si sono utilizzati differenti moduli riportati schematicamente in Fig. 5.2. Tali moduli permettono di testare membrane aventi differenti geometrie. I primi due sono stati concepiti per membrane tubolari per una lunghezza massima di 200 *mm* e diametro esterno massimo pari a 20 *mm*, il terzo per membrane piane destinato allo studio di supporti in acciaio al carbonio poroso rivestiti di leghe al palladio argento. Quest'ultimo è però stato utilizzato solo per prove di resistenza al passaggio del gas per supporti tal quali e ricoperti di uno strato barriera di nitrato di titanio. Il materiale con cui sono realizzati i tre moduli è per tutti acciaio inossidabile AISI 316 che è stato considerato migliore vista la criticità delle condizioni di prova in termini di pressione e temperatura.

Con riferimento dei moduli per membrane tubolari, che sono stati maggiormente utilizzati in questo lavoro di tesi, le guarnizioni, tra le flange, sono metalliche in rame (CF63 e CF75) e la differenza sostanziale, oltre alla possibilità di alloggiare membrane di differente lunghezza e diametro, riguarda il posizionamento dei flussi in ingresso ed in uscita lato mantello. Infatti, a seguito di numerose prove sperimentali supportate anche dall'analisi fluidodinamica effettuata dal gruppo di ricerca del prof. Paglianti tramite CFD [73], si sono riscontrati dei reflussi e delle zone stagnanti in corrispondenza del bocchello di ingresso. Per tale ragione il modulo denominato *b* contiene nel suo interno due camere, una in ingresso ed una in uscita, per permettere una migliore distribuzione del flusso.

La connessione tra le membrane ceramiche ed il piping del modulo è affidato a delle ferule in grafite capaci di lavorare a temperature prossime ai 600°C garantendo ottime tenute, anche nei confronti dell'idrogeno, e ammortizzando parte degli stress meccanici dovuti ai differenti coefficienti di espansione termica tra i due materiali congiunti. Tutto il piping esterno è in acciaio AISI 316L con raccordi di tipo Swagelok a compressione.

Controllo e misura di pressione e portata

Al fine di poter avere una buona elasticità sulle miscele in ingresso il sistema è dotato di numerosi controlli di portata per i singoli gas componenti la miscela. I controllori presenti nell'alimentazione, di fondo scala 5 $NL\ min^{-1}$, permettono una stima di massima della composizione in ingresso che viene poi aggiustata inviando la corrente in ingresso, prima della prova, tramite linee di bypass ad un gas-cromatografo. Dallo schema di processo rappresentato in Fig. 5.1 si individua la presenza di 5 controllori di flusso, 2 misuratori dello stesso parametro e 2 controllori di pressione. Tali sistemi sono prodotti dalla Bronkhorst High Tech B.V. e sono i modelli EL-Flow e EL-Press rispettivamente per il controllo della portata e della pressione nella camera

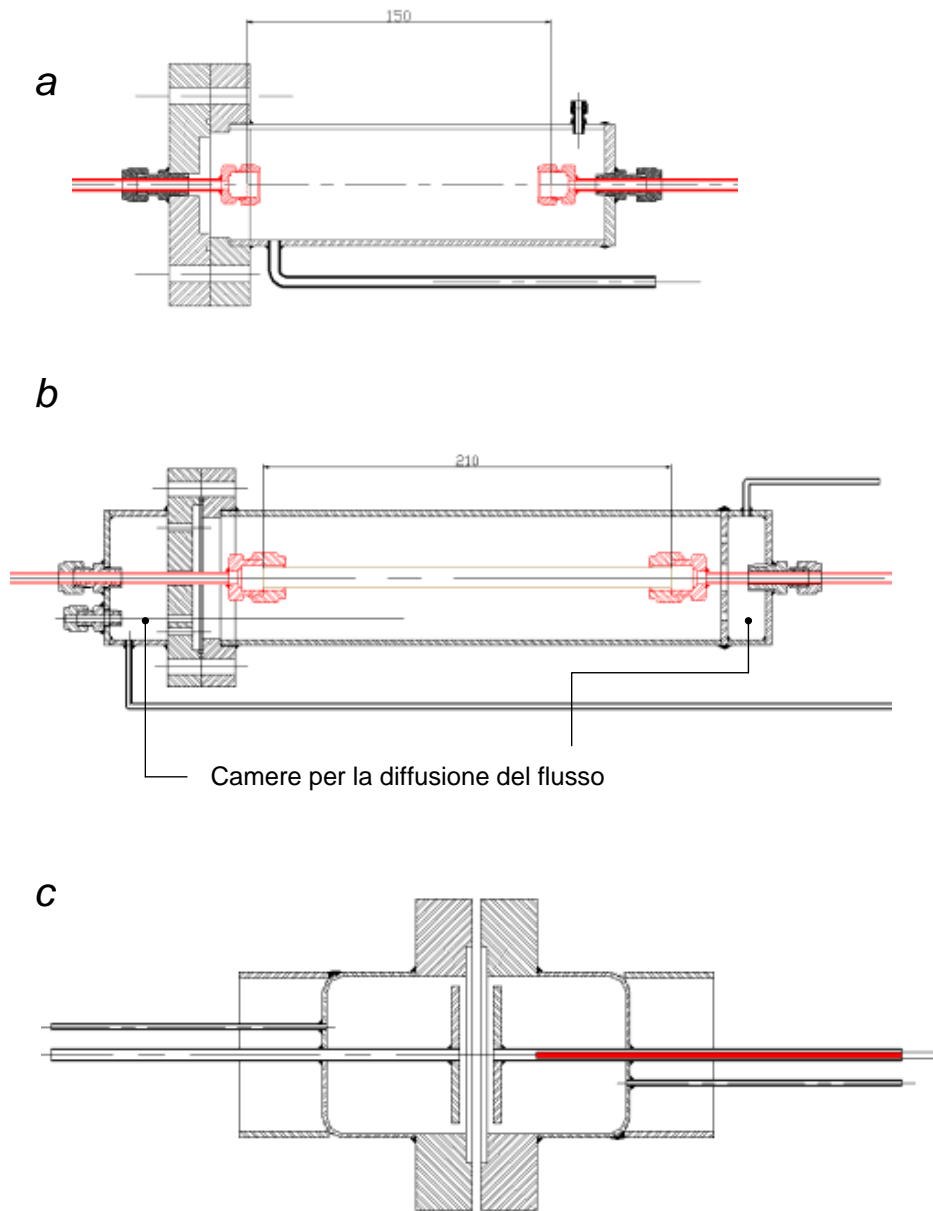


Figura 5.2: Moduli di permeazione utilizzati in questo lavoro. *a* e *b* per membrane tubolari con rivestimento selettivo sia lato interno che esterno, *c* per membrane planari.

di prova. Ogni controllore è stato tarato dalla ditta produttrice sul gas di interesse (idrogeno, azoto e monossido di carbonio) ma può essere utilizzato anche con gas differenti convertendo i valori letti attraverso correlazioni termodinamiche. Ogni controllore di flusso è dotato di valvole di non ritorno che permettono il funzionamento del sistema in tutte le modalità operative. Nella parte di misura delle portate uscenti dall'apparato di permeazione vengono utilizzati misuratori con fondo scala 5 NL min^{-1} sempre della stessa casa di produzione. Il flussimetro installato sul retentato è tarato su azoto mentre il misuratore del permeato è ovviamente tarato su idrogeno essendo questo il gas di maggiore interesse in questa attività di ricerca. Per tutti i misuratori e controllori di flusso le portate vengono rilevate con un'accuratezza del centesimo di litro normale. Per quanto riguarda i controllori di pressione installati sulla linea di permeato e di retentato, questi sono costituiti da un elemento di misura piezoresistivo con fondo scala di 30 bar e precisione del centesimo di bar ed una valvola a solenoide in grado di regolare la pressione a monte dello strumento stesso.

Controllo e misura di temperatura

Il controllo della temperatura nell'impianto è delegato a due sistemi indipendenti: un forno tubolare, in cui è inserita la cella e che permette un controllo di massima di tale parametro, ed una resistenza riscaldante inserita all'interno della membrana che garantisce il mantenimento della temperatura all'interno della stessa. Il forno è un forno tubolare (Carbolite Modello GHA 12/300) con resistenze riscaldanti comandate da un controllore di tipo PID (Eurotherm) su segnale di una termocoppia di tipo N annegata nel materiale refrattario che costituisce la copertura interna della camera riscaldata. Con questo strumento è possibile effettuare rampe di temperatura con tempi morti e incrementi rispetto al tempo completamente controllabili che risultano indispensabili per la salvaguardia delle membrane utilizzate in prova al fine di non creare dei gradienti termici potenzialmente pericolosi.

La resistenza riscaldante a cartuccia che garantisce un ambiente isoterma all'interno della membrana ceramica è anch'essa controllata da un controllore di tipo PID, indipendente però da quello del forno, su segnale di una termocoppia tipo K inserita sempre all'interno della membrana¹. Tramite l'accoppiamento del forno e della resistenza elettrica si è ottenuto un controllo del parametro temperatura con variazioni di pochi punti percentuali. Il monitoraggio della temperatura viene effettuato anche a valle della cella di prova in corrispondenza dei controllori di pressione e dei misuratori di portata sulle

¹Tale accorgimento è utilizzabile in questo modo solo per membrane tubolari aperte.

due linee di permeato e retentato per controllare che non venga mai superato il valore limite di 70°C che può causare il danneggiamento dell'elettronica e degli elementi sensibili degli strumenti di misura e per poter correggere il dato portata misurato dai flussimetri che può risultare influenzato dalla temperatura della corrente gassosa.

Misura delle composizioni

Si è detto che si possono alimentare alla cella di separazione sia gas puri che miscele multi-componenti. Per regolare la composizione si può operare con i diversi controllori installati fissando i livelli di apertura delle valvole, tuttavia, per avere una verifica della composizione, le correnti di alimentazione possono essere deviate ad un gas-cromatografo per ottenere una accuratezza maggiore. L'analisi delle correnti di retentato e di permeato, infatti, fornisce i dati di composizione necessari per stabilire i parametri di permeabilità, attraverso la determinazione certa delle differenze di pressioni parziali, e di selettività ed è dunque di fondamentale importanza per lo svolgimento corretto delle prove. L'apparato di permeazione è stato quindi interfacciato con un gas-cromatografo (Varian microGC 4900) che permette di analizzare in tempo reale sia il permeato che il retentato. Il campionamento delle varie correnti è un processo completamente automatizzato essendo l'ingresso della pompa di aspirazione del cromatografo connesso ad una valvola a 10 vie elettro attuata della Valco che connette indipendentemente la singola linea allo strumento, evitando fenomeni di accumulo in quanto le linee non momentaneamente connesse sono tutte indirizzate ad un vent comune che scarica i gas al bruciatore posizionato sotto cappa. Lo scarico stesso della pompa dello strumento di analisi è stato portato fino all'ambiente aspirato. La tipologia del sensore del gascromatografo è a conducibilità termica ed è attrezzato con due colonne: una a setacci molecolari per il rilievo delle concentrazioni di idrogeno, ossigeno, azoto, metano e monossido di carbonio (carrier gas argon) ed una colonna di tipo PPU (carrier gas elio) per il rilevamento del biossido di carbonio ed eventuali altri composti polari.

Acquisizione dati e automazione

Il sistema di acquisizione e controllo sfrutta le caratteristiche dei controllori di pressione e di flusso sopra descritti oltre a quelle di 2 misuratori di flusso. La comunicazione di questi sistemi con l'operatore è possibile grazie ad un protocollo che sfrutta il software fornito dalla casa madre e che consente di effettuare tutte le regolazioni necessarie via personal computer, tramite una comunicazione seriale di tipo RS 232. In questo modo è possibile intervenire

su ogni controllore dei cinque installati regolando ad esempio la pendenza della rampa del raggiungimento dei set-point, i vari allarmi e, anche per i due misuratori, visualizzare i valori letti sia in forma numerica sia tramite la creazione di grafici in tempo reale per il trascorso della prova. Sempre secondo il protocollo seriale RS 232 è possibile anche l'acquisizione del valore di temperatura proveniente dalle termocoppie presenti nei vari punti dell'impianto. Per potere avere una visione di insieme di tutti i parametri di processo e poter salvare in formato digitale il loro andamento nel tempo, si è pensato di procedere alla stesura di un codice LabView. Inoltre con l'uso di tale software si è potuto introdurre logiche di allarme più complesse di quelle previste dalla casa produttrice dei controllori che permettevano soltanto, come detto precedentemente, allarmi indipendenti sulle stesse unità.

Nella Fig. 5.3 si riporta l'interfaccia grafica del codice di acquisizione costruito in cui si possono riconoscere: i manometri per la misura della pressione riceventi i dati dai controllori installati, un termometro che legge la temperatura in prossimità della membrana, gli spazi grafici per la visualizzazione degli andamenti delle varie portate, come lette dalle unità di controllo e misura sull'impianto, in funzione del tempo. Un ulteriore vantaggio di tale sistema di acquisizione sta nella possibilità di ottenere un file di output che può essere aggiornato ad ogni ciclo del programma e quindi disponibile in tempo reale per le operazioni di analisi dei dati attraverso altri programmi di analisi. La struttura principale del programma è formata da un ciclo consistente in una apertura della comunicazione, tramite una DDE (Dynamic Data Exchange), tra i controllori ed i misuratori di flusso e la porta RS 232 del computer. Di seguito si ha una lettura da tale porta dei valori dei parametri di interesse ad ogni ciclo scandito da un contatore che misura il tempo e controlla il ripetersi del ciclo stesso. I valori, letti in formato esadecimale della percentuale sul fondoscala, vengono quindi modificati automaticamente attraverso una sub-routine che legge i valori di riferimento, interrogando ad ogni ciclo il nodo di riferimento per ottenere il dato di flusso in normal-litri su minuto e corretti in funzione del gas che sta circolando nello strumento. Essi vengono poi diagrammati, in funzione del tempo trascorso nei due differenti grafici che compaiono sull'interfaccia grafica di Fig. 5.3; il dato di flusso infine viene accoppiato al tempo corrispondente e mandato in scrittura su un file di testo dopo essere stato assemblato in una stringa contenente anche il valore di temperatura, letta a ridosso della membrana, e quelli di pressione nei due rami dell'impianto.

Per il controllo si è deciso di optare per un confronto incrociato tra i valori di massima e di minima del controllore e del misuratore associato allo stesso ramo. Nel caso si verifichi una rottura della membrana il flusso anomalo viene rilevato in quanto non compatibile con i valori di allarme settati dopo le letture

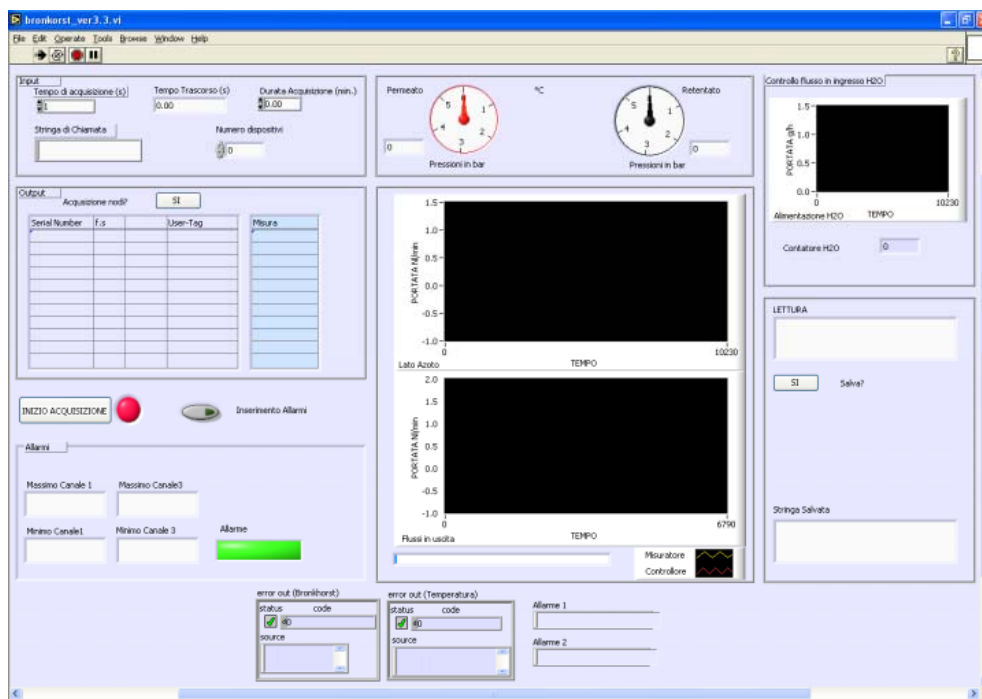


Figura 5.3: Interfaccia grafica del codice Lab-view.

dei dati di flusso superato il transitorio iniziale e viene immediatamente inviato un segnale che chiude i controllori a monte dell'impianto interrompendo tutti i processi connessi con la DDE.

Per quanto concerne l'acquisizione dei dati di composizione rilevati dal gas cromatografo il tutto viene affidato ad un ulteriore software commerciale (Galaxie Workstation) che permette la programmazione di più campionamenti sulle diverse linee di processo. Questo programma consente infatti di temporizzare le acquisizioni dalle varie linee comandando anche il solenoide della valvola a più vie. Sempre con lo stesso strumento vi è anche la possibilità della rielaborazione dei dati provenienti dal sensore di composizione installato nel gas cromatografo a valle delle due colonne. Le caratteristiche del codice LabView scritto, associate a quelle appena descritte per il programma di gestione delle analisi chimiche, consentono di raggiungere un alto grado di automazione di tutto l'impianto di caratterizzazione delle membrane in Pd-Ag.

5.1.3 Protocollo di Prova

Di seguito viene descritto il protocollo generale di prova seguito durante i test; le operazioni da effettuare possono essere riassunte in sei fasi:

1. Montaggio test perdite

- Controllo manometrico delle perdite con azoto lato tubi a cella aperta a 2 bar relativi di differenza di pressione a temperatura ambiente. Compatibilmente con le specifiche del produttore si può procedere ad una verifica visiva con liquido rivelatore di perdite spray (fitting e membrana);
- Chiusura della cella di prova (coppia di serraggio 35 N m^{-1}) e verifica tenuta mantello esterno a temperatura ambiente in corrente di azoto pressione assoluta di 3 bar.

2. Condizionamento termico

- Rampa di riscaldamento (fornita dal costruttore). Generalmente il gradiente di temperatura è settato a 100°C h^{-1} in flusso di azoto, lato mantello e lato tubi, fino al raggiungimento della temperatura di esercizio.

3. Pretrattamento membrana

- Lavaggio in aria, lato tubi e lato mantello, per 2 ore alla pressione atmosferica;
- Lavaggio in azoto per la rimozione dell'aria alla pressione atmosferica per 10 minuti.

4. Prove con gas puri

- H_2 : step successivi crescenti di pressione di durata minima di 2 h per ogni step e comunque fino al raggiungimento del valore stazionario del flusso di permeato in idrogeno puro, ovvero variazione inferiore al 2% del dato di permeato in un'ora;
- N_2 : step successivi crescenti di pressione fino al raggiungimento del valore stazionario del flusso di permeato in azoto puro, di durata minima di 30 min;
- Al di fuori dei tempi di prova il sistema viene mantenuto in corrente di azoto alla pressione atmosferica e alla temperatura di prova.

5. Prove con miscele

- Step successivi crescenti di pressione per miscele a composizione fissata fino al raggiungimento del valore di stazionario del flusso di permeato e del suo valore di composizione (variazione di composizione nel permeato inferiore al 2% del valore per ora);
- Al di fuori dei tempi di prova il sistema viene mantenuto in corrente di azoto alla pressione atmosferica.

6. Raffreddamento del sistema

- Lavaggio in azoto alla pressione atmosferica alla temperatura di prova per 12 ore;
- Rampa di raffreddamento sempre in corrente di azoto con gradiente di $50^{\circ}\text{C } h^{-1}$ fino alla temperatura ambiente.

Una parte sicuramente delicata, oltre al serraggio della membrana che non deve eccedere i limiti della fragilità del supporto stesso, è sicuramente quella del condizionamento termico delle membrane stesse. Il riscaldamento viene effettuato tramite delle rampe di temperatura che vengono generalmente fornite dal costruttore stesso. In generale, anche per le membrane prodotte nel dipartimento del DICMA, si è deciso di non eccedere i $100^{\circ}\text{C } h^{-1}$ con degli assestamenti intermedi ogni 200°C per un periodo di 2 ore. Tale operazione avviene sempre in corrente di azoto nel lato contenente il film selettivo metallico. Una volta che la temperatura è stabile sul valore della prova si effettua un lavaggio in aria nell'ottica di diminuire gli effetti dell'eventuale presenza di residui di lavorazione sulla superficie dei coating e per ottenere un'attivazione della membrana [74, 75].

Utilizzo di Vapore di acqua

Nella parte finale dell'attività di ricerca svolta durante il dottorato si è resa necessaria anche la progettazione dell'ingresso nel sistema di una corrente di acqua per avvicinare le condizioni di prova a quelle effettive delle correnti uscenti dallo steam reforming. La Fig. 5.4 rappresenta lo schema utilizzato. In ingresso è presente una linea di bypass dell'azoto dal posto presa che confluisce in un monta-liquidi in cui è presente acqua demineralizzata. L'uscita di tale serbatoio è connessa ad un controllore di flusso (Bronkhorsk Liquid-Flow con fondo scala $100 \text{ g } h^{-1}$). Tale linea poi viene inviata all'interno del forno dove è presente un loop per il riscaldamento e l'evaporazione del liquido. La connessione con il modulo di permeazione avviene tramite dei raccordi Swalogelok con tenute in grafite per permettere l'assemblaggio e lo smontaggio dello stesso. In uscita da tale modulo la corrente di retentato, la quale dovrebbe

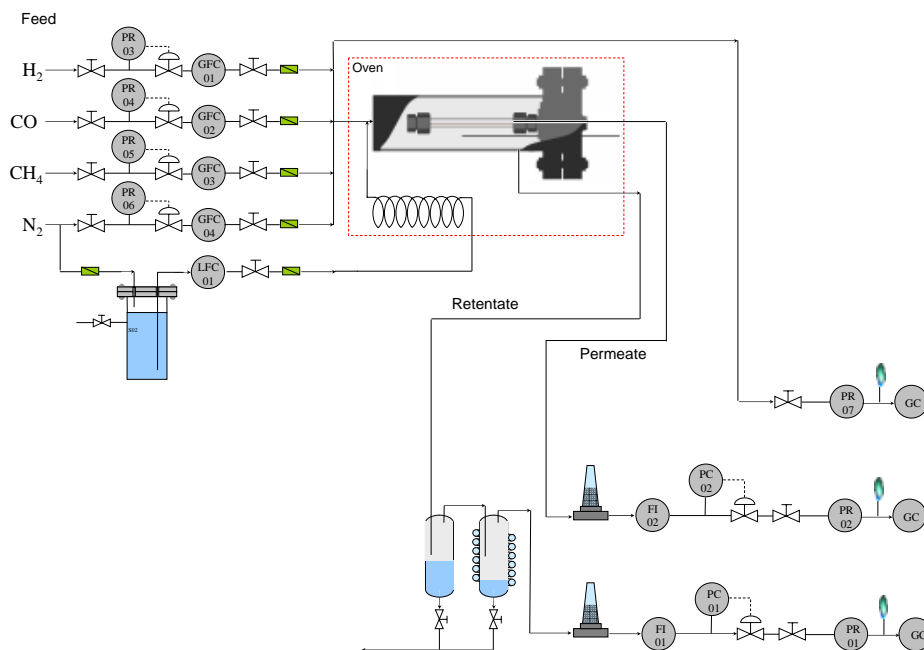


Figura 5.4: Schema dell'impianto di permeazione con le modifiche per l'utilizzo di vapore di acqua nelle miscele in alimentazione.

in presenza di membrane totalmente o altamente selettive contenere la totalità del liquido, incontra due flash per la separazione della miscela bifasica lavoranti a due temperature differenti (la seconda delle quali raffreddata a 4°C con l'ausilio di un dito freddo). L'uscita di tali flash è connessa ad un serbatoio di accumulo la cui testa è collegata tramite ad un bypass ai flash stessi per mantenere una pressione omogenea su tutta la linea. In caso di prove con miscele di gas anidro tale serbatoio può essere isolato tramite valvole di intercettazione. I volumi dei due serbatoi garantiscono di lavorare, nelle condizioni di specifica, per la durata della prova senza dover intervenire da un lato nel caricamento e dall'altro nello svuotamento dei serbatoi stessi. A valle di tali elementi è posizionato un letto adsorbente rigenerabile per gascromatografia (Varian Gas Clean Filter) al fine di eliminare le eventuali tracce di acqua residua che potrebbero danneggiare il gas-cromatografo nonché i controllori di pressione e i misuratori di flusso. Per tale motivo questo elemento per sicurezza è installato anche nella linea del permeato.

5.2 Materiali

Nell'impianto di permeazione sono stati testati supporti tal quali e membrane prodotte tramite tecnica ELD: quest'ultime sono state sintetizzate sia all'interno del laboratorio in questo lavoro di tesi, come descritto nel capitolo 3, sia da altri istituti (membrane prodotte dall'Università di Messina sia semi commerciali prodotte dalla NGK Insulator). Inoltre una membrana è stata prodotta tramite una tecnica mista PVD e ELD in serie (ME-PSS-01). I supporti testati sono stati di due differenti geometrie (tubolare e piana): in entrambi i casi il materiale del substrato è stato acciaio poroso con ricopertura, al fine di evitare interdiffusione metallica, di nitruro di titanio. Di tali prove, relative cioè ai supporti, non si riportano i risultati in questa sede in quanto le prove effettuate sono state solo puntuali e non esaustive al fine di fornire informazioni importanti ai produttori delle membrane stesse. In particolare molti supporti sono stati testati in azoto, alla temperatura ambiente o a quella di 400°C, per stabilire l'aumento di resistenza al passaggio di gas aggiunto dagli strati barriera. La natura di tale prove pertanto non le rende interessanti nell'analisi che verrà affrontata nel seguito di questo paragrafo.

Riguardo invece alle prove effettuate sulle membrane data la variabilità di materiali testati si è considerato opportuno uniformare la nomenclatura nei confronti delle membrane prodotte all'interno del dipartimento del DICMA e, si è adottata coerentemente a quanto visto nel capitolo 3, la dicitura generale presente in Fig. 5.5.

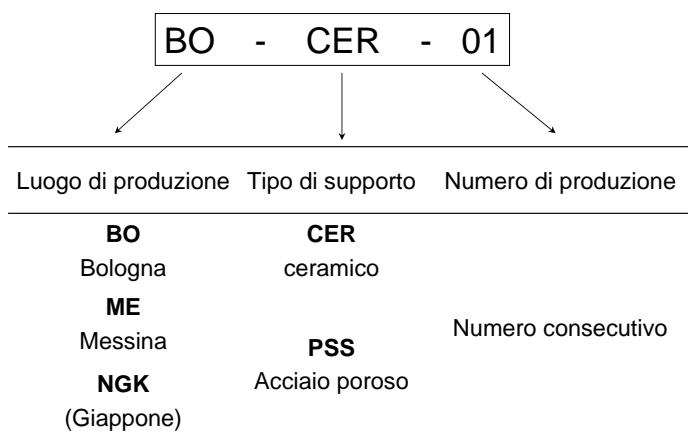


Figura 5.5: Nomenclatura utilizzata per le membrane caratterizzate in questo lavoro.

Membrana	L_{eff} $10^{-3}m$	ϕ ext. $10^{-3}m$	ϕ int. $10^{-3}m$	Spessore Pd (Pd-Ag) μm	Composizione coating % ponderale
ME-CER-01	100	10	7	7	Pd
ME-PSS-01	100	10	7	10	N/A
BO-CER-03	100	10	7	7.5	Pd
BO-CER-04	100	10	7	16.5	Pd ₇₆ -Ag ₂₄
BO-CER-05	100	10	7	10	Pd
BO-CER-06	100	10	7	7.5	Pd ₇₉ -Ag ₂₁
NGK-CER-01	90	10	7	2.5	Pd ₈₀ -Ag ₂₀

Tabella 5.2: Principali caratteristiche delle membrane utilizzate in questo lavoro.

Un riassunto generale delle membrane, con le caratteristiche salienti, è riportato in Tab. 5.2.

Nel seguito del capitolo si farà spesso riferimento alla selettività delle membrane. Questo parametro può essere definito come:

$$\alpha_{ij} = \frac{(y_i/y_j)_{permeato}}{(y_i/y_j)_{retentato}} = \frac{N_i/y_{i,retentato}}{N_j/y_{j,retentato}} \quad (5.1)$$

In cui α_{ij} rappresenta la selettività del composto i rispetto al composto j mentre y_i e y_j e N_i e N_j rappresentano rispettivamente le frazioni molari del composto ed i flussi attraverso la membrana relativi ai due composti considerati. Tale relazione rimane valida anche quando i due componenti seguono differenti meccanismi di trasporto attraverso una membrana, come teoricamente si verifica per membrane con lega di palladio. Rimane fuori di

dubbio, tuttavia, che per le membrane al palladio dense e prive di difetti non è possibile il trasporto di specie diverse dall'idrogeno per il particolare meccanismo di permeazione precedentemente descritto, per cui tali membrane presentano una selettività teoricamente infinita a questo gas.

5.3 Risultati

5.3.1 Membrane ME-XX

ME-CER-01

La membrana ME-CER-01 è stata prodotta dall'Università di Messina tramite tecnica electroless deposition; lo spessore stimato è di circa $7 \mu m$. Le prove effettuate con la membrana ME-CER-01 sono state eseguite alla temperatura di $400^\circ C$ per una durata complessiva di circa 460 ore in temperatura (di cui circa 90 sotto correnti contenenti di idrogeno). In alcuni test effettuati su questa membrana è stato usato N_2 lato permeato quale gas di purga. In Tab. 5.3 sono riportate le condizioni operative alle quali è stata testata la membrana.

Alimentazione	Purga	Composizione		Portata nominale		P_{ret} bar
		Alimentazione % vol	Purga % vol	Alimentazione $NL min^{-1}$	Purga $NL min^{-1}$	
N_2		100		1		$2 \div 4$
H_2		100		1		$1.35 \div 1.65$
				2		$1.5 \div 2$
H_2-N_2		50% H_2 - 50% N_2		1		$2 \div 3.5$
				2		$2 \div 3.5$
H_2	N_2	100	100	1	1	$1.2 \div 1.5$
				2	2	$1.77 \div 2.19$

Tabella 5.3: Condizioni operative usate per le prove effettuate sulla membrana ME-CER-01.

Gli andamenti del flusso di idrogeno attraverso la membrana sono riportati nelle Fig. 5.6 e 5.7. Per quanto riguarda il caso dell'alimentazione di H_2 puro la portata del flusso di idrogeno fornisce un valore di permeanza pari a $2.98 e^{-3} mol s^{-1} m^{-2} Pa^{-0.5}$, e considerando lo spessore presunto di tale membrana una permeabilità di circa $2.12 e^{-8} mol s^{-1} m^{-1} Pa^{-0.5}$. Osservando poi i valori dei flussi di idrogeno relativi al caso di alimentazione di miscela binaria contenente azoto (vedere Fig. 5.7), si può notare come la portata di idrogeno permeato sia inferiore rispetto al caso di alimentazione di gas puro. Da notare anche che l'andamento di idrogeno permeato, nel caso di test effettuati con alimentazioni pari a $2 NL min^{-1}$ sia sempre superiore rispetto

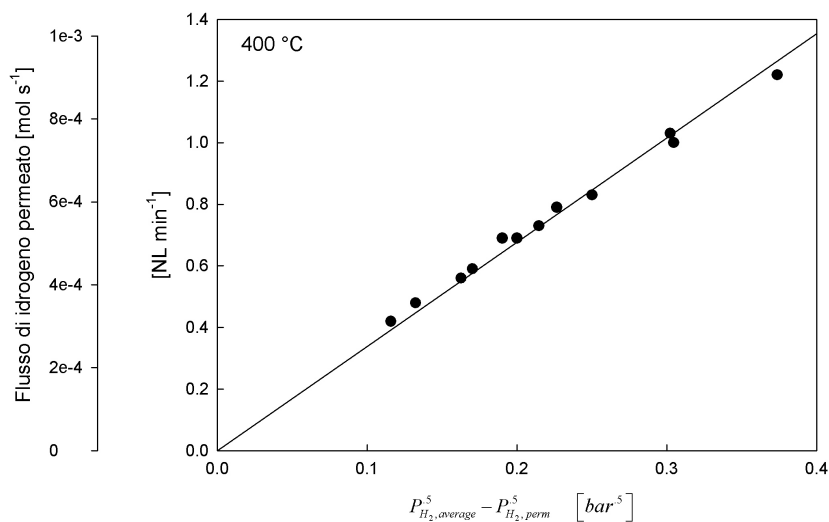


Figura 5.6: Flusso di H₂ permeato attraverso la membrana ME-CER-01 riportato nei confronti della forza motrice di Sieverts. Dati collezionati a 400°C.

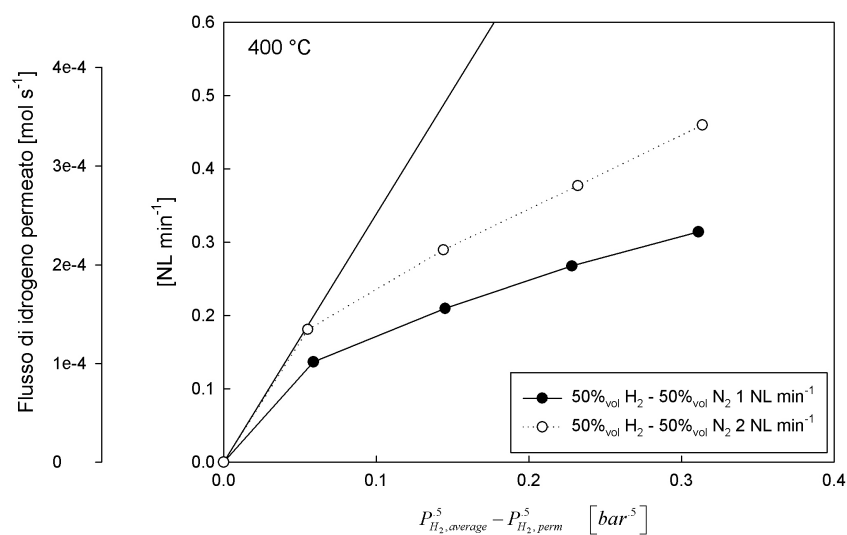


Figura 5.7: Flusso di H₂ permeato attraverso la membrana ME-CER-01, alla temperatura di 400°C, in prove di miscela a due differenti portate di alimentazione riportato verso la forza motrice media di Sieverts. Confronto con i dati riferiti al puro (linea continua).

a quello ricavato con portata di alimentazione minore, concordemente con l'idea di una possibile resistenza aggiuntiva in fase gas.

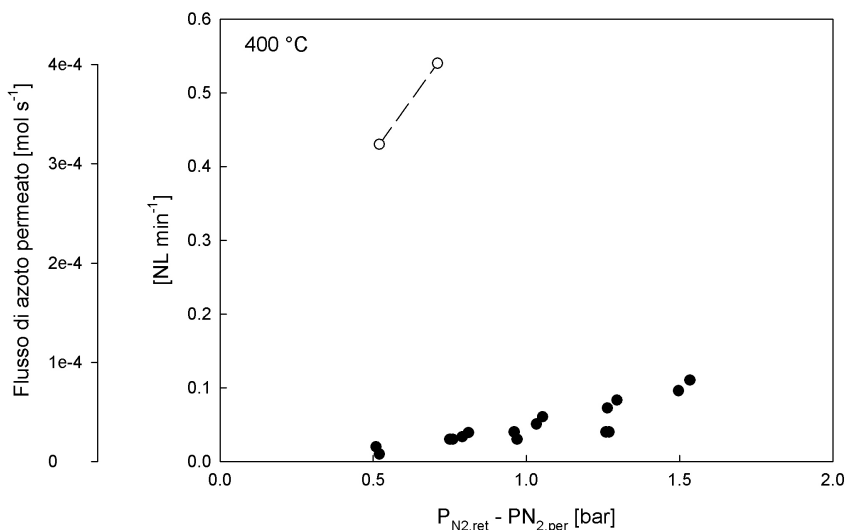


Figura 5.8: Andamento del flusso di azoto sulla differenza di pressione parziale dell'idrogeno transmembrana. E' possibile notare come, a seguito della rottura del coating selettivo, i flussi di azoto transmembrana (simboli vuoti) sia incrementato più di un ordine di grandezza rispetto a quelli ricavati in precedenza (simboli pieni).

Questa membrana tuttavia non si presta facilmente ad un'analisi quantitativa di tale fenomeno, che verrà descritto nel dettaglio a riguardo della membrana NGK-CER-01, in quanto non selettiva. La selettività² (vedere Fig. 5.8 in cui vengono riportati gli andamenti del flusso di azoto in prove di miscela) si è attestata, infatti, al valore di circa 4; tale valore risulta ben lontano, dunque, dagli standard desiderati per una possibile applicazione nel campo della purificazione.

L'idea di effettuare dei test di permeazione al composto puro utilizzando gas di purga nasceva dalla volontà di testare la resistenza del supporto poroso al passaggio di gas. In tale situazione infatti l'idrogeno, dopo aver permeato il film metallico selettivo si viene a trovare una nuova resistenza data dalla copresenza di azoto all'interno dello strato microporoso. I dati sperimentali ricavati, tuttavia sono fortemente affetti dalla mancanza di selettività della

² La selettività per questa come le altre membrane che non abbiano presentato passaggio al solo idrogeno è stata calcolata alla temperatura di 400°C con alimentazione nominale in ingresso pari a 1 NL min⁻¹ in miscela al 50% H₂ - 50%N₂ ed una differenza di pressione parziale di azoto tra monte e valle della membrana pari a 1.5 bar

membrana e, inoltre, la membrana ha subito una fessurazione dopo solo alcuni test effettuati con purga.

I test sono stati interrotti a seguito di valori anomali dei flussi di azoto attraverso la membrana (vedere Fig. 5.8). Dopo aver aperto la cella, ed aver estratto la membrana, lo strato metallico di Pd presentava una evidente apertura ed un distaccamento dello stesso dal supporto ceramico.

ME-PSS-01

Questa membrana è stata fornita dalla KTI Technip e malgrado si tratti sempre di una membrana a base di palladio argento differisce notevolmente dalle altre presentate in questa tesi. Come supporto è stato utilizzato un tubo di acciaio inossidabile macroporoso di lunghezza 10 cm e diametro esterno pari a 0.95 cm. Prima della deposizione, il supporto è stato trattato per una bonifica iniziale e successivamente è stato ricoperto con uno strato di zirconia, attraverso una tecnica di *plasma-spraying*, di spessore di circa 40 μm per evitare fenomeni di interdizione metallica tra la lega ed il supporto poroso. Per la deposizione della lega di palladio e argento si è ricorso invece alla tecnica PVD.

Alimentazione	Composizione % vol	Portata nominale $NL \min^{-1}$	P_{ret} bar
N ₂	100	1	2 ÷ 6
H ₂	100	1	1.5 ÷ 4
H ₂ -N ₂	50%H ₂ - 50%N ₂	1	3 ÷ 6
		2	3 ÷ 6

Tabella 5.4: Condizioni operative usate per le prove effettuate sulla membrana ME-PSS-01.

La deposizione ha avuto origine a partire da una sorgente di vapore di composizione pari al 23% ponderale in argento ad una temperatura di 400°C e condizioni di pressione pari a 0.7 e^{-2} mbar. Il gas utilizzato come carrier è stato Argon con sorgente energetica avente una potenza di 1500 W. La durata totale della deposizione è stata di 4 h. Lo spessore iniziale della membrana in lega di palladio argento ottenuto è risultato di circa 3 μm . Al termine di una prima campagna sperimentale su tale membrana, che ha portato ad alti flussi a scapito di una selettività non superiore a 2, si è ricorsi alla tecnica delle ELD effettuata dall'Università di Messina. Il risultato complessivo è uno spessore del layer metallico selettivo di circa 10 μm con una composizione difficilmente stimabile. Tuttavia anche nel caso dell'applicazione dell'ELD il bagno di partenza conteneva i precursori metallici nel rapporto utilizzato per

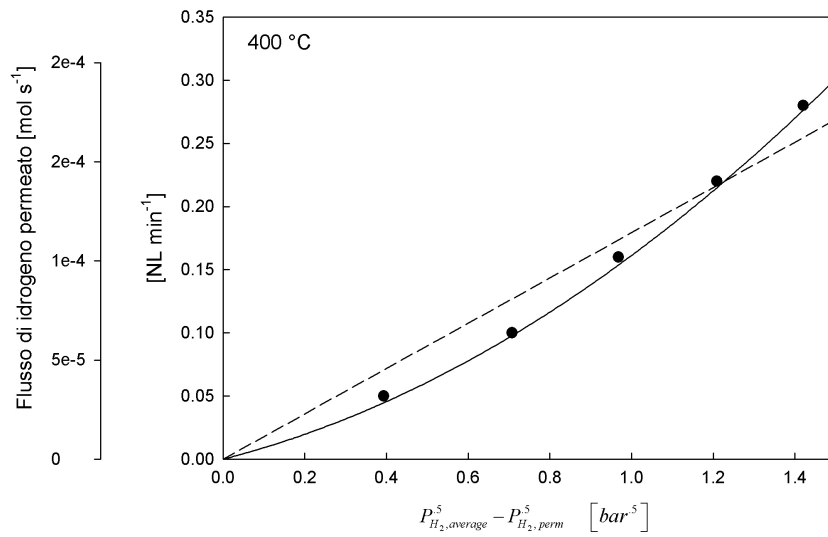


Figura 5.9: Andamento dell'idrogeno permeato nella membrana ME-PSS-01 rispetto alla forza motrice di Sieverts. La curva tratteggiata rappresenta la legge di Sieverts mentre quella continua una interpolazione con polinomiale di secondo grado.

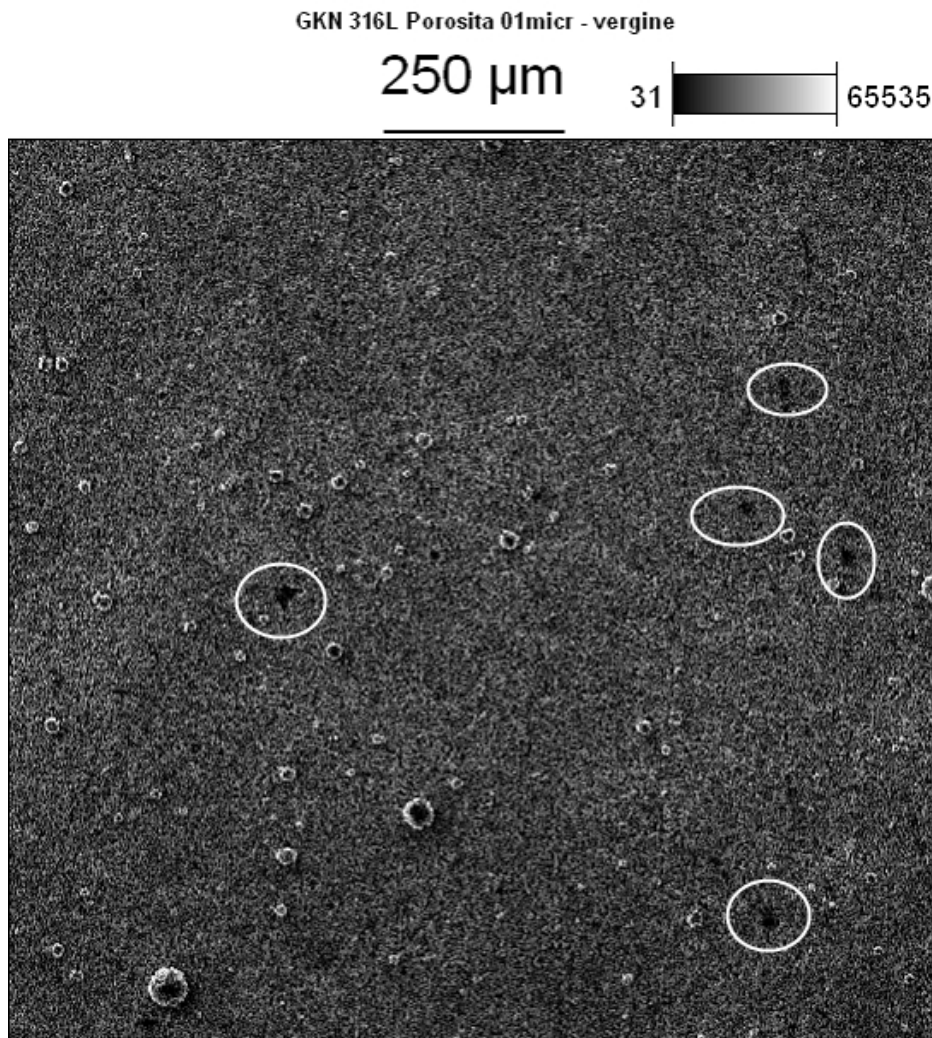


Figura 5.10: Immagine SEM per un supporto di acciaio poroso vergine. Sono messi in evidenza i punti difettivi presenti sulla superficie.

la PVD (23% ponderale in argento). Le prove effettuate sulla ME-PSS-01 sono state realizzate tutte alla temperatura di 400°C per una durata di circa 290 ore in temperatura (di cui circa 50 in corrente di idrogeno). In alimentazione si sono utilizzati N₂, H₂ e la miscela binaria H₂-N₂ al 50% mol in H₂. In Tab. 5.4, sono riportate le condizioni operative dei test effettuati.

Per prove in H₂ puro l'andamento dell'idrogeno permeato è riportato in Fig. 5.9. Come possibile vedere in questo caso i dati sperimentali si discostano notevolmente dalla linearità di Sieverts e sono molto più vicini ad una regressione attraverso una polinomiale di secondo grado. Questo suggerisce l'idea di una presenza significativa di zone in cui lo strato metallico non sia continuo e dove la forza motrice del processo di permeazione sia la differenza della pressione parziale (ad esempio permeazione in mezzo poroso). Immagini al SEM per substrati simili, sempre in acciaio poroso con rivestimento in zirconia, rivestiti tramite PVD testati sempre all'interno del laboratorio del DICMA, hanno effettivamente mostrato l'assenza di ricoperture ottimali. Come detto in relazione a tali supporti la distribuzione dei diametri dei pori può essere particolarmente ampia e può portare alla presenza di veri e propri buchi, dell'ordine dei μm , nel substrato selettivo (come possibile vedere dalla Fig. 5.10 di un substrato vergine simile a quello usato per tale membrana). Osservando i valori della composizione della corrente di permeato nelle prove in miscela effettuate si è avuta presenza di flusso di N₂, lato permeato, tale da fornire una selettività pari a 2. A dispetto quindi del trattamento attraverso la tecnica ELD non si sono avuti miglioramenti rispetto alla selettività di questa membrana che non è sicuramente utilizzabile in un modulo di separazione. A causa della bassissima selettività e degli andamenti del permeato di idrogeno in prove al puro non si riportano i valori di permeanza e di permeabilità che non sono confrontabili, per la natura del differente trasporto, con gli altri trattati in questa tesi.

5.3.2 Membrane BO-CER-XX

BO-CER-04

La membrana BO-CER-04 è stata testata alla temperatura di 400°C alimentando H₂ puro ed una miscela binaria H₂-N₂ al 50% molare in H₂. La durata delle prove è stata di circa 310 ore in temperatura (di cui 20 in corrente di idrogeno).

Nelle Fig. 5.11 e 5.13 si riportano rispettivamente gli andamenti del flusso di idrogeno attraverso la membrana nelle prove con alimentazione di H₂ puro e in quelle con alimentazione di miscela binaria.

Come detto, nel capitolo riguardante la sintesi delle membrane (§ 3),

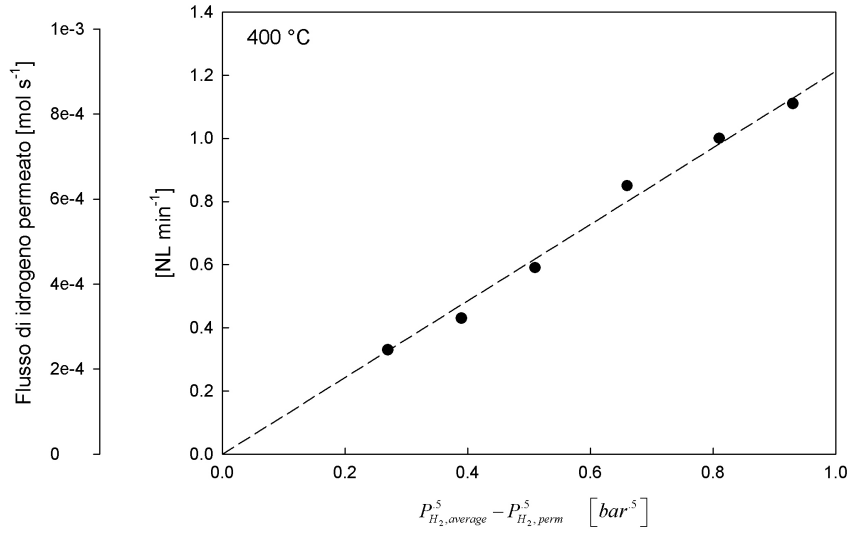


Figura 5.11: Flusso di idrogeno permeato nella membrana BO-CER-04 rispetto alla forza motrice di Sieverts.

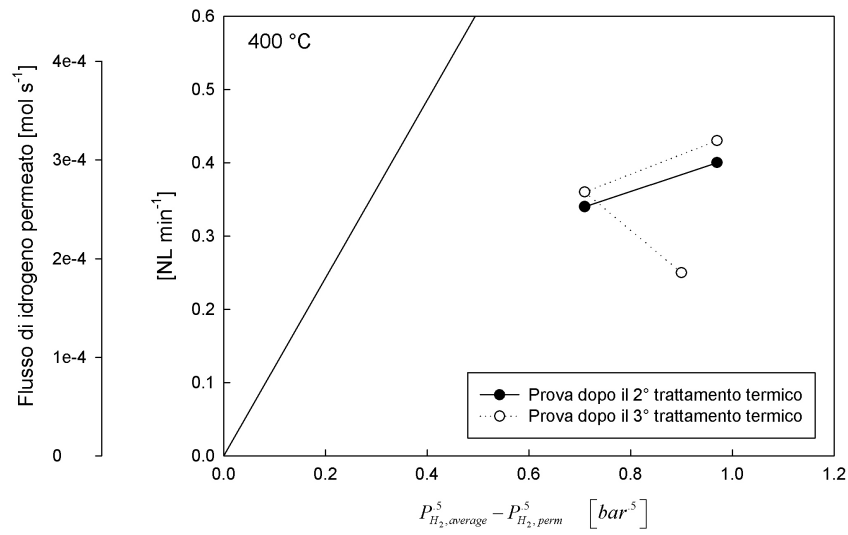


Figura 5.12: Flusso di idrogeno permeato per la membrana BO-CER-04 dopo i successivi trattamenti termici. La linea continua rappresenta il flusso di idrogeno dopo il quarto, ed ultimo, trattamento termico

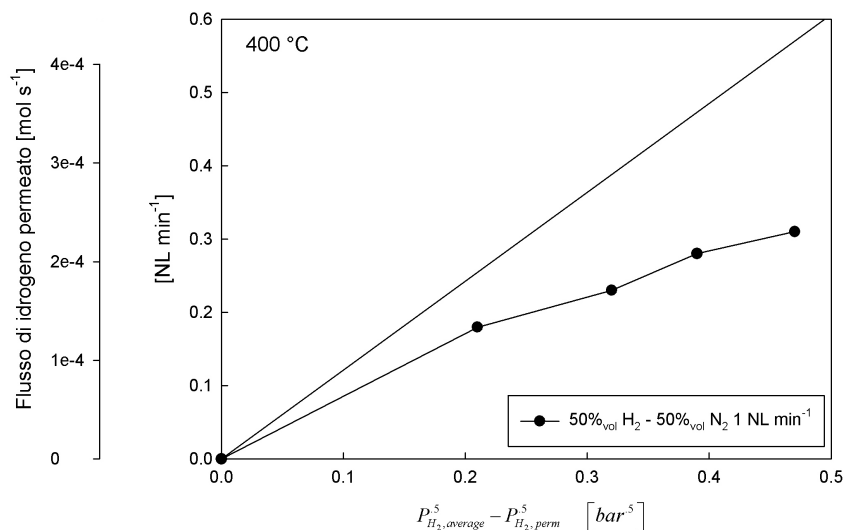


Figura 5.13: Flusso di H_2 permeato attraverso la membrana BO-CER-04 in prove, effettuate alla temperatura di $400^\circ C$, con miscele binarie e confronto con i dati riferiti all'idrogeno puro in alimentazione.

con tale membrana si è anche voluto testare il protocollo di trattamento termico essendo la BO-CER-04 costituita da una lega palladio argento. In Fig. 5.12 sono mostrate alcune prove spot effettuate dopo il termine del 2° e 3° trattamento termico nei confronti del flusso di idrogeno, stabilizzato, al termine del complessivo protocollo di trattamento.

In base ai flussi riscontrati alimentando gas puro si ottengono valori di permeanza pari a $1.07 e^{-3} mol s^{-1} m^{-2} Pa^{-0.5}$ per ottenere quindi un valore di permeabilità pari a $1.76 e^{-3} mol s^{-1} m^{-1} Pa^{-0.5}$; la selettività si è attestata sul valore di circa 31. Dalla Fig. 5.13 emerge che il flusso di idrogeno attraverso la membrana, per la miscela binaria H_2-N_2 , non ha andamento lineare, quindi non rispetta la legge di Sieverts, inoltre il flusso è inferiore rispetto a quello della miscela pura. Anche in questo caso, quindi si evidenzia la presenza di una resistenza aggiuntiva al trasporto di materia oltre a quella presente nel palladio.

BO-CER-05

La membrana BO-CER-05 è stata tenuta in prova per una durata di circa 790 in temperatura (di cui circa 110 ore in corrente di idrogeno). In Tab. 5.5 sono

riportati i valori della temperatura, degli intervalli di pressione, della portata nominale di alimentazione e della composizione che hanno caratterizzato le prove.

Composti	Composizione %vol	Portata nominale $NL\ min^{-1}$	Temperatura $^{\circ}C$	P_{ret} bar
N ₂	100	1	400	2 ÷ 6
		1	400	1.5 ÷ 2.3
H ₂	100	1	500	1.5 ÷ 2.4
		2		2.7 ÷ 3.0
		1	600	1.2 ÷ 1.8
		1		3 ÷ 6.51
H ₂ -N ₂	50%H ₂ - 50%N ₂	1	400	3.51 ÷ 6.50
		2		1.80 ÷ 3.10
	80%H ₂ - 20%N ₂	2		1.89 ÷ 5.50
	90%H ₂ - 10%N ₂	1		1.80 ÷ 2.80

Tabella 5.5: Condizioni operative usate per le prove effettuate sulla membrana BO-CER-05.

Nelle Fig. 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17 seguenti sono riportati gli andamenti dei flussi di idrogeno alle varie condizioni operative a cui sono state condotte le prove. Più in particolare nella Fig. 5.14 sono presentati i valori dei flussi di idrogeno per alimentazione del gas puro per prove condotte a 400°C. Il valore di permeanza ricavato è pari a $1.23\ e^{-3}\ mol\ s^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-0.5}$ con una permeabilità, calcolata dalla stima dello spessore, pari a $1.23\ e^{-8}\ mol\ s^{-1}\ m^{-1}\ Pa^{-0.5}$. E' possibile notare un buon accordo con la linearità imposta dalla legge di Sieverts.

Sia in prove con azoto puro che con miscele contenenti questo inerte non si è notato il passaggio di N₂ lato permeato; la selettività di tale membrana può quindi ritenersi infinita. Passando alle prove con miscele queste hanno rivelato un flusso di idrogeno sempre inferiore rispetto all'idrogeno puro a parità di forza motrice di Sieverts. In Fig. 5.15 si riportano gli andamenti per tre miscele a differenti contenuti di azoto in alimentazione (nominalmente 10%, 20% e 50%) per portate in ingresso pari a $1\ NL\ min^{-1}$. Come possibile vedere aumentando il contenuto di inerte nella miscela di alimentazione il flusso di idrogeno tende a calare. Questa prima evidenza sperimentale può essere giustificata dalla presenza di una resistenza aggiuntiva in fase gas in serie con quella fornita dal layer di palladio.

Per effettuare uno studio più esaustivo su tale fenomeno sono state condotte ulteriori prove modificando la portata di alimentazione in ingresso. In questo caso, come possibile vedere dalla Fig. 5.16 (dove sono riportati gli andamenti di due miscele al 50% e 80% di idrogeno a due differenti portate in ingresso) si

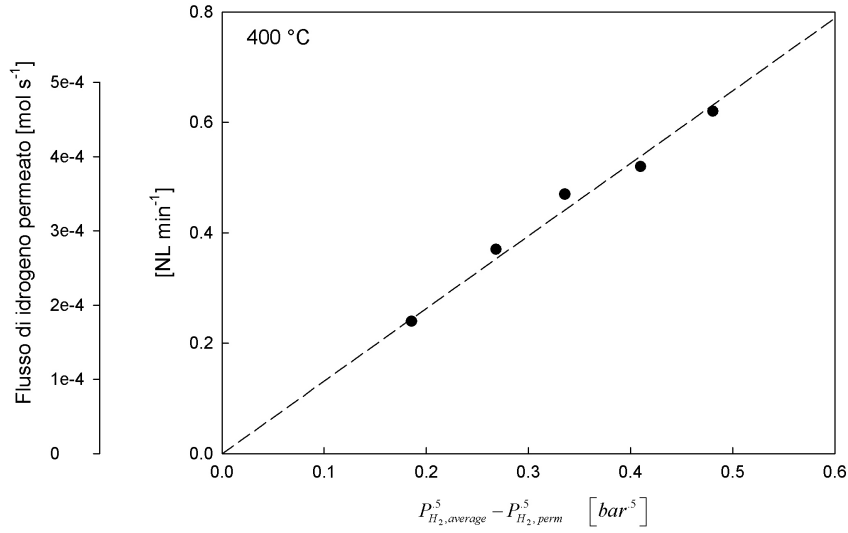


Figura 5.14: Flusso di idrogeno permeato, in prove con H₂ puro in alimentazione, nella membrana BO-CER-05 rispetto alla forza motrice di Sieverts.

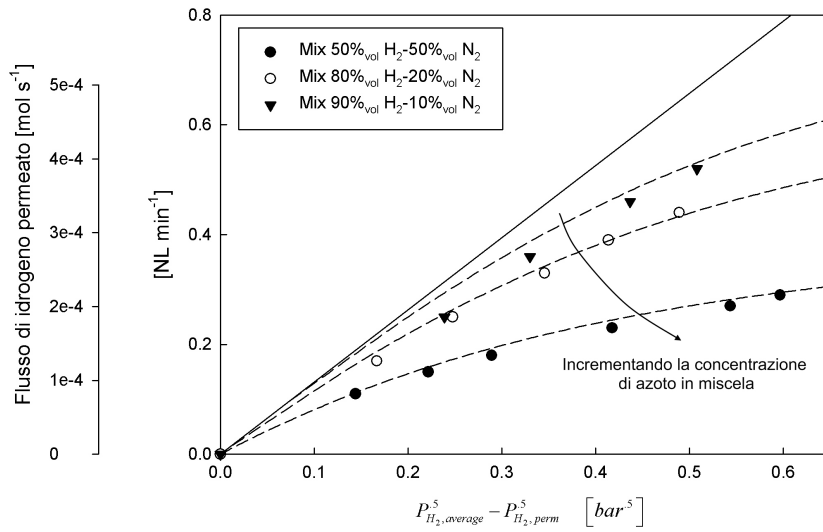


Figura 5.15: Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-05, tra alimentazione di idrogeno puro (linea continua) e miscele a differenti contenuti di azoto. Dati collezionati a 400°C con portata nominale di 1 NL min⁻¹.

ottiene chiaramente, all'interno dell'errore sperimentale di misura, l'indicazione che aumentando la portata in ingresso si aumenti concordemente anche il flusso di idrogeno permeato.

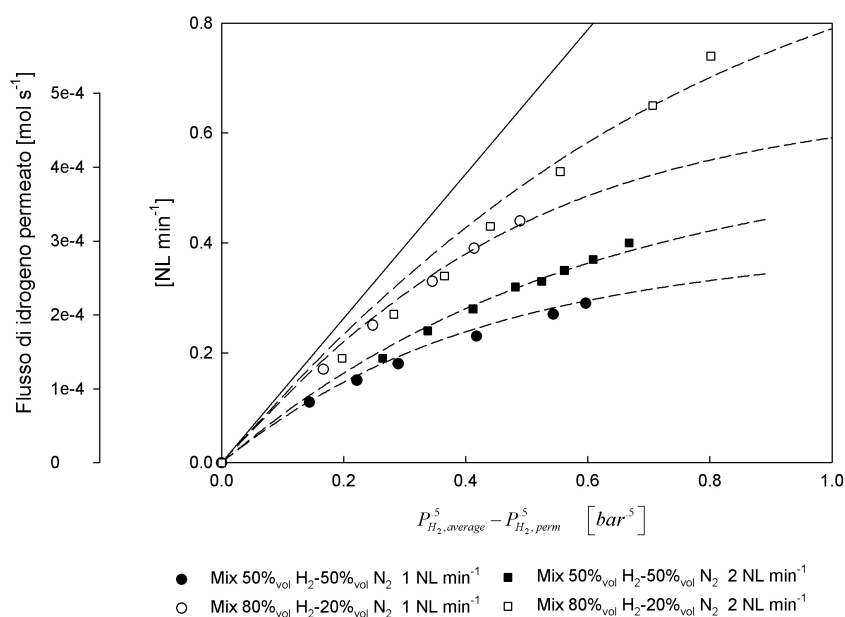


Figura 5.16: Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-05, tra alimentazione di idrogeno puro (linea continua) e miscele a differenti contenuti di azoto e alle portate di 1 e 2 $NL\ min^{-1}$. Dati collezionati a $400^\circ C$.

Al fine di ottenere indicazioni precise sulla stabilità del coating prodotto su tale membrana si sono effettuate prove modificando la temperatura. In Fig. 5.17 sono presenti i dati ottenuti alle temperature di 400, 500 e $600^\circ C$. Come detto nel capitolo di teoria (§ 2.2) il processo è termicamente attivato ed è possibile notare come la permeabilità cresca al crescere della temperatura; in Tab. 5.6 sono riportati i valori di permeanza e dell'energia di attivazione del processo di permeazione ricavata tramite l'Eq. 2.25.

Temperatura $^\circ C$	Permeanza $mol\ s^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-0.5}$	Energia di attivazione $kJ\ mol^{-1}$
400	$1.23\ e^{-3}$	
500	$1.94\ e^{-3}$	18.0
600	$2.56\ e^{-3}$	

Tabella 5.6: Valori di Permeanza per la BO-CER-05 al variare della temperatura.

Nell Fig. 5.15 e 5.16 le curve che descrivono i risultati sperimentali sono state ricavate attraverso la modellazione considerando una resistenza nella fase gas come già richiamato nel corrispettivo capitolo di teoria e come sarà meglio approfondito nella successiva analisi dei risultati.

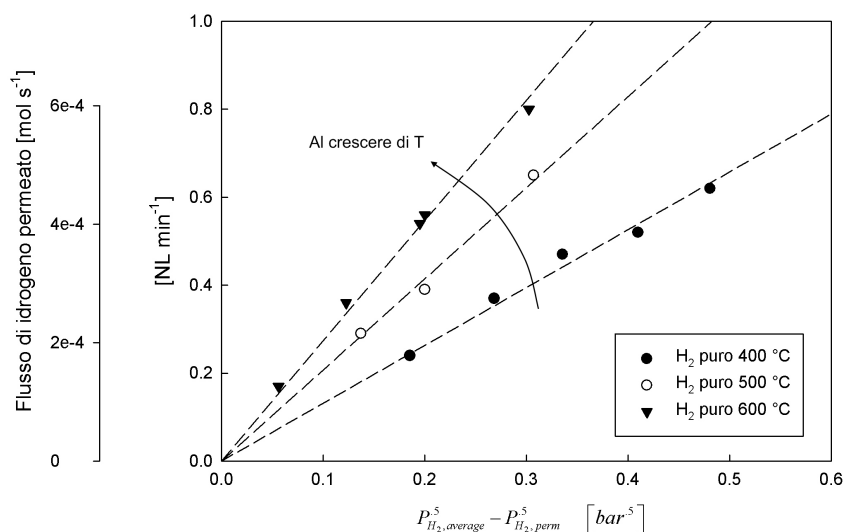


Figura 5.17: Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-05, al variare della temperatura di prova.

BO-CER-06

Le prove eseguite con la membrana BO-CER-06 sono state realizzate nelle condizioni operative descritte in Tab. 5.7 per una durata complessiva di circa 440 ore in temperatura (di cui 50 in flusso di idrogeno). Anche in questo caso, come per la membrana precedente sono state effettuate prove a differenti temperature (vedere Fig. 5.18); i corrispettivi valori della permeanza sono riportati in Tab. 5.8 così come il valore dell'energia di attivazione.

Oltre alle prove con i composti puri sono state effettuate anche prove in miscela binaria 50% H₂ – 50%N₂; i risultati sono riportati in Fig. 5.19. In questo caso la membrana presentava lato permeato valori non nulli delle portate di N₂ e tali da avere una selettività attorno al valore di 4. Dato il valore modesto della selettività questa membrana non è utilizzabile in moduli di separazione.

Composti	Composizione %vol	Portata nominale $NL\ min^{-1}$	Temperatura $^{\circ}C$	P_{ret} bar
N ₂	100	1	400	2 ÷ 6
		1	400	1.5 ÷ 2.2
		1	500	1.5 ÷ 2.0
H ₂	100	2	500	2.0 ÷ 2.8
		1	600	1.35 ÷ 1.8
		2	600	1.8 ÷ 2.4
H ₂ -N ₂	50%H ₂ - 50%N ₂	1	400	3.0 ÷ 4.5

Tabella 5.7: Condizioni operative usate per le prove effettuate sulla membrana BO-CER-06.

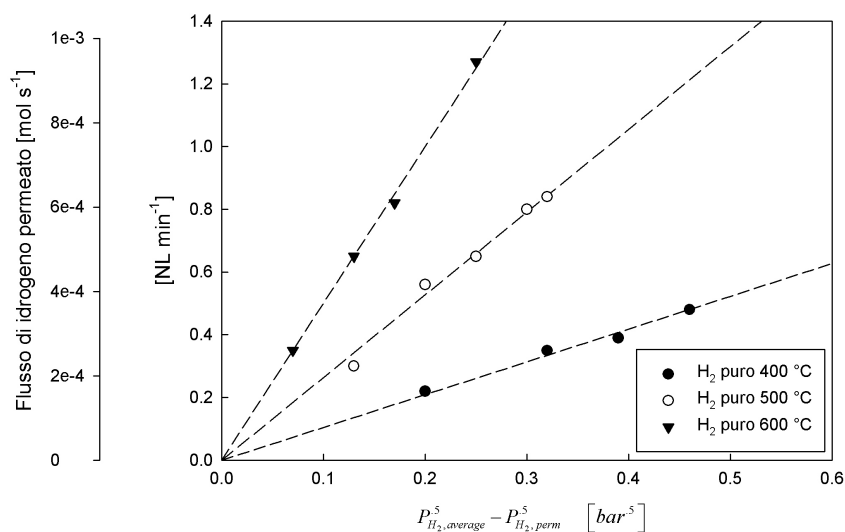


Figura 5.18: Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-06, al variare della temperatura di prova con alimentazione di H₂ puro.

Temperatura $^{\circ}C$	Permeanza $mol\ s^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-0.5}$	Energia di attivazione $kJ\ mol^{-1}$
400	$9.78\ e^{-4}$	39.7
500	$2.47\ e^{-3}$	
600	$4.96\ e^{-3}$	

Tabella 5.8: Valori di permeanza per la BO-CER-06 al variare della temperatura di prova.

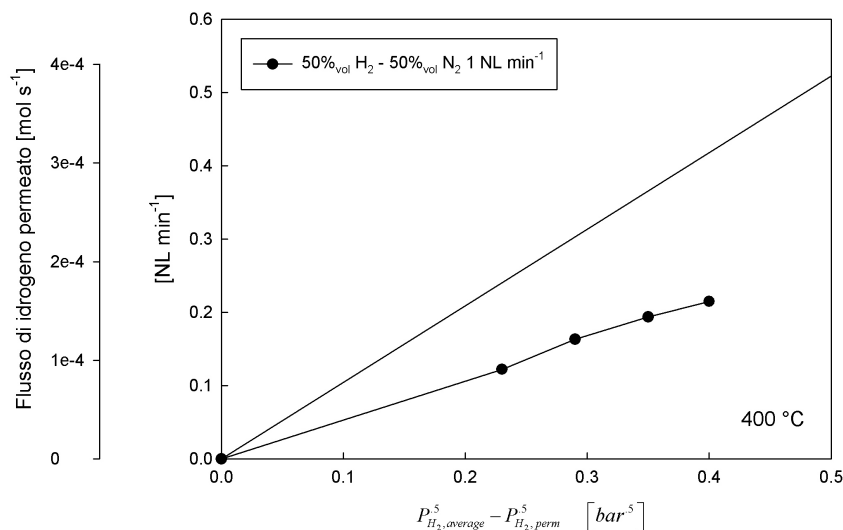


Figura 5.19: Confronto del flusso di idrogeno permeato, per la membrana BO-CER-06, tra alimentazione di idrogeno puro e una miscela al 50%H₂ – 50%N₂. Dati collezionati a 400°C.

5.3.3 Membrana NGK-CER-01

Questa membrana (vedere Fig. 5.20) è stata fornita dalla NGK Insulators Ltd ed è di tipo tubolare in lega di palladio e argento depositata sulla superficie esterna di un supporto poroso in allumina. Il supporto in allumina è asimmetrico e il top layer ha diametro medio dei pori pari a circa $0.1 \mu m$. Questa membrana è stata prodotta con una procedura basata su tre step: in un primo stadio il palladio è stato depositato sull'allumina via electroless plating, secondariamente l'argento è stato depositato via electrodeposition utilizzando lo strato di palladio come elettrodo. Infine, per ottenere la lega di palladio e argento, è stato eseguito un trattamento termico. Lo strato metallico così ottenuto risulta avere uno spessore di circa $2.5 \mu m$ con una composizione nell'ordine del 20% in peso di argento. In Fig. 5.21 si riportano due SEM della superficie e della cross section di una membrana analoga prodotta dalla NGK.

Sull'estremità aperta è presente un raccordo di tipo VCR in acciaio inossidabile per la connessione al modulo di separazione, mentre l'altra estremità è dotata di un tappo sempre in acciaio inossidabile. L'uso di una membrana così strutturata permette al lato cieco di espandersi all'interno della cella di



Figura 5.20: Membrana NGK-CER-01.

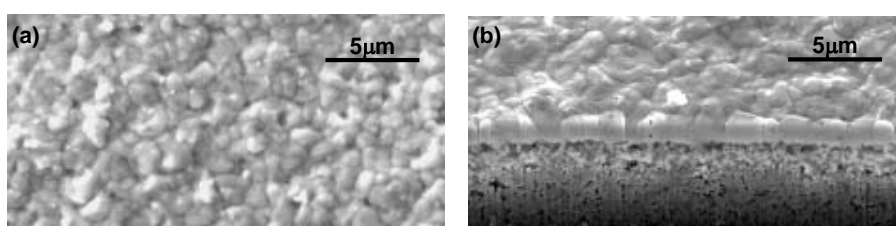


Figura 5.21: Immagini SEM della: *a* superficie e *b* cross section della membrana NGK-CER-01.

prova evitando, in questo modo, gli stress meccanici, dovuti alle differenze di espansione termica dei materiali della membrana e del mantello, che si avrebbero se la membrana fosse voncolata da entrambi i lati. Non vi sono informazioni invece su come sia stato ottenuto l'accoppiamento tra fitting metallici e membrana che è risultato in grado di garantire una perfetta tenuta nelle diverse condizioni di prova.

La presenza del raccordo in acciaio ha tuttavia lo svantaggio di fornire due intercapedini (vedere Fig. 5.22) delle dimensioni, ognuna, di circa 13 *mm* di lunghezza e circa 0.5 *mm* di altezza. Questo comporta che la parte di membrana all'interno delle due intercapedini lavori in modo differente a seconda che sia alimentato idrogeno puro o in miscela. Infatti nel primo caso il film all'interno di questi gap è parte dell'area attiva, diversamente, con miscela, tale zona risulta stagnante e la pressione parziale di idrogeno si porta, dopo un breve transitorio, ad un valore uguale a quello lato permeato: in tale situazione questa area risulta inattiva. I dati dell'area efficace in miscela e totale sono stati forniti dal produttore ed una conferma dell'ipotesi di non considerare attiva parte della membrana in prove di miscela è avvenuta anche tramite l'analisi CFD effettuata dal gruppo di ricerca del prof. Paglianti [73].

Su questa membrana sono state effettuate numerose prove, sia per i composti puri che in miscela. In particolare si sono effettuate prove in miscela binarie (contenenti H_2-N_2 a due differenti composizioni e H_2-CH_4) e ternarie

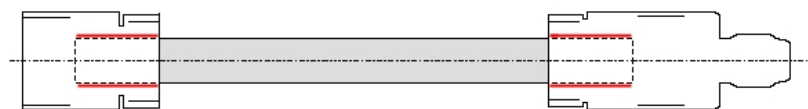


Figura 5.22: Schema della membrana NGK-CER. In rosso sono evidenziate le intercapedini presenti tra fitting e membrana.

Composti	Composizione %vol	Temperatura °C	Portata nominale $NL\ min^{-1}$
H ₂	100	400	1, 2, 3
		450	1, 2, 3
		500	1, 2, 3
H ₂ -N ₂	50% H ₂ - 50%N ₂	400	1, 2, 3
		450	1, 2, 3
		400	1, 2, 3
H ₂ -CH ₄	50%H ₂ - 50%CH ₄	400	1, 2
		450	1, 2, 3
H ₂ -N ₂ -CH ₄	50%H ₂ - 25%N ₂ - 25%CH ₄	400	1, 2

Tabella 5.9: Condizioni operative per le prove sulla membrana NGK-CER-01.

(contenenti oltre H₂ anche l'N₂ e il CH₄) a tre differenti portate di alimentazione e a due temperature (400 e 450°C). L'intero set di prove effettuate è riportato schematicamente in Tab. 5.9.

La membrana è stata mantenuta in temperatura per più di 3000 ore consecutivamente senza perdere la propria selettività che è risultata essere infinita.

Tramite le prove con idrogeno puro è stato possibile valutare la permeanza della membrana NGK-CER-01 al variare della temperatura e, anche, l'energia di attivazione della permeazione (dati riportati in Fig. 5.23 ed in Tab. 5.10).

Temperatura °C	Permeanza $mol\ s^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-0.5}$	Energia di attivazione $kJ\ mol^{-1}$
400	$3.90\ e^{-3}$	17.8
450	$4.80\ e^{-3}$	
500	$5.89\ e^{-3}$	

Tabella 5.10: Valori di permeanza per la NGK-CER-01 al variare della temperatura.

Per quanto riguarda le prove con miscela alla temperatura di 400°C si è riscontrata una diminuzione del flusso di idrogeno attraverso la membrana

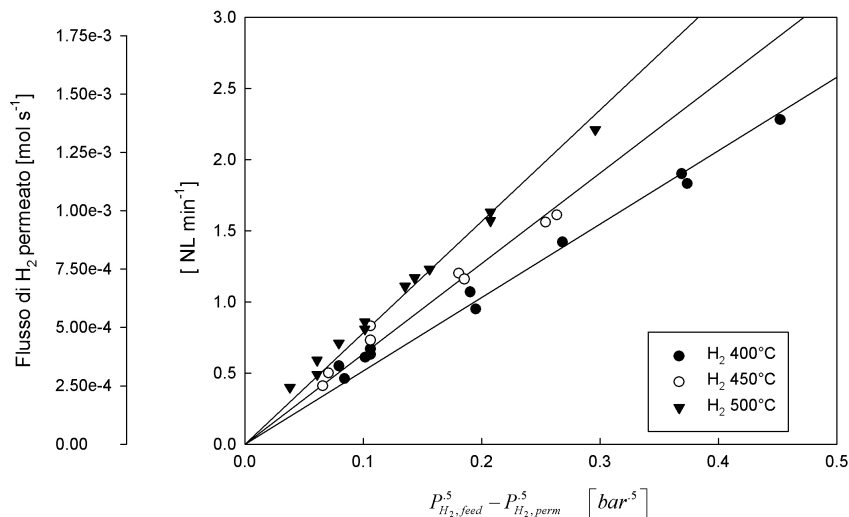


Figura 5.23: Flusso di idrogeno permeato al variare della temperatura di prova per la membrana NGK-CER-01.

all'aumentare della composizione dell'inerte; i flussi di permeato per miscele infatti sono abbondantemente al di sotto dei dati ottenuti per prove in idrogeno puro (anche considerando la diminuzione di area dovuta all'esistenza delle intercapedini descritte precedentemente) suggerendo la presenza di resistenze aggiuntive al trasporto allo stesso modo di altre prove presentate nei paragrafi precedenti. Al fine di approfondire il problema si sono modificate le condizioni di alimentazione aumentando il flusso in ingresso da 1 NL min^{-1} a 3 NL min^{-1} sia per prove con idrogeno puro che con miscele contenenti anche azoto.

Il risultato è stato, come possibile vedere dalla Fig. 5.24, che il flusso di idrogeno permeato al puro non ha subito modifiche, mentre, per le miscele, all'aumentare del flusso in alimentazione è aumentato concordemente il flusso di idrogeno transmembrana. La resistenza aggiuntiva, come già supposto, sembra dunque essere esterna alla membrana e localizzata nel lato mantello ove probabilmente, a causa delle caratteristiche del sistema, si hanno fenomeni di polarizzazione della concentrazione. Infatti un aumento del flusso in ingresso non influisce in alcun modo sulle proprietà della membrana mentre comporta un aumento della velocità media all'interno del modulo. Ciò si riflette in un aumento del numero di Reynolds e dunque in un miglior trasporto di materia nella fase gassosa e, concordemente, in una diminuzione della resistenza correlata. In Fig. 5.24, così come in Fig. 5.25 e 5.26, le curve che descrivono i risultati sperimentali sono state ricavate attraverso una modellazione del

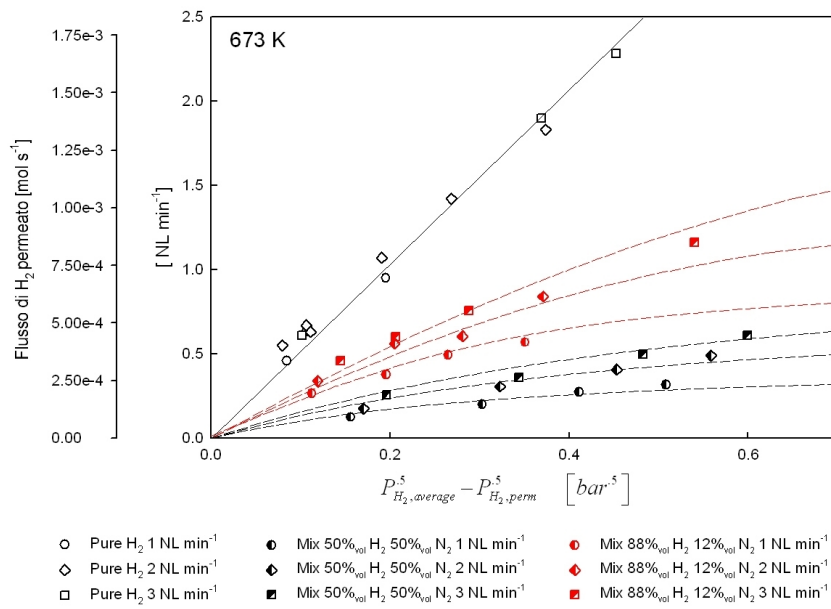


Figura 5.24: Flusso di idrogeno permeato in miscele contenenti azoto per la NGK-CER-01 a 400°C.

problema che considera la presenza della resistenza fase gas (come già richiamato nel corrispettivo capitolo di teoria e come sarà meglio approfondito nella successiva analisi dei risultati).

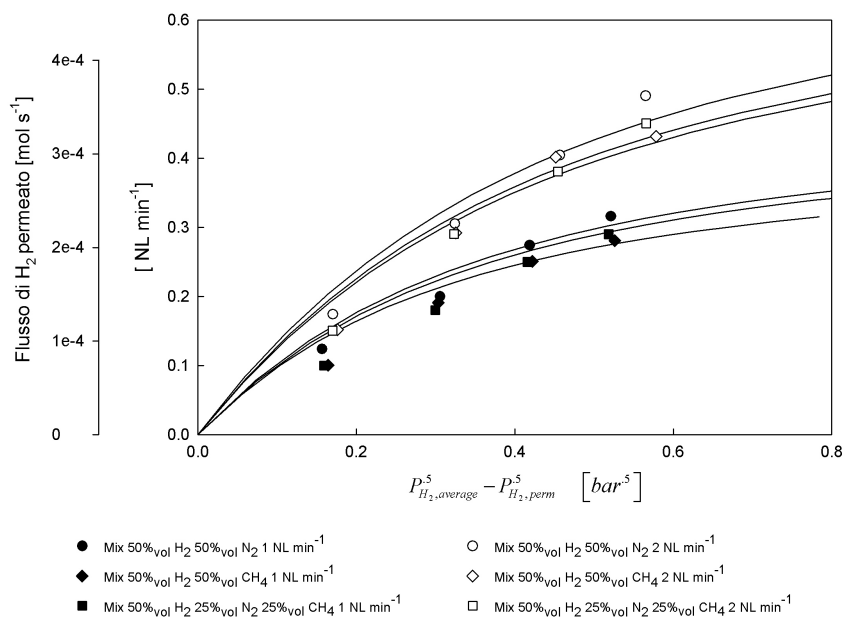


Figura 5.25: Flusso di idrogeno permeato in miscele binarie e ternarie contenenti azoto e metano per la NGK-CER-01 a 400°C.

Dopo questa prima analisi, ad ulteriore conferma delle ipotesi iniziali, si è convenuto di testare la membrana anche con miscele contenenti un composto avente natura chimica differente dall'azoto. Per questa ragione sono state fatte delle prove con miscele binarie contenenti metano e miscele ternarie contenenti metano-azoto-idrogeno. Come risulta chiaro dalla Fig. 5.25 la permeabilità non risulta fortemente condizionata dalla tipologia di gas inerte utilizzato. I valori rimangono per le tutte le miscele molto prossimi e si nota invece, anche in questo grafico, l'influenza del flusso in alimentazione nei confronti della permeabilità. Dopo queste prove si è deciso di completare i dati sperimentali attraverso un'analisi ad una temperatura differente (450°C): si è così potuta analizzare l'influenza della temperatura sulla resistenza in fase gas. Al fine di evidenziare ancora una volta il comportamento del permeato al variare del flusso in alimentazione si riportano, in Fig. 5.26 i risultati ottenuti a 450°C per il l'idrogeno puro e per miscele al H₂-N₂ al 50% molare di idrogeno.

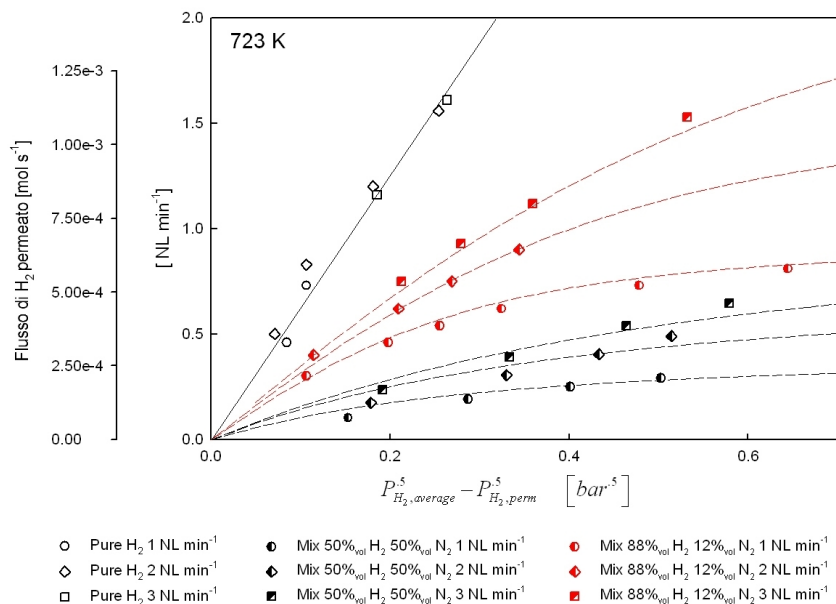


Figura 5.26: Flusso di idrogeno permeato in miscele contenenti azoto per la NGK-CER-01 a 450°C.

5.4 Discussione

5.4.1 Permeanza e selettività

In questa sezione si farà un'analisi comparata dei risultati ottenuti in termini di permeabilità e di selettività per le membrane testate durante il dottorato di ricerca.

In termini assoluti si può parlare della NGK-CER-01 e BO-CER-05 come le uniche membrane in grado di essere utilizzate in un modulo per separazione di idrogeno. Tali membrane hanno ottenuto una selettività infinita e per tale ragione si sono rivelate utili, anche, per effettuare analisi fluidodinamiche del modulo come si vedrà nella successiva sezione. In Tab. 5.11 si riporta una sintesi dei risultati ottenuti; come detto nel paragrafo sui risultati sperimentali, la membrana ME-PSS-01 non verrà considerata in quanto il meccanismo di trasporto non è stato prevalentemente quello di Sieverts: di conseguenza la permeanza non sarebbe confrontabile con le altre ricavate per le membrane analizzate nella presente tesi. In ogni caso, per quest'ultima membrana la selettività non è stata superiore a 2.

Come possibile vedere dalla Tab. 5.11 il valore in assoluto maggiore di permeanza, il parametro ingegneristico maggiormente importante perchè

Membrana	Selettività	Permeanza $mol\ s^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-0.5}$	Permeabilità $mol\ s^{-1}\ m^{-1}\ Pa^{-0.5}$	Energia di attivazione $kJ\ mol^{-1}$	Durata ^a h
ME-CER-01	3.28	$2.98\ e^{-3}$	$2.12\ e^{-8}$	N/A	460
BO-CER-04	31.0	$1.07\ e^{-3}$	$1.76\ e^{-8}$	N/A	310
BO-CER-05	∞	$1.23\ e^{-3}$	$1.23\ e^{-8}$	18.0	790
BO-CER-06	4.43	$9.78\ e^{-4}$	$9.76\ e^{-9}$	39.7	440
NGK-CER-01	∞	$3.90\ e^{-3}$	$9.74\ e^{-9}$	17.8	> 3000

Tabella 5.11: Risultati ottenuti per le membrane testate in questo lavoro. I valori di permeabilità e di permeanza sono ricavati alla temperatura di 400°C. ^a tempo consecutivo di test a temperature superiori, o uguali, a 400°C.

permette il dimensionamento del modulo di separazione nonché il più preciso in quanto non affetto dall'errore sullo spessore della membrana, è stato ottenuto per la membrana NGK-CER-01. Tale fatto è tuttavia sostanzialmente legato al basso spessore di tale membrana; quando infatti si considera la permeabilità, che per definizione viene ad essere una caratteristica del sistema considerato (Pd-H₂ o Pd-Ag-H₂), la permeabilità per le membrane ricade all'interno di intervalli decisamente meno ampi. Considerando quindi tale parametro si nota come la membrana NGK-CER-01 abbia il valore inferiore nel rispetto di tutte le altre membrane testate. Si deve notare come la definizione della permeabilità secondo Sieverts sia valida, a rigore, solo per membrane che abbiano mostrato selettività infinita rispetto all'idrogeno; nelle altre membrane tale parametro è affetto dalla presenza di altri meccanismi di trasporto, rilevanti in modo inversamente proporzionale alla stessa selettività.

Anche per quanto riguarda la vita utile delle membrane testate la NGK-CER-01 è stata l'unica a superare le 3000 ore di test ed è, dunque, la migliore candidata per un uso all'interno di moduli pilota.

In successione la BO-CER-05, con le differenze del caso, in particolare la durata piuttosto limitata in confronto con la membrana precedente, per selettività e permeanza è risultata superiore a tutte le altre membrane non commerciali. Ricordiamo, una volta in più, come l'attività di produzione delle membrane sia stata l'ultima, dal punto di vista cronologico, ad essere sviluppata, nell'ultimo anno di dottorato appunto, per cui tale risultato è da considerarsi importante e incoraggiante. Le altre membrane non si sono contraddistinte particolarmente e hanno ottenuto tutte valori sotto gli standard richiesti per possibili applicazioni. In Fig.5.27 (e Tab. 5.12) sono riportati per confronto alcuni valori selezionati dalla letteratura in un diagramma di tipo Arrhenius [76, 77, 78, 79]. Come possibile notare la permeanza dell'NGK-CER-01 si attesta tra i valori più alti presenti in letteratura.

Un'osservazione più attenta va invece fatta per quanto riguarda l'energia di attivazione del processo di permeazione. In generale in letteratura esiste un ampio spettro di valori in cui può cadere tale grandezza a seconda sia dello

spessore del coating selettivo che della metodologia di produzione utilizzata per lo stesso. Come visibile dalle pendenze delle rette di permeanza riportate in Fig. 5.27 e dai valori riscritti nella Tab. 5.12 i valori ottenuti per le membrane NGK-CER-01 e BO-CER-05 sono simili a quelli riportati in letteratura per membrane totalmente selettive [78, 79]: questo permette di ribadire nuovamente come il solo tipo di trasporto presente in queste membrane sia quello di Sieverts e dunque come esse siano, effettivamente, caratterizzate da un film metallico denso e privo di difetti.

Infine il valore di energia di attivazione trovato per la BO-CER-06 è risultato nettamente superiore a quelli precedenti: in questo caso tuttavia la selettività della membrana non è stata infinita quindi tale valore non è rappresentativo del solo fenomeno della permeazione nelle leghe di palladio, ma risente anche di altri fenomeni di trasporto (ad esempio trasporto in mezzo poroso tipo Knudsen qualora il coating selettivo presentasse dei pin-holes di piccole dimensioni).

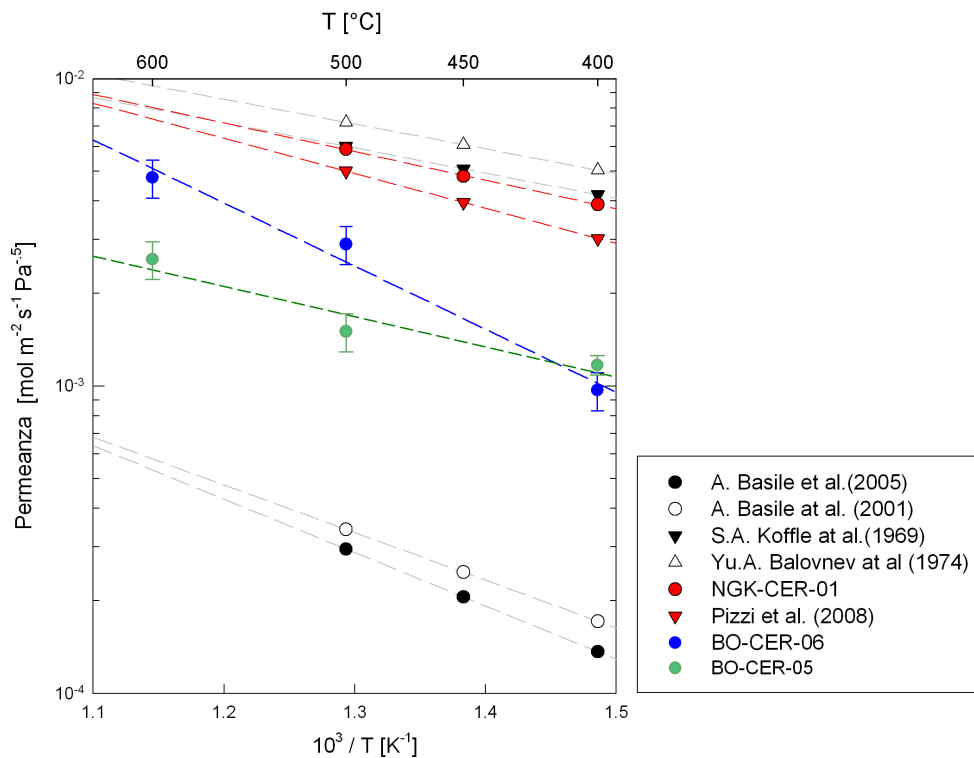


Figura 5.27: Valori di permeanza per le membrane testa in questo lavoro e confronto con dati di letteratura.

Autore	Spessore μm	Temperatura $^{\circ}C$	Permeanza $mol\ s^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-0.5}$	E. attivazione $kJ\ mol^{-1}$	Rif.
BO-CER-05	10	400	$1.23\ e^{-3}$	18.0	questo lavoro
		500	$1.9\ 4e^{-3}$		
		600	$2.5\ 6e^{-3}$		
BO-CER-06	10	400	$9.78\ e^{-4}$	39.7	questo lavoro
		500	$2.47\ e^{-3}$		
		600	$4.96\ e^{-3}$		
NGK-CER-01	2.5	400	$3.90\ e^{-3}$	17.8	questo lavoro
		450	$4.80\ e^{-3}$		
		500	$5.89\ e^{-3}$		
A. Basile et al.	10	400	$1.36\ e^{-4}$	33.3	[76]
		450	$2.06\ e^{-4}$		
		500	$2.94\ e^{-4}$		
A. Basile et al.	70	400	$1.72\ e^{-4}$	29.7	[77]
		450	$2.48\ e^{-4}$		
		500	$3.41\ e^{-4}$		
S.A. Koffler et al.	10	400	$4.19\ e^{-3}$	15.7	[78]
		450	$5.08\ e^{-3}$		
		500	$6.02\ e^{-3}$		
Yu.A. Balovnev et al.	10	400	$5.03\ e^{-3}$	15.5	[79]
		450	$6.09\ e^{-3}$		
		500	$7.20\ e^{-3}$		

Tabella 5.12: Valori di permeanza e energia di attivazione per le membrane analizzate in questo lavoro e confronto con i dati di letteratura.

5.4.2 Resistenza in fase gas

Come detto precedentemente le membrane NGK-CER-01 e BO-CER-05 hanno dato la possibilità anche di fare alcune considerazioni sulle resistenze presenti all'interno del modulo. In questa sezione si farà riferimento dappima alla membrana NGK-CER-01 caratterizzata sul primo modulo di separazione (*a* della Fig. 5.2) e successivamente alla membrana BO-CER-05 studiata sul secondo modulo (*b* della Fig. 5.2). Considerando le Fig. 5.26 e 5.24 è stato osservato che, ad ogni data forza motrice, il flusso di idrogeno permeato cresce concordemente al crescere della frazione molare di H_2 in alimentazione, così come al crescere della portata volumetrica in ingresso. In aggiunta a queste evidenze sperimentali il flusso di idrogeno transmembrana non è praticamente affetto dal cambio di inerte utilizzato nella preparazione della miscela in ingresso. Possibili spiegazioni come un adsorbimento competitivo sulla superficie del layer selettivo, che sono state avanzate da alcuni autori [80, 81, 82] anche per il caso dell'azoto, non paiono in questo caso essere applicabili. Infatti, N_2 e CH_4 hanno andamenti molto simili (vedere Fig. 5.25) a dispetto di una natura chimica completamente differente. Inoltre questi effetti superficiali non potrebbero da soli spiegare i differenti andamenti prodotti dal variare del flusso.

Al contrario tutti gli andamenti osservati possono essere spiegati consi-

derando l'esistenza di una resistenza nella fase gas che produca un effetto rilevante di polarizzazione per concentrazione. Questo fenomeno viene generalmente considerato trascurabile nella separazione di gas tramite membrane polimeriche ma può diventare importante, fino ad essere la resistenza controllante, al crescere della permeabilità e della selettività delle membrane stesse [83, 84, 85].

In presenza di fenomeni di polarizzazione per concentrazione il sistema può essere descritto considerando il flusso di idrogeno sia nel coating metallico che nella fase gas attraverso le Eq. 2.22 e 2.26 sotto le ipotesi di alti flussi che possono essere riscritte, per semplicità, come segue:

$$\dot{n}_{H_2}'' = \tilde{\varphi} \left(\sqrt{p_{H_2}^{ret,IPd}} - \sqrt{p_{H_2}^{per}} \right) \quad (5.2)$$

$$\dot{n}_{H_2}'' = k_{gas} \ln \left(\frac{p - p_{H_2}^{ret,IPd}}{p - p_{H_2}^{ret}} \right) \quad (5.3)$$

Una volta noto il coefficiente di trasporto di materia, k_{gas} , attraverso una correlazione che coinvolga i numeri adimensionali di Re , Sc e Sh , le Eq. 5.2 e 5.3 portano alla determinazione delle due incognite $p_{H_2}^{ret,IPd}$ e \dot{n}_{H_2}'' ; viceversa avendo a disposizione i flussi di permeato le Eq. 5.2 e 5.3 consentono di valutare la pressione parziale di idrogeno all'interfaccia e il coefficiente di scambio di materia.

Sotto opportune ipotesi, ovvero considerando le grandezze che compaiono all'interno del numero di Re e Sc nelle condizioni di alimentazione, tali numeri adimensionali rimangono immutati per ogni pressione in ogni curva di flusso (ottenuta a temperatura, composizione in ingresso e portata volumetrica costanti). In questo modo è possibile ottenere un solo valore di k_{gas} che minimizza l'errore tra le curve calcolate ed i dati sperimentali. I fitting con i dati sperimentali vengono riportati nuovamente per la membrana NGK-CER-01 in Fig. 5.28 e Fig. 5.29 in cui sono riportati anche i valori limite del flusso di idrogeno: tale valore critico rappresenta il flusso massimo raggiungibile per alimentazioni con portate volumetriche molto elevate ($Re \rightarrow \infty$).

La presenza del valore asintotico deriva dal fatto che a pressioni via via crescenti il fenomeno della polarizzazione per concentrazione diventa sempre più predominante fino a controllare completamente il processo. Tale valore limite, a pressione infinita, può essere espresso dalla seguente formulazione implicita:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \dot{n}_{H_2}'' = \dot{n}_{H_2,\infty} = k_{gas} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - x_{H_2}^{ret}} \right) \quad (5.4)$$

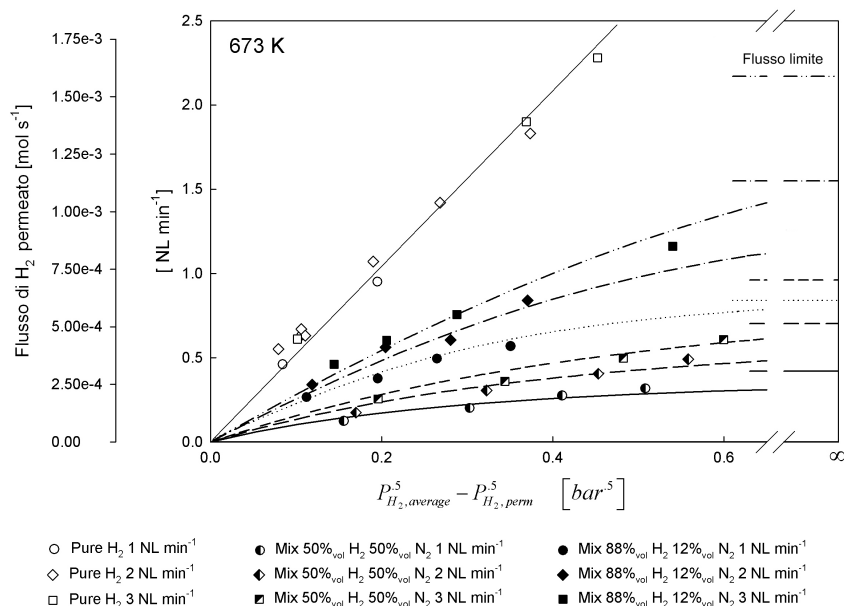


Figura 5.28: Andamenti dell'idrogeno permeato in miscela per la membrana NGK-CER-01 a 400°C.

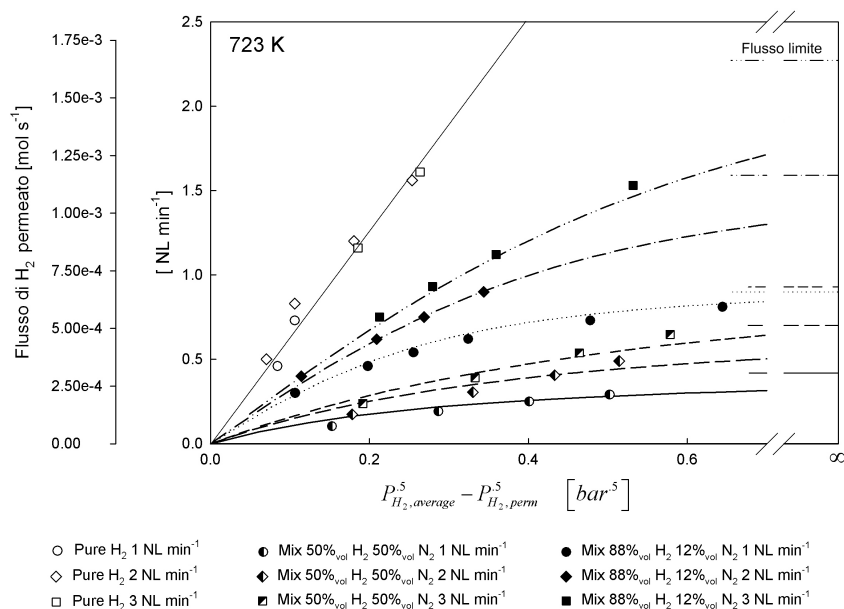


Figura 5.29: Andamenti dell'idrogeno permeato in miscela per la membrana NGK-CER-01 a 450°C.

Grandezza	Equazione	Note
Viscosità	$\eta_m = \sum_{i=1}^2 \frac{x_i \eta_i}{\sum_{j=1}^2 x_j \phi_{ij}} \quad \phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\frac{\eta_i}{\eta_j})^{0.5} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{0.25} \right]^2}{\left[8 \cdot \left(1 + \frac{M_j}{M_i} \right) \right]^{0.5}}$	a, b
Diffusività	$D_{ij} = \frac{1.86 e^{-3T^{2/3}} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5}}{p \sigma_{ij}^2 \Omega_D}$	a
Diffusività	$D_{1m} = (1 - x_1) \cdot \left(\sum_{j=2}^2 \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1}$	b

Tabella 5.13: Formule per la viscosità e il coefficiente di diffusione utilizzate nel calcolo dei numeri di Re e di Sc per miscele (a) binare e (b) ternarie. σ_{ij} è il parametro di interazione binaria e Ω_D rappresenta l'integrale di collisione per la diffusività.

Grazie alle prove effettuate a diverse temperature e portate volumetriche in ingresso i dati sperimentali coprono un spettro ampio di condizioni fluidodinamiche e i coefficienti di trasporto trovati possono essere utilizzati per calcolare il numero di Sherwood e verificare se esistano correlazioni con gli altri numeri adimensionali che caratterizzano il trasporto di materia. Al fine di ottenere tali relazioni è stato necessario procedere al calcolo dei numeri di Re e Sc per i sistemi considerati; a tale scopo i valori della viscosità e della coefficiente di diffusione sono stati ottenuti tramite le equazioni riportate in Tab. 5.13.

Il numero di Sherwood calcolato è riportato in Fig. 5.30 come una funzione di $Re^{1/2} \times Sc^{1/3}$, gruppo tipico di una correlazione tipo strato limite, il che permette di ottenere una sostanziale linearità con Sh : il coefficiente di proporzionalità di tale relazione è pari a 1.87. In particolare la deviazione dei dati rispetto a tale linearità è contenuta nel 5% e supporta fortemente il significato fisico dell'analisi effettuata.

Lo stesso tipo di analisi può essere effettuata sui dati relativi alla membrana BO-CER-05 testata su un modulo diverso dal precedente. I dati sono stati presentati precedentemente e l'andamento delle curve calcolate è già stato presentato in Fig. 5.15 e 5.16. In questo caso la linearità del numero di Sherwood rispetto a $Re^{1/2} \times Sc^{1/3}$ è sicuramente meno evidente rispetto all'analisi precedente anche a causa del minor numero di dati disponibili; in ogni caso è possibile ricavare anche per questo secondo modulo il valore del

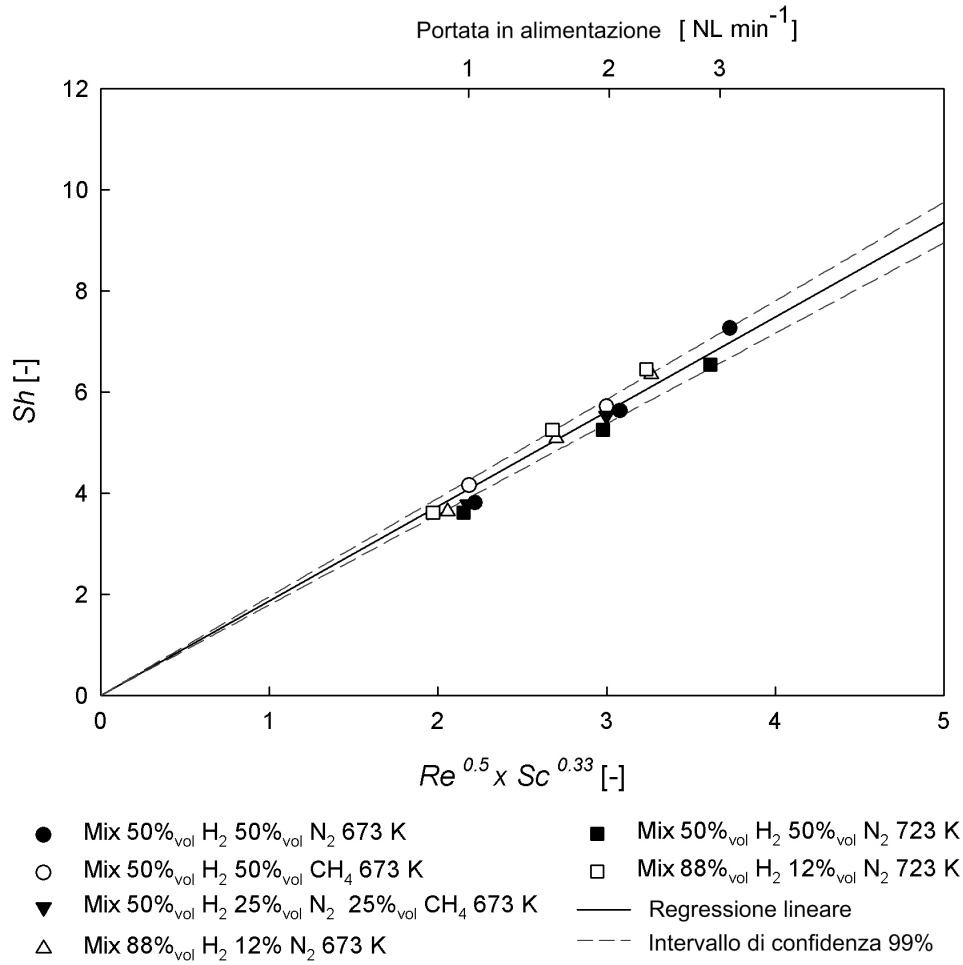


Figura 5.30: Andamento del numero di Sh calcolato rispetto a una correlazione tipo strato limite. Valori ricavati per la membrana NGK-CER-01 caratterizzata nel primo modulo.

coefficiente di linearità che vale 2.01 (vedere Fig. 5.31).

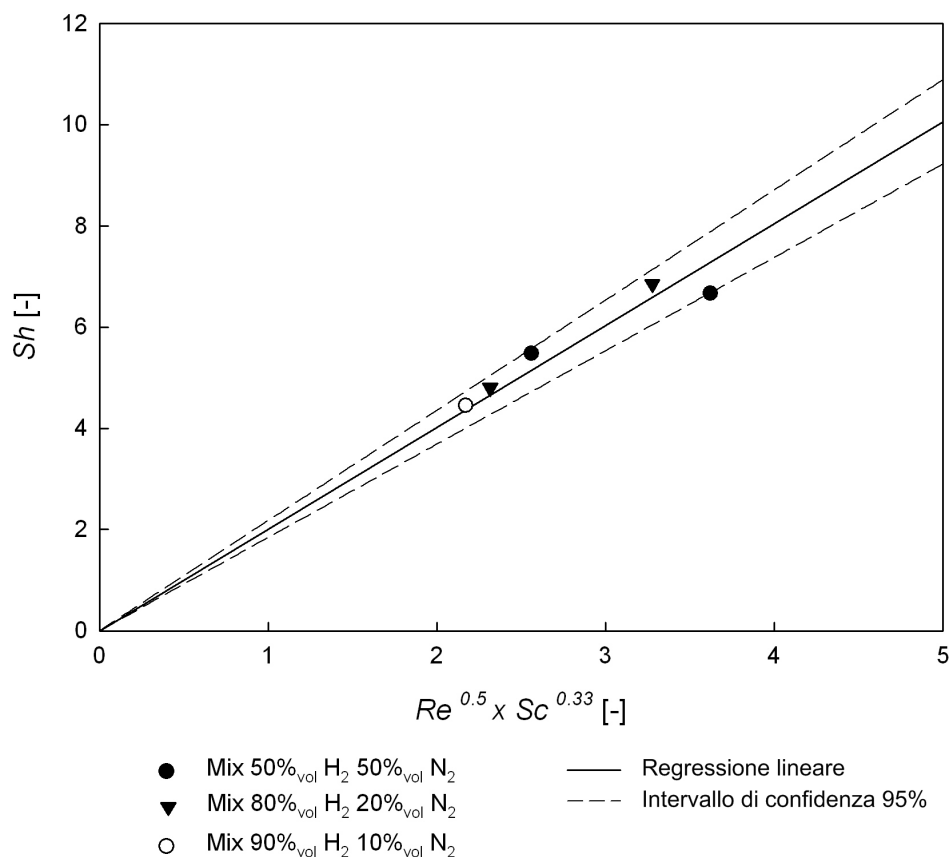


Figura 5.31: Andamento del numero di Sh calcolato rispetto a una correlazione tipo strato limite. Valori ricavati per la membrana BO-CER-05 caratterizzata nel secondo modulo.

Peso relativo della fase gas

Quando all'interno di un sistema esistono resistenze con forze motrici aventi differenti dimensioni fisiche non è possibile effettuare un semplice confronto tra le due cadute della grandezza di interesse (in questo caso cadute di pressione come proposto nel lavoro di Gallucci et al. [86]), ma si deve ricorrere ad una trattazione più rigorosa. In particolare si possono considerare i fattori di sensibilità utilizzando la stessa procedura avanzata da Bandini et al. [87, 88] per comparare le resistenze del calore e del trasporto di materia nei processi di distillazione a membrana.

Dalle Eq. 5.2 e 5.3 è possibile notare come per ogni fissato valore della pressione parziale di idrogeno lato retentato e permeato il flusso di H_2 transmembrana dipenda solo dai due coefficienti di trasporto. Quindi per identificare quale resistenza controlla il processo si deve considerare che se a fronte di una variazione dell'1% del valore della permeabilità della membrana si ottiene la stessa variazione percentuale del flusso di permeato (anche in presenza di variazioni del coefficiente di trasporto fase gas) l'intera resistenza è attribuibile alla resistenza offerta dalla membrana (il discorso è simmetrico prendendo in considerazione l'altra resistenza). Quando, invece, a seguito di una variazione dell'1% del valore di entrambi i coefficienti di trasporto è associata una variazione del 2% del flusso transmembrana, si deduce che entrambi i meccanismi concorrono in modo uguale alla resistenza complessiva del processo. Si possono quindi definire due fattori di sensibilità ϕ_{gas} e ϕ_{mem} rispettivamente associati alla fase gas e alla membrana come:

$$\phi_{gas} = \left(\frac{\partial \ln \dot{n}_{H_2}''}{\partial \ln k_{gas}} \right) \Bigg|_{\tilde{\varphi}, p_{H_2}^{ret, IPd}, p_{H_2}^{per}} \quad (5.5)$$

$$\phi_{mem} = \left(\frac{\partial \ln \dot{n}_{H_2}''}{\partial \ln \tilde{\varphi}} \right) \Bigg|_{k_{gas}, p_{H_2}^{ret, IPd}, p_{H_2}^{per}} \quad (5.6)$$

I fattori di sensibilità possono essere resi espliciti attraverso le loro definizioni e le Eq. 5.2 e 5.3:

$$\phi_{gas} = \left(\frac{\partial \ln \dot{n}_{H_2}''}{\partial \ln k_{gas}} \right) \Bigg|_{\tilde{\varphi}, p_{H_2}^{ret}, p_{H_2}^{per}} = \frac{S}{1+S} \quad (5.7)$$

$$\phi_{mem} = \left(\frac{\partial \ln \dot{n}_{H_2}''}{\partial \ln \tilde{\varphi}} \right) \Bigg|_{k_{gas}, p_{H_2}^{ret}, p_{H_2}^{per}} = \frac{1}{1+S} \quad (5.8)$$

in cui compare il parametro adimensionale S è definito come:

$$S = \frac{\tilde{\varphi} \cdot (p - p_{H_2}^{ret, IPd})}{2 \cdot k_{gas} \cdot (p_{H_2}^{ret, IPd})^{0.5}} = \frac{\tilde{\varphi}}{2 \cdot k_{gas}} \cdot \frac{1 - x_{H_2}^{ret, IPd}}{x_{H_2}^{ret, IPd}} \cdot (p_{H_2}^{ret})^{0.5} \quad (5.9)$$

In tale espressione la pressione parziale di idrogeno all'interfaccia può essere calcolata attraverso le Eq. 5.2 e 5.3 una volta noti i due coefficienti di trasporto. Infine dalle Eq. 5.7 e 5.8 si può concludere immediatamente che i due

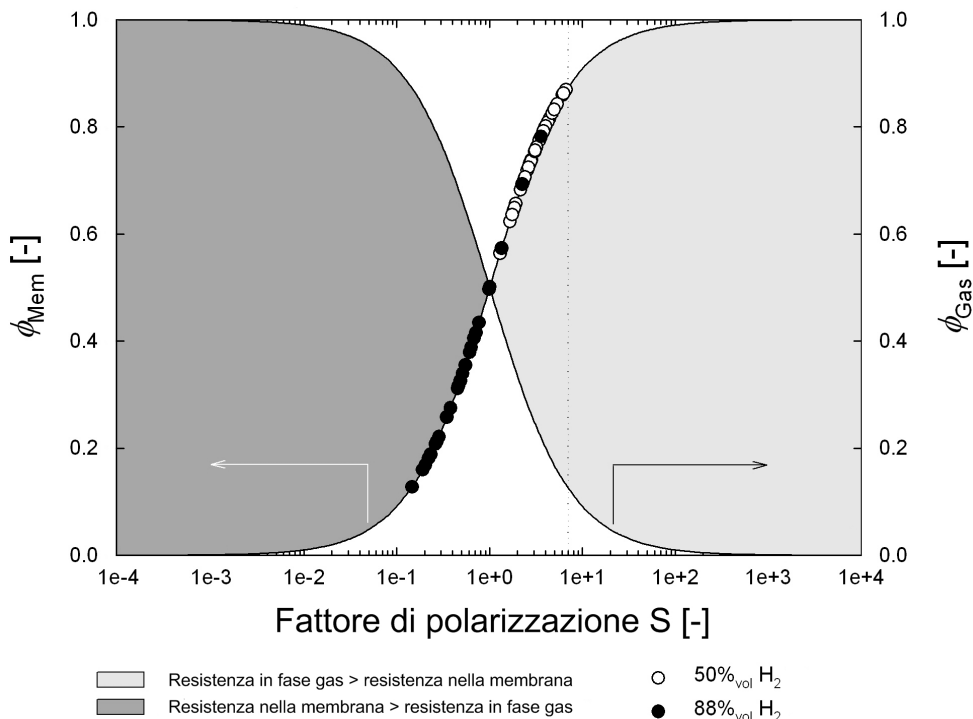


Figura 5.32: Andamento dei fattori di sensibilità nei confronti del fattore di polarizzazione. Dati collezionati per la membrana NGK-CER-01 a 400 e 45°C.

fattori di sensibilità assommano ad uno ovvero che la somma delle resistenze elementari è pari, ovviamente, a quella totale. Il parametro adimensionale S permette di comparare in modo corretto l'influenza ed il peso relativo delle resistenze offerte dalla membrana e dalla fase gas e per tale ragione può essere definito *fattore di polarizzazione*. Infatti se:

- $S \gg 1$ la resistenza controllante l'intero fenomeno è nella fase gas esterna;
- $S \ll 1$ la resistenza è totalmente nella membrana.

In Fig. 5.32 ϕ_{gas} e ϕ_{mem} sono riportati in funzione di S per la membrana NGK-CER-01: questo mostra chiaramente che quest'ultimo parametro si muove all'interno di un'ampia finestra di valori (0.1 ÷ 0.9) coprendo condizioni operative che vanno dal controllo quasi totale della fase gas fino al controllo praticamente completo da parte della membrana.

Nelle Fig. 5.33 e 5.34 S è riportato nei confronti della pressione di alimentazione per i dati rispettivamente a 400 e 450°C; come possibile vedere

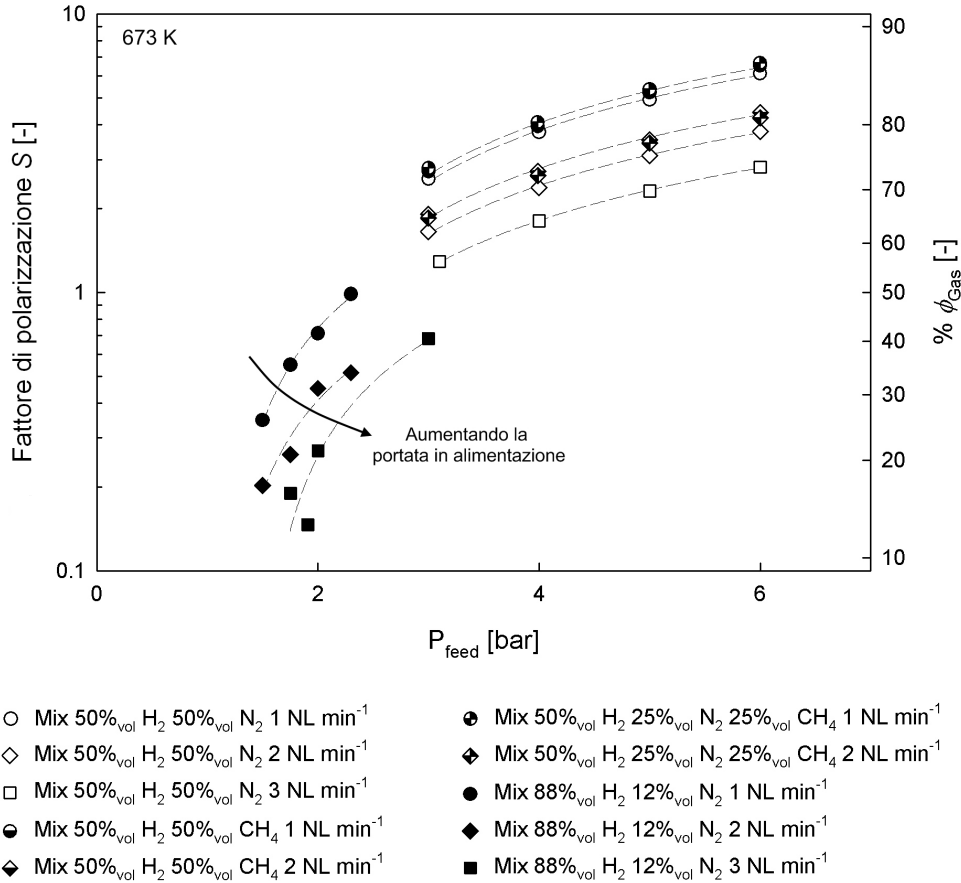


Figura 5.33: Andamento del parametro S in funzione della pressione di alimentazione per tutte le prove condotte a 400°C per la membrana NGK-CER-01.

il fattore di polarizzazione, e di conseguenza l'importanza dell'effetto della polarizzazione per concentrazione, è una funzione crescente con la pressione effetto dovuto all'aumento del flusso di idrogeno permeato. Fissando la pressione di alimentazione incrementando la portata volumetrica, o aumentando la frazione di idrogeno in ingresso, si ha sempre una diminuzione di S .

In Fig. 5.35 sono riportati gli andamenti di tutti i dati sperimentali ricavati con miscele aventi il 50% di idrogeno in alimentazione alle due temperature di prova. Si può notare come l'influenza del fenomeno della concentrazione per polarizzazione aumenti, come aspettato, aumentando la temperatura.

Al fine di poter utilizzare tale trattazione anche in assenza di dati specifici è possibile stimare l'ordine di grandezza del parametro S senza ricorrere alla conoscenza della pressione parziale di idrogeno all'interfaccia. A tale scopo

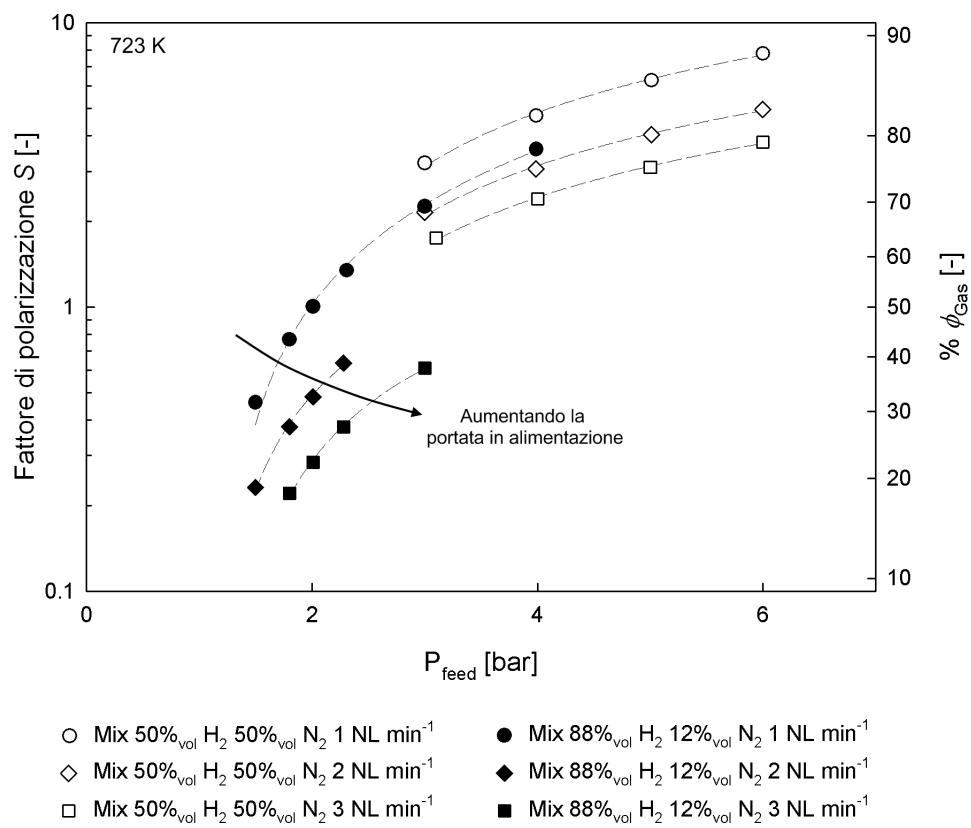


Figura 5.34: Andamento del parametro S in funzione della pressione di alimentazione per tutte le prove condotte a 450°C per la membrana NGK-CER-01.

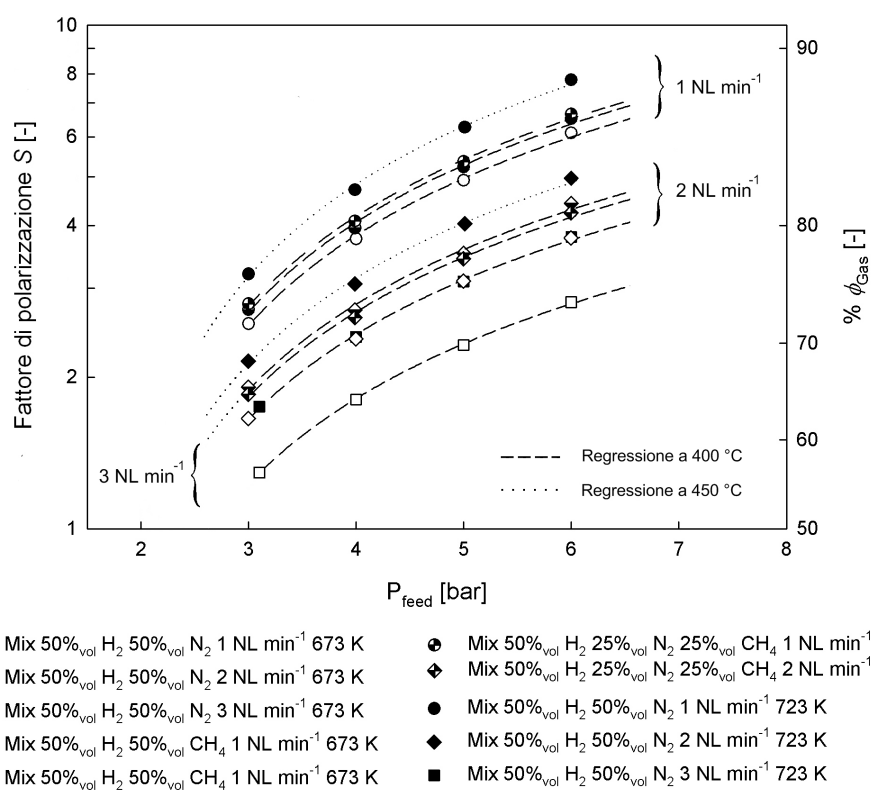


Figura 5.35: Andamento del parametro S in funzione della pressione di alimentazione per tutte le prove con il 50% di H₂ in alimentazione per la membrana NGK-CER-01.

può essere calcolato il suo valore efficace come:

$$S_{eff} = \frac{\tilde{\phi}}{2 \cdot k_{gas}} \cdot \frac{1 - x_{H_2}^{ret}}{x_{H_2}^{ret}} \cdot (p_{H_2}^{ret})^{0.5} \quad (5.10)$$

in cui i valori di concentrazione e di pressione parziale di idrogeno sono riferiti alla alimentazione. In Fig. 5.36 e 5.37 sono riportati gli andamenti di S_{eff} a varie portate di alimentazione e temperature.

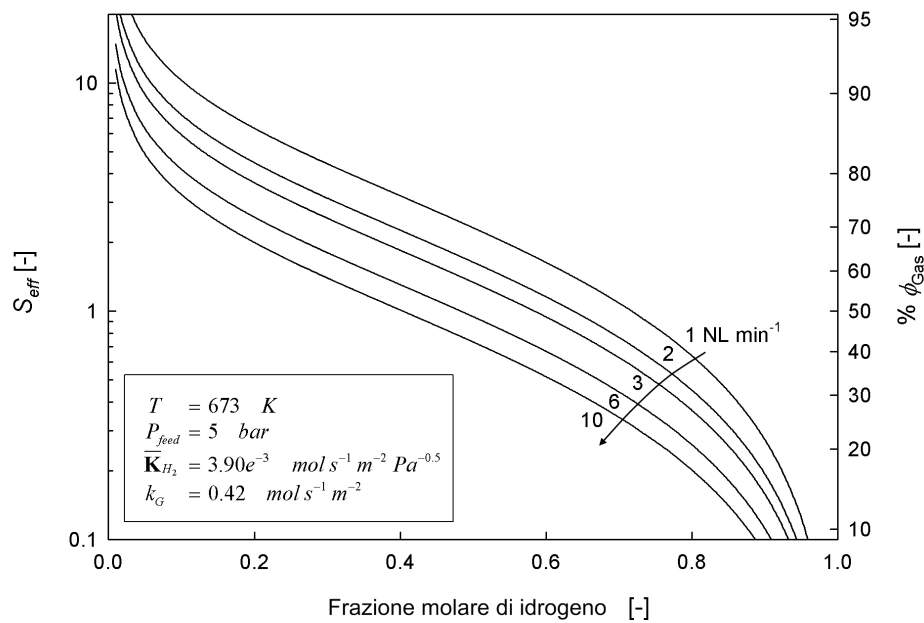


Figura 5.36: Andamento del parametro S_{eff} al variare della composizione volumetrica in ingresso.

Tali figure mostrano come l'influenza della polarizzazione per concentrazione vari in funzione della concentrazione di idrogeno lato retentato. Questo deve essere attentamente preso in considerazione per il design del modulo reattoristico in quanto le membrane potrebbero lavorare solo nelle condizioni di resistenza controllante nella membrana (ovvero quella ottimale) solo nella parte prossima all'ingresso del reattore dove la concentrazione di idrogeno è maggiore. Diminuendo tale concentrazione lungo l'asse della membrana a causa della permeazione gli effetti della polarizzazione per concentrazione potrebbero divenire importanti fino a ridurre notevolmente l'area effettivamente attiva delle membrane.

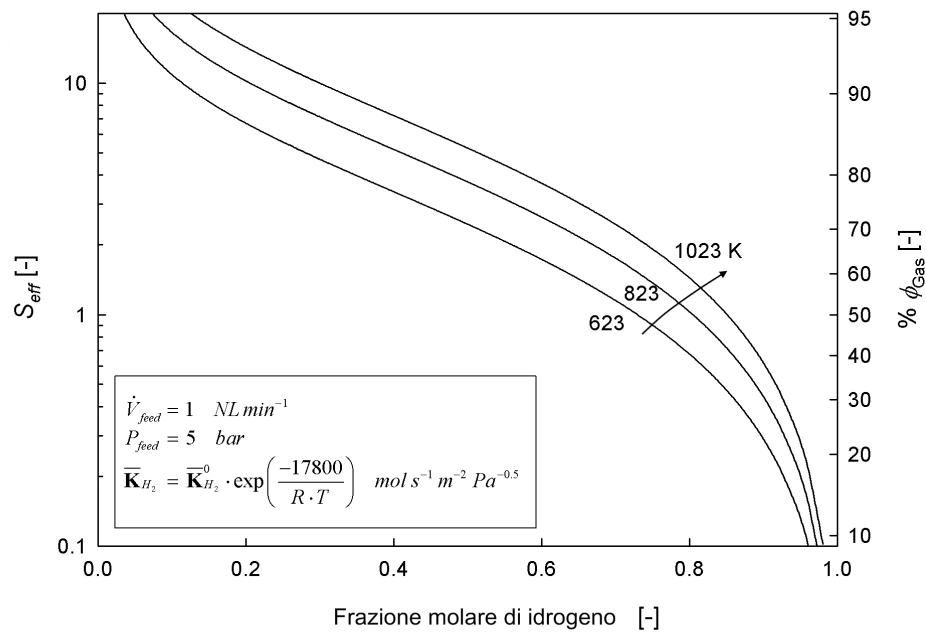


Figura 5.37: Andamento del parametro S_{eff} al variare della temperatura.

5.5 Conclusioni

Durante l'attività di ricerca è stato messo a punto un apparato di permeazione affidabile sia dal punto di vista della sicurezza che da quello della riproducibilità dei risultati ottenuti. E' stata anche progettata e realizzata l'introduzione di vapore di acqua all'interno del modulo per caratterizzare, in un futuro, membrane in condizioni operative prossime a quelle di reale utilizzo in moduli di separazione.

In questo lavoro sono state caratterizzate, con prove di permeazione, 6 membrane. Per tali prove è stato utilizzato idrogeno puro e correnti contenenti oltre all'idrogeno anche l'azoto ed il metano. Accanto a queste prove descritte nelle sezioni precedenti sono state realizzate numerose altre prove su supporti e prove di condizionamento termico al fine di dare un tangibile aiuto ai produttori delle membrane stesse. Tali risultati non sono stati riportati unicamente per il fatto che sono state effettuate prove puntuali al solo fine di stabilire la bontà o meno del supporto: ovvero se le resistenze introdotte con gli strati aggiuntivi barriera contro la interdizione metallica fossero troppo gravose per la permeazione in sé e non sono di interesse nella discussione affrontata.

Delle sei membrane testate due, una semi commerciale prodotta dalla NGK denominata NGK-CER-01 e l'altra denominata BO-CER-05 prodotta in questo lavoro, sono risultate completamente selettive all'idrogeno e quindi potenzialmente sfruttabili in moduli di separazione. Per quanto riguarda la NGK-CER-01 questa ha fornito anche dei valori di permeanza tra i più alti presenti in letteratura.

Per queste due membrane è stato fatto uno studio più esaustivo modificando le temperature al fine di ottenere informazioni sull'energia di attivazione del processo di permeazione e modificando le composizioni in ingresso per ottenere informazioni sul comportamento fluidodinamico dei moduli utilizzati. Questo tipo di analisi è stato anche reso possibile dal fatto che la durata di tali membrane è stata abbondantemente superiore a quella di tutte le altre membrane testate. In particolare per la NGK-CER-01 la vita utile, senza perdere la propria selettività infinita, si è attestata sulle 3000 ore consecutive in temperatura.

L'analisi dei dati in miscela ha portato alla descrizione del fenomeno complessivo della permeazione attraverso l'introduzione di una resistenza al trasporto in fase gas posta in serie alla membrana. Questa semplice modellazione matematica ha permesso di ottenere un ottimo accordo tra i dati sperimentali e quelli calcolati; la conferma dell'ipotesi fatta è stata fortemente dimostrata dall'ottima linearità che si è ottenuta diagrammando Sherwood nei confronti di una correlazione strato limite.

Si sottolinea che il fenomeno della polarizzazione per concentrazione è stato considerato come compromettente per questo tipo di sistemi solo negli ultimi tempi e un'analisi approfondita attraverso l'uso di numerosi dati sperimentali ancora non è presente in letteratura. E' stato inoltre introdotto un metodo rigoroso per determinare l'influenza della polarizzazione della concentrazione e i pesi relativi delle resistenze in gioco nel processo di permeazione nella sua interezza.

Infine la membrana NGK-CER-01, quella più promettente sia per valori di permeanza che durata, è stata scelta per essere montata su un modulo pilota per la separazione di idrogeno alla progettazione del quale si è anche, in parte collaborato.

Capitolo 6

Conclusioni

In questa sede si riprenderanno i risultati più significativi della ricerca svolta nei tre ambiti in cui si è suddiviso il lavoro per quanto riguarda la tecnologia di purificazione dell'idrogeno: la sintesi di membrane in palladio e palladio argento, l'assorbimento di idrogeno su film di lega degli stessi metalli ed infine la permeazione in condizioni prossime a quelle di reale utilizzo in moduli di separazione a valle dello steam reforming. Tali conclusioni non sono altro che un sunto di quelle presenti alla fine dei tre corrispettivi capitoli dedicati ad ognuno di questi filoni di ricerca.

La sinergia tra le tre attività ha permesso di sviluppare in tempi rapidi la formulazione di protocolli per la produzione di membrane tramite tecnica electroless deposition; tali membrane hanno rivelato delle buone caratteristiche di permeabilità. In particolare quella denominata BO-CER-05 costituita da solo palladio ha presentato una selettività infinita nei confronti dell'idrogeno.

L'attività di ricerca nella sintesi di membrane a base di palladio ha portato allo studio e alla messa a punto dei bagni di attivazione e di plating sia per quanto concerne il palladio che il palladio-argento. Sono state realizzate sei membrane allo scopo di essere testate nell'impianto di permeazione. Inoltre sono stati messi a punto anche due apparati sperimentali uno in batch e l'altro in flusso.

Le prime due membrane (BO-CER-01,02) sono da considerati delle prove sul set-up dell'apparato sperimentale e come tali sono state caratterizzate con il solo azoto alla temperatura ambiente: entrambe hanno presentato zone difettive estese su parte del film. Le membrane BO-CER-03,04,05,06 sono state tutte testate in temperatura: le prime sono state realizzate tramite metodo in flusso (ed in particolare la 03 con coating di Pd puro e la 04 con Pd-Ag) e le altre due tramite metodo batch (la 05 con coating di Pd puro e la 06 con Pd-Ag). Di queste, come detto, la BO-CER-05 ha fornito dei risultati superiori alle aspettative per quanto concerne durata e selettività.

Infine sono state prodotte altre sei membrane che saranno analizzate da un punto di vista strutturale per ottenere informazioni utili sia sui metodi utilizzati per la stima delle composizioni e degli spessori sia per indagare sull'effettiva microstruttura delle membrane prodotte.

Per quanto riguarda l'assorbimento sono stati testati due film contenenti palladio e argento ad elevate temperature ($200 \div 400^\circ\text{C}$) tramite un metodo gravimetrico. I dati in questa finestra di temperatura non sono riportati in letteratura e sono da considerarsi rilevanti perché analizzano la solubilità di idrogeno nelle leghe effettivamente interessate dalla permeazione. Entrambi i film testati, infatti, sono stati prodotti, su supporti ceramici, tramite tecnica ELD. I dati di assorbimento sono stati analizzati tramite tecniche rigorose che non si basano solamente sulla formulazione semplificata di Sieverts ma tengono in conto della deviazione dal comportamento ideale. Tale deviazione alle temperature inferiori e alle massime pressioni studiate in questo lavoro sono significative e vanno tenute debitamente in conto per una analisi appropriata. I dati ricavati per film con strati con composizione omogenea (Film 1) sono in linea con le estrapolazioni che possono essere fatte dai dati in letteratura. I valori di entalpia ed entropia standard trovati sono in ottimo accordo con quelli di altri autori trovati a temperature notevolmente inferiori e con tecniche indirette. I dati ottenuti potranno essere utili per delle modellazioni approfondite della permeazione di idrogeno su film metallici

Infine nell'impianto di permeazione sono state testate sei membrane (ed in aggiunta la BO-CER-03 per solo alcuni punti in temperatura). La membrane NGK-CER-01 e BO-CER-05, prodotta in questo lavoro, hanno dimostrato selettività infinita. Per quanto riguarda la NGK-CER-01 questa ha fornito oltre che dei valori di permeanza tra i più alti presenti in letteratura anche dei tempi di vita utile estremamente lunghi. Queste membrane hanno permesso anche di analizzare il fenomeno della polarizzazione per concentrazione e fare uno studio della fluidodinamica dei moduli utilizzati. I dati ottenuti sono di importanza perché dimostrano dal punto di vista sperimentale l'esistenza di un fenomeno che generalmente non viene tenuto in considerazione per le separazioni a membrana. I dati sperimentali in un ampio spettro di composizioni in alimentazione, temperature, portate in ingresso, e composti inerti in miscela hanno permesso uno studio sistemico di tale fenomeno non ancora presente in letteratura.

Infine è stato proposto un metodo rigoroso per la stima del peso relativo di resistenze con differenti forze motrici quali quelle presenti all'interno dei reattori di purificazione dell'idrogeno.

Bibliografia

- [1] T. Graham. *Philosophy Transaction A Royal Society*, 156:415, 1866.
- [2] G. Alefeld and J Völkl. *Hydrogen in Metals II*. 1978.
- [3] M.D. Dolan, N.C. Dave, A.Y. Ilyushechkin, L.D. Morpeth, and K.G. McLennan. Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes. *Journal of Membrane Science*, 256:30, 2006.
- [4] EG&G Technical Services. *Fuell Cell Handbook*. 2002.
- [5] Paola Costamagna and Supramaniam Srinivasan. Quantum jumps in the pemfc science and technology from the 1960s to the year 2000: Part i. fundamental scientific aspects. *Journal of Power Sources*, 102(1-2):242 – 252, 2001.
- [6] G. J. K. Acres. Recent advances in fuel cell technology and its applications. *Journal of Power Sources*, 100(1-2):60 – 66, 2001.
- [7] N. Lymberopoulos and Emmanuel I. Zoulias. *Hydrogen-based Autonomous Power Systems*. 2008.
- [8] David Luxembourg, Gilles Flamant, Eric Bêche, Jean-Louis Sans, Joseph Giral, and Vincent Goetz. Hydrogen storage capacity at high pressure of raw and purified single wall carbon nanotubes produced with a solar reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(8):1016 – 1023, 2007.
- [9] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, and Michael Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9):1121 – 1140, 2007.
- [10] Ram Ramachandran and Raghu K. Menon. An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(7):593 – 598, 1998.

Bibliografia

- [11] Yazhong Chen, Yuzhong Wang, Hengyong Xu, and Guoxing Xiong. Hydrogen production capacity of membrane reformer for methane steam reforming near practical working conditions. *Journal of Membrane Science*, 322(2):453 – 459, 2008.
- [12] Yan Huang, Shili Shu, Zhen Lu, and Yiqun Fan. Characterization of the adhesion of thin palladium membranes supported on tubular porous ceramics. *Thin Solid Films*, 515(13):5233 – 5240, 2007.
- [13] Balamurali Krishna R. Nair, Jun Choi, and Michael P. Harold. Electroless plating and permeation features of pd and pd/ag hollow fiber composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 288(1-2):67 – 84, 2007.
- [14] Anwu Li, Weiqiang Liang, and Ronald Hughes. Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 149(2):259 – 268, 1998.
- [15] Kurt S. Rothenberger, Anthony V. Cugini, Bret H. Howard, Richard P. Killmeyer, Michael V. Ciocco, Bryan D. Morreale, Robert M. Enick, Felipe Bustamante, Ivan P. Mardilovich, and Yi H. Ma. High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating. *Journal of Membrane Science*, 244(1-2):55 – 68, 2004.
- [16] Yan Huang and Roland Dittmeyer. Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion. *Journal of Membrane Science*, 282(1-2):296 – 310, 2006.
- [17] Sabina K. Gade, Paul M. Thoen, and J. Douglas Way. Unsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating. *Journal of Membrane Science*, 316(1-2):112 – 118, 2008.
- [18] A.L. Mejdell, H. Klette, A. Ramachandran, A. Borg, and R. Bredesen. Hydrogen permeation of thin, free-standing pd/ag23% membranes before and after heat treatment in air. *Journal of Membrane Science*, 307(1):96 – 104, 2008.
- [19] L. Huang, C.S. Chen, Z.D. He, D.K. Peng, and G.Y. Meng. Palladium membranes supported on porous ceramics prepared by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 302(1-2):98 – 101, 1997.
- [20] Huiyuan Gao, Jerry Y. S. Lin, Yongdan Li, and Baoquan Zhang. Electroless plating synthesis, characterization and permeation properties of pd-cu

-
- membranes supported on zro2 modified porous stainless steel. *Journal of Membrane Science*, 265(1-2):142 – 152, 2005.
- [21] Seung-Eun Nam and Kew-Ho Lee. Hydrogen separation by pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier. *Journal of Membrane Science*, 192(1-2):177 – 185, 2001.
- [22] J. Shu, A. Adnot, B. P. A. Grandjean, and S. Kaliaguine. Structurally stable composite pd—ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier. *Thin Solid Films*, 286(1-2):72 – 79, 1996.
- [23] Y.H. Ma, P.P. Mardilovich, and Ying She. Hydrogen gas-extraction module and method of fabrication. *US Patent 6,152,987*, 153, 2008.
- [24] M. Engin Ayturk, Ivan P. Mardilovich, Erik E. Engwall, and Yi Hua Ma. Synthesis of composite pd-porous stainless steel (pss) membranes with a pd/ag intermetallic diffusion barrier. *Journal of Membrane Science*, 285(1-2):385 – 394, 2006.
- [25] D. Yepes, L.M. Cornaglia, S. Irusta, and E.A. Lombardo. Different oxides used as diffusion barriers in composite hydrogen permeable membranes. *Journal of Membrane Science*, 274(1-2):92 – 101, 2006.
- [26] V. Jayaraman and Y.S. Lin. Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes. *Journal of Membrane Science*, 104:251, 1995.
- [27] Y. S. Cheng and K. L. Yeung. Palladium-silver composite membranes by electroless plating technique. *Journal of Membrane Science*, 158(1-2): 127 – 141, 1999.
- [28] B. H. Howard, R. P. Killmeyer, K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, B. D. Morreale, R. M. Enick, and F. Bustamante. Hydrogen permeance of palladium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 241(2):207 – 218, 2004.
- [29] S.E. Nam, S.H. Lee, and K.H. Lee. Preparation of palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition. *Journal of Membrane Science*, 153:163, 1999.
- [30] Shigeyuki Uemiya, Takeshi Matsuda, and Eiichi Kikuchi. Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics. *Journal of Membrane Science*, 56(3):315 – 325, 1991.

Bibliografia

- [31] R.N. Rhoda. Electroless palladium plating. *Trans. Inst. Met.*, 36:182, 1959.
- [32] Y. S. Cheng and K. L. Yeung. Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes. *Journal of Membrane Science*, 182(1-2):195 – 203, 2001.
- [33] Zhong Yan Li, Hideaki Maeda, Katsuki Kusakabe, Shigeharu Morooka, Hiroshi Anzai, and Shigeo Akiyama. Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen separation by the spray pyrolysis method. *Journal of Membrane Science*, 78(3):247 – 254, 1993.
- [34] Wen-Hsiung Lin and Hsin-Fu Chang. Characterizations of pd-ag membrane prepared by sequential electroless deposition. *Surface and Coatings Technology*, 194(1):157 – 166, 2005.
- [35] M. Engin Ayturk and Yi Hua Ma. Electroless pd and ag deposition kinetics of the composite pd and pd/ag membranes synthesized from agitated plating baths. *Journal of Membrane Science*, In Press, Accepted Manuscript, 2009.
- [36] Vincenzo Naso and Fabio Orecchini. Convegno: Roma 2002 h2 fonti rinnovabili e idrogeno, italia protagonista dell'energia di domani. cnr, enea e università degli studi di roma la sapienza-cirps. 2002.
- [37] F. Gallucci, A. Comite, G. Capannelli, and A. Basile. Steam reforming of methane in a membrane reactor: An industrial case study. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45:2994, 2006.
- [38] A. Pundt and R. Kirchheim. Hydrogen in metals: Microstructural aspects. *Annu. Rev. Mater. Res*, 36:555–608, 2006.
- [39] H. Brodowsky and H.-J. Schaller. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, NF 144:143, 1965.
- [40] H. Brodowsky. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 76:740, 1972.
- [41] B.A. McCool and Y.S. Linn. Nanostructured thin palladium-silver membranes: effects of grain size on gas permeation properties. *Journal of Membrane Science*, 36:3221, 2001.
- [42] V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala, and R.Y. Lin. Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition. *Journal of Membrane Science*, 99:89, 1995.

-
- [43] C.S. Jun and K.H. Lee. Palladium and palladium alloy membranes prepared by metal-organic chemical vapour deposition method (cold-wall). *Journal of Membrane Science*, 176:121, 2000.
- [44] J.W. Dini. Electroplating, electroless plating and electroforming. *SUR/FIN 90, July 9-12*, 1990.
- [45] S.L. Pyun, W.J. Lee, and T.H. Yang. Hydrogen diffusion through palladium-gold alloy coatings electrodeposited on palladium substrate under permeable boundary condition. *Thin Solid Films*, 311:183, 1997.
- [46] C.C. Tai, F.Y. Su, and I.W. Sun. Electrodeposition of palladium-silver in a lewis basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-tetrafluoroborate ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 50:5504, 2005.
- [47] Maurizio Volpe, Rosalinda Inguanta, Salvatore Piazza, and Carmelo Sunseri. Optimized bath for electroless deposition of palladium on amorphous alumina membranes. *Surface and Coatings Technology*, 200(20-21):5800 – 5806, 2006.
- [48] T. L. Ward and T. Dao. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes. *Journal of Membrane Science*, 153:211–231, 1999.
- [49] Gerhard L. Holleck. Effects of the electronic band shape of palladium metal on the proton model for hydrogen absorption. *Diffusion and Solubility of Hydrogen in Palladium and Silver-Palladium Alloys in Hydrogen in Metals II*, 1978.
- [50] D.G. Westlake. Stoichiometries and interstitial site occupation in the hydrides of zrn and other isostructural intermetallic compounds. *Journal of the Less Common Metals*, 75:177–185, 1980.
- [51] E.A.Guggenheim. *Proceedings of the Royal Society*, A 148:304, 1935.
- [52] E.Bethe. *Proceedings of the Royal Society*, A 148:304, 1935.
- [53] J.W.Simons and T. B. Flanagan. Effects of the electronic band shape of palladium metal on the proton model for hydrogen absorption. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1964.
- [54] H.Brodowsky and E. Poeschel. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 144: 143, 1965.
- [55] F.P. Foraboschi. Principi di ingegneria chimica. *Casa Editrice UTET - Torino*.

Bibliografia

- [56] R. D. Bird. Fenomeni di trasporto. *Casa Editrice Ambrosiana, Milano, Italia*, 1979.
- [57] Jianhua Tong, Ryuichi Shirai, Yukari Kashima, and Yasuyuki Matsumura. Preparation of a pinhole-free pd-ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, 260(1-2):84 – 89, 2005.
- [58] David A. Pacheco Tanaka, Margot A. Llosa Tanco, Shu ichi Niwa, Yoshito Wakui, Fujio Mizukami, Takemi Namba, and Toshishige M. Suzuki. Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous [alpha]-alumina tube via simultaneous electroless plating. *Journal of Membrane Science*, 247(1-2):21 – 27, 2005.
- [59] Roland Dittmeyer, Volker Höllein, and Kristian Daub. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(1-2):135 – 184, 2001.
- [60] K. L. Yeung, S. C. Christiansen, and A. Varma. Palladium composite membranes by electroless plating technique: Relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance. *Journal of Membrane Science*, 159(1-2):107 – 122, 1999.
- [61] Salvatore Abate, Chiara Genovese, Siglinda Perathoner, and Gabriele Centi. Performances and stability of a pd-based supported thin film membrane prepared by epd with a novel seeding procedure. part 1–behaviour in h₂:n₂ mixtures. *Catalysis Today*, In Press, Corrected Proof:–, 2008.
- [62] Amelio and William Joseph). Process for determining the activity of a palladium-tin catalyst. *patent no:EP0236875*, 1991.
- [63] R.C. Reid, J.M. Prausnitz B.E., and Poling (4th ed.). *The properties of gases and liquids*. 1987.
- [64] H. Brodowsky. Das system palladium/wasserstoff. *Eingegangen am 14*, 1964.
- [65] A.Sieverts. *Zeitschrift fur anorganische Chemie*, 92:328, 1915.
- [66] A. Sieverts. *Zeitschrift für Metallkunde*, 21:44, 1929.
- [67] A.Sieverts and G. Zapf. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 147:359, 1935.

-
- [68] G. Holleck. Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys. 1969.
- [69] E. Wicke and G. H. Nernst. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 68(224), 1963.
- [70] H. Frieske and E. Wicke. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 77(50), 1973.
- [71] J. Crank. *The mathematics of diffusion 2ed.* 1975.
- [72] K. Kandasamy and F. A. Lewis. Important gorsky effect influences on diffusion coefficients in metal-hydrogen systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(8):763 – 769, 1999.
- [73] M. Coroneo, G. Montante, M. Giacinti Baschetti, and A. Paglianti. Cfd modelling of inorganic membrane modules for gas mixture separation. *Chemical Engineering Science*, 64(5):1085 – 1094, 2009.
- [74] F. Roa and J. D. Way. The effect of air exposure on palladium copper composite membranes. *Applied Surface Science*, 240:85, 2005.
- [75] K.W. Wang, S.R. Chung, and T.P. Perng. Selective oxidation of pd and compositional reconstruction in pd70ag30 alloy nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 417:60, 2006.
- [76] A. Basile, F. Gallucci, and L. Paturzo. Hydrogen production from methanol by oxidative steam reforming carried out in a membrane reactor. *Catalysis Today*, 104:251–259, 2005.
- [77] A. Basile and L. Paturzo. The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor: simulation and experimental studies. *Catalysis Today*, 67:65–75, 2001.
- [78] S.A. Koffler, J.B. Hudson, and G.S. Ansell. *Transaction AIME*, 245: 1735–1740, 1969.
- [79] Yu.A. Balovnev. Diffusion of hydrogen in palladium. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 48:409–410, 1974.
- [80] L. Du, S. Ahat, M. Sheng, L. Luo, J. Freytag, and W. Senske. Absorption of n atom in pd wire at low temperature and the influence on its physical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 31:270–274, 2000.

Bibliografia

- [81] L. Du, S. Ahat, M. Sheng, Z. Sun, W. Huang, and L. Luo. Inter-diffusion and nitrogen absorption in pd/ti/sio2/si multi-layer system. *Journal of Materials Science Letters*, 20:911, 2001.
- [82] W. Wang, X. Pan, X. Zhang, W. Yang, and G. Xiong. The effect of co-existing nitrogen on hydrogen permeation through thin pd composite membranes. *Separation and Purification Technology*, 54:267–271, 2007.
- [83] O. Lüdtke, R.-D. Behling, and K. Ohlogge. Concentration polarization in gas permeation. *Journal of Membrane Science*, 146:145–157, 1998.
- [84] G. He, Y. Mi, P.L. Yue, and G. Chen. Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 153:243–258, 1999.
- [85] J. Zhang, D. Liu, M. He, H. Xu, and W. Li. Experimental and simulation studies on concentration polarization in h2 enrichment by highly permeable and selective pd membranes. *Journal of Membrane Science*, 274:83–91, 2006.
- [86] F. Gallucci, F. Chiaravallotti, S. Tosti, E. Drioli, and A Basile. The effect of mixture gas on hydrogen permeation through a palladium membrane: Experimental study and theoretical approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:1837, 2007.
- [87] S. Bandini, C. Gostoli, and G.C. Sarti. Role of heat and mass transfer in membrane distillation process. *Desalination*, 81:91–106, 1991.
- [88] S. Bandini, C. Gostoli, and G.C. Sarti. Separation efficiency in vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 73:217–229, 1992.

Parte II

Membrane ionomeriche

Capitolo 7

Introduzione

Lo studio dei meccanismi di trasporto di gas e vapori nelle membrane ionomeriche perfluorosolfonate (PFSI) che sono utilizzate come elettroliti nelle celle a combustibile a scambio protonico (PEMFC) riveste un ruolo di fondamentale rilevanza nello sviluppo e nella ottimizzazione di queste ultime. Le PEMFC rappresentano, all'interno della più ampia famiglia delle celle a combustibile, le più promettenti per la fabbricazione di dispositivi portatili e nel settore automobilistico. Infatti, accanto ai vantaggi intrinseci della tecnologia delle FC in confronto ai motori a combustione diretta, cioè la conversione diretta dell'energia chimica dei reagenti a più alto rendimento energetico senza emissione di gas inquinanti [1], si uniscono le basse temperature di utilizzo e l'avvio in tempi estremamente rapidi. In tale ambito le membrane PFSI vengono utilizzate come elettroliti nelle FC che vengono alimentate da correnti di gas ad umidità controllata. Le proprietà del polimero elettrolita, e su tutte la conducibilità elettrica, sono fortemente influenzate dal quantitativo di acqua presente nelle correnti di alimentazione a causa della notevole affinità dell'acqua con tali membrane [2]. Esse, infatti, sono costituite da uno scheletro fluorurato idrofobo e catene laterali che terminano con un gruppo $-SO_3H$ di natura idrofila che permette la conduzione di protoni all'interno della membrana: ad alti quantitativi di acqua all'interno della matrice polimerica si ottengono le migliori prestazioni in termini di conducibilità [3]. L'obiettivo, quindi, è la produzione di membrane ionomeriche che riescano a garantire, accanto alla stabilità chimica e ad un elevato tempo di vita che rappresentano ad oggi uno degli aspetti tecnologici maggiormente critici [4], elevate solubilità di acqua alle massime temperature possibili (in quanto la conducibilità elettrica cresce con il crescere della temperatura oltre che con il contenuto di acqua).

Benché dal primo utilizzo delle membrane ionomeriche come elettroliti [5] alla fine degli anni '50 si sia osservato uno studio estensivo di tali polimeri

[6, 7] e la proposta di numerosi modelli fenomenologici, [8, 9, 10, 11, 12, 13] non vi è ancora un'univoca interpretazione dei fenomeni di trasporto di acqua al loro interno.

Scopo di questa parte del lavoro è stato lo studio dell'assorbimento di vapore d'acqua e della permeazione di vapore d'acqua e di gas, sia anidri che ad umidità controllata, di interesse applicativo nelle PEMFC in Nafion[®]117, prodotto dalla Du Pont e che rappresenta lo standard per questa tipologia di membrane, e l'Hyflon[®]Ion, prodotto dalla Solvay Solexis S.p.A, avente simile struttura chimica ma differente lunghezza delle catene laterali. Nei capitoli a seguire, dopo una breve introduzione sulle FC si esporranno e discuteranno i risultati delle prove di assorbimento (§ capitolo 9) e permeazione di vapore di acqua (§ sezione 10.2.2). Nel seguito si riporteranno le prove di permeabilità per O₂, N₂ e He alle temperature di 35, 50 e 65°C per i gas anidri (§ sezione 10.2.1) e per la temperatura più bassa anche prove ad umidità controllata (§ sezione 10.2.3).

7.1 Fuel Cell

Le celle a combustibile (FC) sono dei dispositivi elettrochimici [1] che permettono una conversione diretta dell'energia chimica presente nei combustibili consentendo di ottenere una generazione elettrica con grande efficienza e basso impatto ambientale. In tali sistemi, come avviene nelle batterie, si evita, da un lato, il passaggio intermedio di produzione di lavoro meccanico, che determina un minore rendimento del processo, e dall'altro la combustione diretta che provoca lo sviluppo di inquinanti. A differenza delle batterie, tuttavia, è necessario provvedere all'alimentazione in continuo dei combustibili. In teoria tutti i reagenti capaci di ossidarsi possono essere utilizzati nelle FC; su tutti sicuramente l'idrogeno e il metanolo rappresentano i sistemi più competitivi data la loro reattività alle basse temperature.

In generale le FC sono composte da:

- celle unitarie in cui avvengono le reazioni elettrochimiche;
- *stacks*: elementi modulari contenenti le singole celle elettrochimiche;
- sistemi di trattamento delle correnti in ingresso;
- collettori elettrici.

La struttura base della cella unitaria, rappresentata schematicamente in Fig. 7.1, è costituita da un elemento elettrolita racchiuso tra due elettrodi. In una struttura tipica il combustibile viene alimentato continuamente all'anodo e

l'ossidante al catodo. L'aspetto tecnologico più critico delle FC è rappresentato dal punto interfaciale di contatto tra gli elettrodi e l'elettrolita [14]. Tale problema è noto come *three phase interface*: in questi punti di contatto infatti avvengono le reazioni elettrochimiche, e affinché si abbia la produzione di elettroni devono essere contemporaneamente in contatto elettrico con l'elettrodo, in contatto ionico con l'elettrolita ed esposte al reagente. In queste regioni è indispensabile la presenza di una densità sufficiente di siti attivi in cui possa avvenire la reazione elettrochimica stessa.

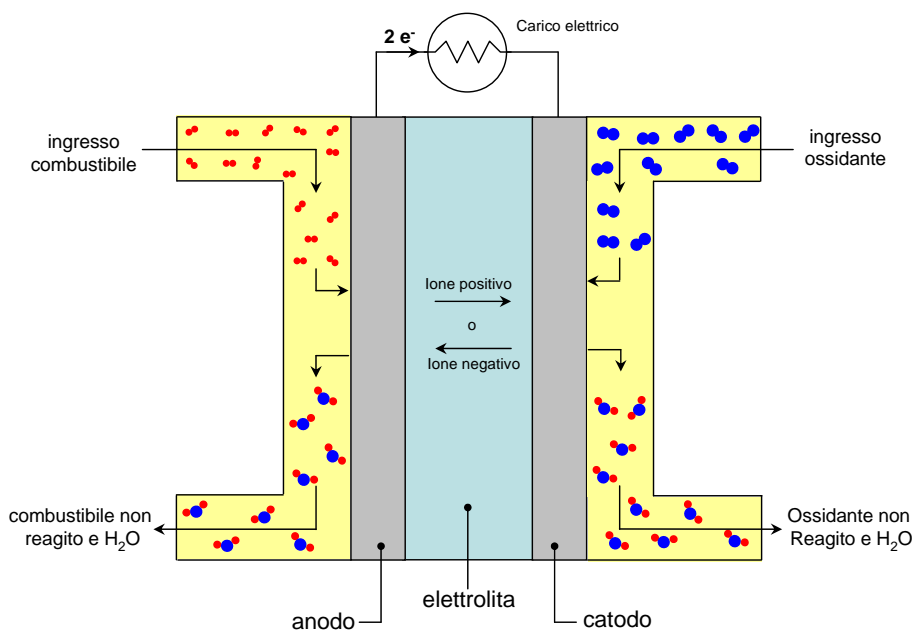


Figura 7.1: Schematizzazione di una singola unità di cella a combustibile.

La classificazione delle FC può essere fatta sia sui tipi di combustibili utilizzati che sugli elettroliti, di natura solida o liquida, che compongono la cella a combustibile. In particolare, in base a questa seconda caratteristica le celle a combustibile più comuni si possono classificare in:

- a membrana a scambio protonico (PEMFC);
- a ossido solido (SOFC);
- ad acido fosforico (PAFC);
- a carbonato fuso (MCFC);

Le **PEMFC** sono indubbiamente le celle a combustibile più note. All'interno di esse l'idrogeno, o il metanolo, alimentato si separa in elettroni e protoni sulla superficie dell'anodo: i protoni permeano attraverso la membrana e raggiungono il catodo per reagire con l'ossidante mentre gli elettroni passano attraverso un circuito esterno fornendo energia elettrica.

L'unico liquido circolante è l'acqua, a bassa temperatura, e di conseguenza si hanno dei problemi di corrosione estremamente limitati e possono essere utilizzati materiali non troppo costosi. La bassa temperatura operativa, inoltre, se permette, da un lato, di avere dei tempi di avvio estremamente rapidi necessita di complessi sistemi di condizionamento termico che difficilmente (proprio a causa del limitato salto termico messo a disposizione) possono essere sfruttati per la cogenerazione energetica. Una trattazione più ampia per le PEM sarà fornita nella sezione successiva.

Le **SOFC** [15] contengono come elettrolita un ossido metallico (generalmente ZrO_2 drogata con Y_2O_3). Tali FC lavorano alle temperature di $600 \div 1000^\circ C$ e questo rappresenta il loro maggiore svantaggio: le espansioni termiche dei differenti materiali all'interno del modulo, infatti, possono portare a difficoltà tecniche nell'assemblaggio. Tra i maggiori vantaggi delle SOCF si devono annoverare: la possibilità di forgiare le celle in varia forma, la bassa corrosione, la possibilità di usare svariati combustibili tra cui il monossido di carbonio e il costo relativamente basso per i materiali. I rendimenti vanno da circa il 40% per sistemi di ridotte dimensioni fino al 50% per sistemi ibridi. Tuttavia è stata dimostrata la possibilità di raggiungere valori di rendimento fino al 60%.

Le **PAFC** [1] utilizzano come elettrolita acido fosforico concentrato al 100% e generalmente operano in finestre di temperature comprese tra i 150 ed i $220^\circ C$. L'acido fosforico ad elevata concentrazione, data la sua stabilità chimica, può lavorare ad alte temperature alle quali risulta essere un buon conduttore ionico. In generale sia l'anodo che il catodo sono costituiti di platino. Tra i vantaggi si possono annoverare un minore avvelenamento da parte del monossido di carbonio rispetto alle PEMFC, una buona flessibilità operativa ed una temperatura di utilizzo che, di per sé, non comporta la necessità di materiali costitutivi delle unità costosi. Tuttavia, la natura estremamente corrosiva dell'acido fosforico impone comunque l'uso di separatori in grafite. Le PAFC necessitano inoltre di catalizzatori al platino e di una fase di trattamento dei combustibili di processo. I rendimenti sono compresi tra il $37 \div 42\%$.

Per le **MCFC** [16] l'elettrolita è una combinazione di carbonati alcalini confinati all'interno di una matrice ceramica. Le temperature di processo variano tra i 600 e i $700^\circ C$: in queste condizioni gli elementi componenti l'elettrolita si trovano allo stato fuso e possono fornire gli ioni per la conduzione ionica. Le dimensioni piuttosto grandi, e i tempi di avvio lenti, hanno spostato

	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Membrane Ionomeriche	Acido fosforico	Carbonati fusi	Ceramica
Catalizzatori	Platino	Platino	Nickel	Perovskite
Temperature	40 ÷ 80°C	150 ÷ 220°C	600 ÷ 700°C	600 ÷ 1000°C
Carrier di carica	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁻ O ⁻	
CO	Veleno (50 ppm)	Veleno (<0.5%)	Carburante	Carburante
Rendimento	40 ÷ 50%	37 ÷ 42%	50 ÷ 60%	45 ÷ 60%

Tabella 7.1: Principali caratteristiche delle celle a combustibile.

il campo di applicazione di questi sistemi alla produzione stazionaria di energia elettrica. I principali vantaggi di questi dispositivi sono l'assenza di metalli nobili come catalizzatori (nichel e i suoi ossidi) e la possibilità di utilizzare combustibili di varia natura. Di contro la presenza di sali fusi ad elevate temperature, altamente corrosivi, comporta l'uso, come materiale costruttivo, di acciaio al carbonio di elevata purezza.

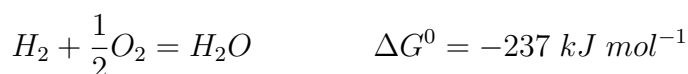
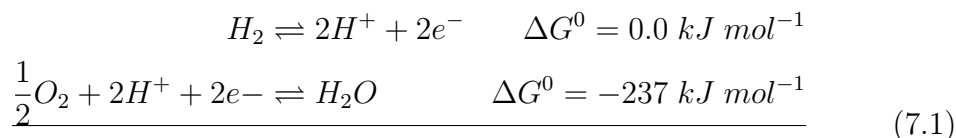
In Tab. 7.1 sono riportate le caratteristiche salienti delle tipologie di celle a combustibile trattate precedentemente.

7.1.1 FC a scambio protonico

I vantaggi delle PEM presentati nella sezione precedente, in particolare gli alti rendimenti, l'assenza di soluzioni corrosive circolanti all'interno del modulo e veloci tempi di risposta, fanno intuire come il mercato più appetibile, per tali apparati, risulti quello dei dispositivi portatili e dell'automotive. Costruttivamente, la membrana polimerica è posta all'interno di un struttura multistrato che vede anche la presenza di diffusori di flusso, maschere di teflon e di grafite. Gli elettrodi sono costituiti di grafite e catalizzati da platino o leghe di Pt-Ru: il quantitativo di carica di catalizzatore dipende essenzialmente dal tipo di combustibile utilizzato e si passa dai 0.4 mg cm^{-2} per l'idrogeno ai $2 \div 4 \text{ mg cm}^{-2}$ per il metanolo. La presenza di Ru serve ad aumentare il quantitativo di monossido di carbonio tollerabile dal catalizzatore stesso. Il CO, infatti, avvelena reversibilmente il catalizzatore riducendo le performance della cella. Alle basse temperature (circa 80°C) la concentrazione tollerata di monossido è di poche parti per milione e per tale ragione il combustibile, di qualunque natura esso sia, deve essere attentamente depurato da tale gas prima del suo utilizzo nelle PEMFC. In tale senso le correnti di idrogeno in ingresso, come più volte ricordato nella prima parte della tesi, devono avere altissima purezza.

I diffusori di flusso, prossimi ai due elettrodi, sono generalmente costituiti da uno strato poroso, dell'ordine delle centinaia di μm , in grafite che permette

di avere oltre alla corretta diffusione del flusso, resistenza meccanica, un percorso preferenziale per gli elettroni e dei canali di uscita per l'acqua prodotta dalla reazione elettrochimica. Le reazioni elettrochimiche avvengono agli elettrodi e, considerando il caso specifico di idrogeno in alimentazione, possono essere scritte, rispettivamente all'anodo e al catodo, come:



La conducibilità protonica delle PEM è direttamente legata allo stato di idratazione della membrana [3]: infatti il trasporto protonico risulta fortemente favorito in presenza di acqua e determina le alte densità di potenze elettriche raggiungibili. Dato che la conducibilità risulta essere una funzione monotona crescente dell'idratazione, si cerca di lavorare alle più alte umidità possibili. Per tale ragione i gas in entrata alla cella vengono mantenuti in condizioni di umidità controllata; inoltre un apporto aggiuntivo di acqua viene fornito dalla reazione al catodo. Questo tipo di meccanismo rende indispensabile lo studio delle interazioni tra la membrana e l'acqua, al fine di ottimizzare i materiali usati per garantire elevate solubilità di acqua nelle membrane anche in condizioni di elevate temperature. L' aumento della temperatura di utilizzo delle PEM porterebbe infatti, tra gli altri vantaggi, ad una riduzione dell'avvelenamento da monossido di carbonio, riducendo i costi della purificazione delle correnti in ingresso. I materiali utilizzabili per le celle a combustibile a scambio protonico devono soddisfare requisiti di stabilità dimensionale, termica, meccanica e chimica, ed inoltre devono, alle condizioni operative della cella, mostrare una bassa permeabilità ai fluidi alimentati e, al contempo, un'ottima conducibilità protonica.

Storicamente sono state usate varie tipologie di membrane ma il punto di svolta può essere associato all'introduzione del Nafion[®] alla fine degli anni '60 da parte della Du Pont. Tale membrana è un polimero perfluorosulfonato (PFSI) ed è composto da uno scheletro idrofobo di politetrafluoroetilene (PFTE) con catene laterali fluorurate a cui sono legati ioni sulfonici idrofili. In condizioni secche gli ioni, data la scarsa affinità con la fase fluorurata, si dispongono a formare dei cluster sferici all'interno della membrana, e in condizioni idratate i cluster vengono riempiti da molecole di acqua. Nella parte successiva, relativa ai materiali (§ 8), si tratterà più approfonditamente la struttura delle membrane PFSI utilizzate in questo lavoro di tesi.

Capitolo 8

Materiali

Le membrane PEM rappresentano la componente più importante delle celle a combustibile a scambio protonico. La prima membrana ionomerica utilizzata come solido elettrolita fu introdotta da Grubb [5] nel 1959; da quel momento in questo settore sono state condotte ricerche intensive portando alla sintesi di nuovi tipi di membrana nei primi anni '60 da parte della General Electric [6] e, alla fine dello stesso decennio, da parte della Du Pont [7] con il Nafion[®]. Tale membrana, che viene considerata lo standard per le PEMFC, è composta chimicamente da uno scheletro idrofobo fluorurato (-CF₂-CF₂-) con catene laterali che terminano con un gruppo idrofilo (-SO₃H) che permette la conduzione protonica. Le membrane di Nafion[®]117 utilizzate in questo lavoro hanno uno spessore medio di 180 μm: la struttura chimica è riportata in Fig. 8.1.

Inoltre, in questo lavoro, sono state caratterizzate membrane PFSI, fornite dalla Solvay Solexis S.p.A. con nome commerciale Hyflon[®]Ion, aventi struttura chimica (vedere Fig. 8.2) simile al Nafion[®]117 ma con catene laterali più corte. Questo materiale è prodotto tramite una copolimerizzazione radicalica di tetrafluoro etilene (TFE) e perfluorosulfon-fluorodivinil etere (SVFE); dopo la sintesi il materiale è trasformato in ionomero convertendo i gruppi -SO₂F in -SO₃H attraverso una soluzione alcalina e successivamente un trattamento

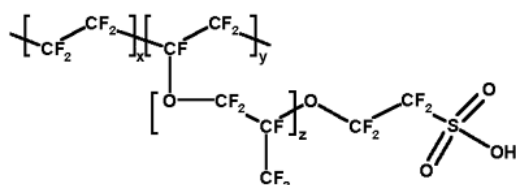


Figura 8.1: Struttura della membrana ionomerica Nafion[®]117.

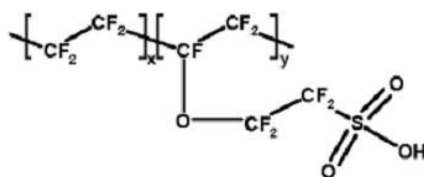


Figura 8.2: Struttura della membrana ionomerica Hyflon[®]Ion.

in soluzioni acide concentrate [17].

La differente lunghezza delle catene laterali comporta, a parità di concentrazione di gruppi sulfonici una maggiore cristallinità e, di conseguenza, differenti proprietà chimico-fisiche rispetto agli ionomeri a catena laterale più lunga quali il Nafion[®]. Il peso equivalente è risultato di circa 860 $g_{pol} (mol_{SO_3H})^{-1}$ per l'Hyflon[®]Ion e di circa 1100 per il Nafion[®]117.

I campioni di Hyflon[®]Ion utilizzati sono stati prodotti sia tramite estrusione, con uno spessore medio di circa 150 μm sia tramite casting da soluzione idroalcolica contenente iso-propanolo e n-propanolo.

Per un'analisi della solubilità di vapore di acqua nella matrice polimerica fluorurata sono state caratterizzate, anche, delle membrane di Hyflon[®]Ion non convertito, ovvero con la presenza, come gruppo terminale delle catene laterali, di $-SO_2F$ che hanno un peso equivalente che può essere considerato infinito.

Benché la reale struttura delle membrane PFSI non sia precisamente conosciuta, diversi modelli fin dalla fine degli anni '60 sono stati proposti. Al fine di chiarire i risultati ottenuti, e le analisi fatte nei capitoli a seguire, si farà un breve riepilogo dei più importanti [8, 9, 10, 11, 12, 13].

Modello di Eisenberg

Il modello di Eisenberg [8] prevede che le membrane ionomeriche formino delle strutture a cluster dei gruppi sulfonici. Tali membrane, non contenendo *cross-link*, hanno la possibilità di arrangiarsi costituendo gruppi aggregati. Il modello prevede quindi la presenza di cluster $-SO_3H$ dispersi in una matrice fluorurata contenenti anche alcuni gruppi ionomerici, più isolati, in forma di doppietti. La distanza tra i cluster così come la loro dimensione può essere determinata dal lavoro necessario per allungare le catene del polimero, il lavoro elettrostatico fornito dal sistema nella formazione dei cluster a partire dalle singole unità ionomeriche e dalla temperatura alla quale tali forze si bilanciano.

Modello di Gierke

Gierke [9], nel 1977, propose un modello fenomenologico sulla interconnessione dei cluster. In questa visione sia gli ioni che le molecole di solvente assorbite sono entrambe all'interno del cluster; i domini sono micelle sferiche interconnesse tramite stretti canali. In questo modello, considerando l'acqua presente all'interno delle micelle, è possibile calcolare il volume dei cluster tramite semplici calcoli a partire dalla solubilità della matrice stessa.

Una successiva implementazione di tale modello, ad opera sempre di Gierke e Hsu [18], ha utilizzato una teoria elastica che può correttamente descrivere la variazione sperimentale dei diametri dei cluster con il contenuto di acqua e il peso equivalente. Inoltre in tale lavoro si dimostra la stabilità termodinamica di cluster connessi tramite corti canali.

Modello di Yeager

In questo modello [10] è proposta l'esistenza di tre regioni distinte. Con riferimento alla Fig. 8.3 si può notare:

- *A*: una prima regione consistente nello scheletro fluorurato, una parte del quale è cristallino;
- *B*: una seconda zona di contatto contenente le catene laterali del polimero, una parte dell'acqua assorbita ed alcuni gruppi solfonati non facente parte dei cluster;
- *C*: una terza parte idrofila in cui è concentrata la maggior parte sia dell'acqua che dei gruppi $-\text{SO}_3\text{H}$.

Più recentemente sono stati proposti numerosi modelli che prevedono modifiche di quelli brevemente tratteggiati. In particolare Eikerling [11] ha esteso il modello di Gierke considerando l'esistenza di canali e di due differenti tipi di pori nella membrana: il primo contenente acqua di idratazione dei gruppi sulfonici e l'altra acqua del bulk polimerico. Nel 1997 Gebel [12] ha confermato sperimentalmente l'esistenza della separazione di fase tra le *pozze di acqua* e la matrice polimerica perfluorosolfonata. Lo stesso autore [13] ha proposto un'evoluzione strutturale del Nafion[®] tra lo stato anidro e quello fortemente deformato ad altissimi contenuti di acqua (vedere Fig. 8.4).

Tramite questo approccio è possibile definire l'evoluzione sia del diametro medio dei cluster sia delle distanza tra i cluster stessi. Nello stato anidro si ottiene un diametro dei cluster di circa 15 Å ed una distanza tra i cluster di circa 27 Å. Nello stato idratato le *pozze di acqua* hanno un diametro di circa 20 Å e una distanza media di circa 30 Å; il fatto che la distanza tra i cluster

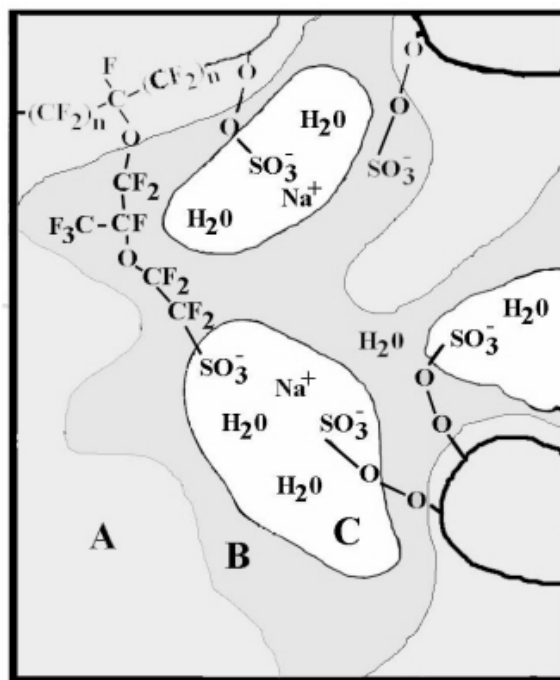


Figura 8.3: Schematizzazione delle tre zone proposta da Yeager (H. L. Yeager et al., 1981) per le membrane PFSA.

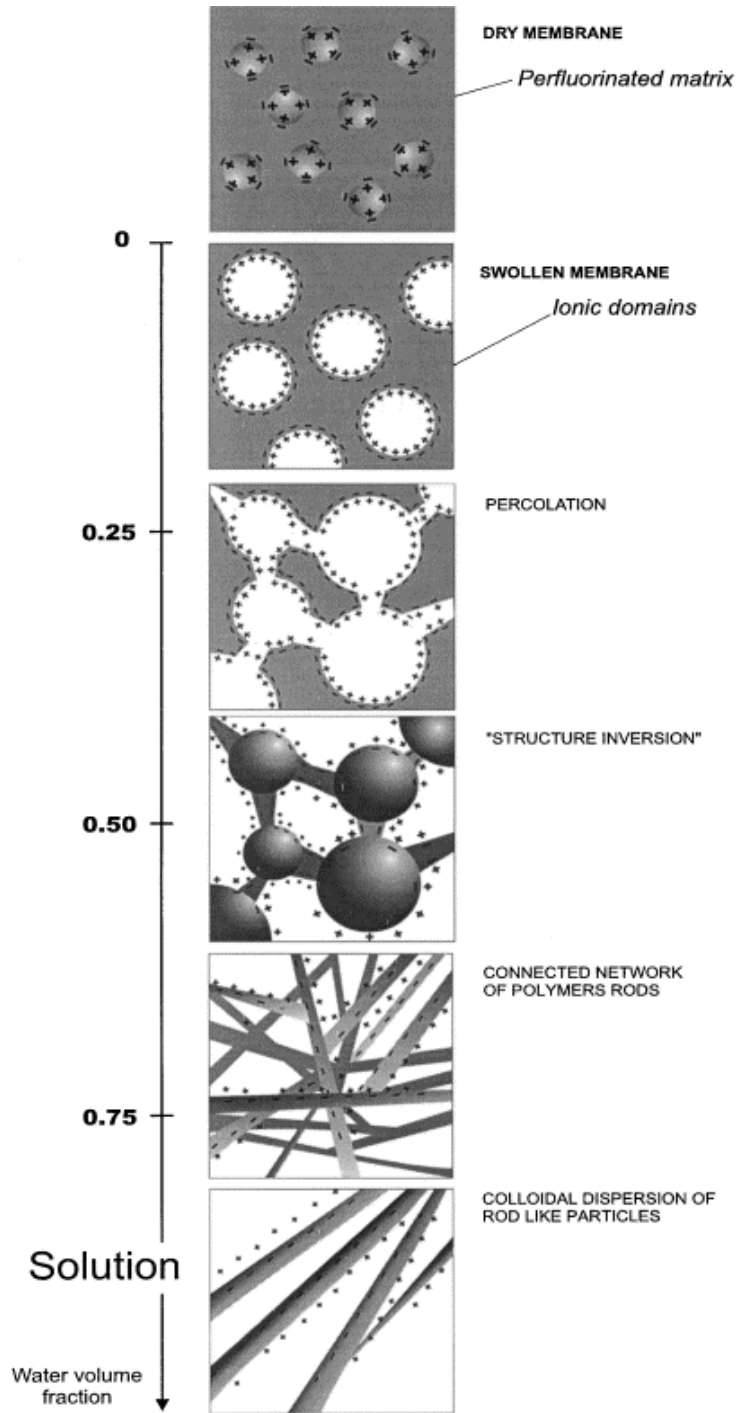


Figura 8.4: Evoluzione strutturale del Nafion® durante l'assorbimento di acqua.

sia quasi immutata tra questo stato e quello anidro è, anche, confermato dal basso valore di conducibilità protonica associata a tale struttura.

Le immagini successive mostrano il superamento della soglia di percolazione degli aggregati nella membrana, a cui è associato un vistoso salto nella conducibilità: a tali concentrazioni di acqua i domini sferici all'interno del reticolo polimerico sono interconnessi da canali. Quando la frazione in peso di acqua assorbita supera il valore di 0.5 si ottiene una inversione di fase in cui il polimero diviene un network connesso disperso nella fase acquosa.

Capitolo 9

Assorbimento di acqua in ionomeri

Le prove svolte sull'assorbimento di vapore di acqua in Hyflon[®]Ion rientrano in un ampio progetto di caratterizzazione che è iniziato alcuni anni fa e ha coinvolto il lavoro di numerose persone. In questa tesi si è posto l'accento su alcuni aspetti, peraltro cruciali, del trasporto di materia nelle membrane ionomeriche. In primo luogo si è condotta un'analisi mirata dell'effetto della storia termica della membrana sulle sue proprietà di assorbimento di acqua, al fine di validare risultati che erano stati ottenuti per via indiretta in prove precedenti. Inoltre, l'analisi dell'assorbimento in membrane ionomeriche è stato utilizzato per l'analisi del processo di permeazione di acqua, che verrà descritto nel capitolo successivo (§ 10).

9.1 Metodi

Per le prove di assorbimento di vapore di acqua su provini estrusi e castati da soluzione idroalcolica, così come per le membrane non convertite, è stato usato un apparato manometrico tipo pressure decay (vedere Fig. 9.1). In questo impianto, dopo aver trattato il campione (evacuazione dell'intero impianto alla temperatura desiderata) si pone in comunicazione la camera contenente il campione con quella di precarica già riempita a una pressione parziale nota di penetrante (leggibile dal manometro PI01). L'assorbimento è legato alla caduta di pressione, registrata sempre dal manometro PI01. Considerando la diffusione fickiana e tenendo conto dell'abbassamento della concentrazione di vapore durante la prova a causa dell'assorbimento, la massa adimensionalizzata rispetto al valore finale può essere espressa come [19]:

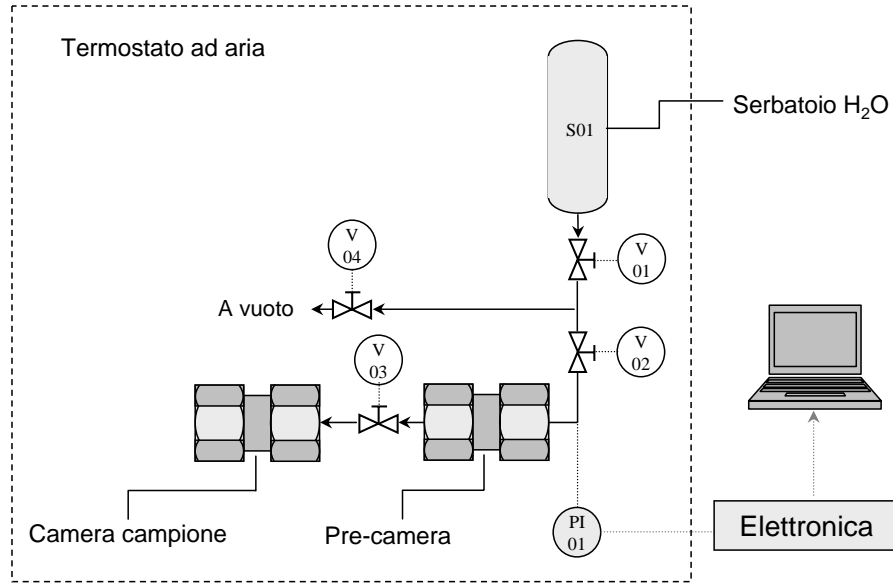


Figura 9.1: Apparato pressure decay.

$$\frac{M(t) - M(0)}{M(\infty) - M(0)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left(\frac{-Dq_n^2 \times t}{l^2}\right) \quad (9.1)$$

In cui $M(t)$, $M(0)$ e $M(\infty)$ rappresentano rispettivamente la massa assorbita al tempo t , all'istante iniziale e finale, α il rapporto tra il volume contenente la fase vapore durante l'esperimento e la superficie del campione, D il coefficiente di diffusione medio e l il semi spessore del campione. Infine q_n sono le radici positive, e non nulle, dell'equazione:

$$\tan(q_n) = -\alpha q_n \quad (9.2)$$

Dal fitting dei dati sperimentali attraverso l'Eq. 9.1 è possibile determinare il valore del coefficiente di diffusione medio nell'intervallo di concentrazione esplorato nello step incrementale di attività.

Sono state condotte delle prove anche attraverso la bilancia a sospensione magnetica descritta precedentemente (§ 4.1). In questo caso sono state eseguite le dovute modifiche per permettere l'ingresso di vapore di acqua all'attività desiderata.

Temperatura °C	Frazione di siti -SO ₃ H stabilmente legati
35	1
50	0.7
65	0.38
95	0.22
120	0.02

Tabella 9.1: Valori dell'acqua residua da interpolazione dei dati di assorbimento (De Angelis et al. 2006).

9.2 Risultati e discussione

Come descritto brevemente nel capitolo 8 l'assorbimento di acqua in membrane ionomeriche risulta un fenomeno particolarmente complesso data la compresenza di differenti fasi che possono interagire con l'acqua in maniera differente [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Il punto di partenza delle sperimentazioni fatte deriva dal lavoro svolto da De Angelis et al. [20]. Nel citato lavoro sono state presentate isoterme di assorbimento a 65°C condotte su campioni evacuati a 65°C e a 120°C (vedere Fig. 9.2): la differenza osservata tra le due curve di assorbimento non è dovuta ad un diverso valore di solubilità di acqua nella membrana a parità di T, ma piuttosto al fatto che la membrana essiccata a 120°C ha una maggiore capacità di assorbimento di acqua, in quanto è inizialmente più secca della membrana evacuata a 65°C. In particolare si può determinare, ad ogni temperatura, quale frazione di acqua assorbita durante la precedente idratazione rimane all'interno del polimero anche dopo desorbimento sotto vuoto (vedere Tab. 9.1). Per cancellare la storia della membrana, e recuperare quindi l'intera capacità di assorbimento, è necessario portare il sistema fino a temperature di circa 120°C.

Al fine di confermare questa interpretazione, si sono condotte delle prove alla bilancia magnetica a sospensione, che risulta per le sue caratteristiche lo strumento più idoneo a questo tipo di caratterizzazione. Infatti tale strumento consente, a differenza del metodo manometrico con cui sono stati raccolti i dati di assorbimento in [20], di raggiungere una pressione nulla in desorbimento: quindi, i dati nel limite $a \rightarrow 0$ rappresentano il reale contenuto di acqua nella membrana sotto vuoto alla temperatura di prova, e non sono frutto di estrapolazioni. Inoltre la bilancia magnetica permette di effettuare misure del peso in un ampio intervallo di condizioni operative senza bisogno di estrarre il campione, e in particolare di monitorare il peso in condizioni di vuoto al variare della temperatura, fino a valori relativamente alti della temperatura stessa. Per determinare quindi l'effetto della storia del polimero

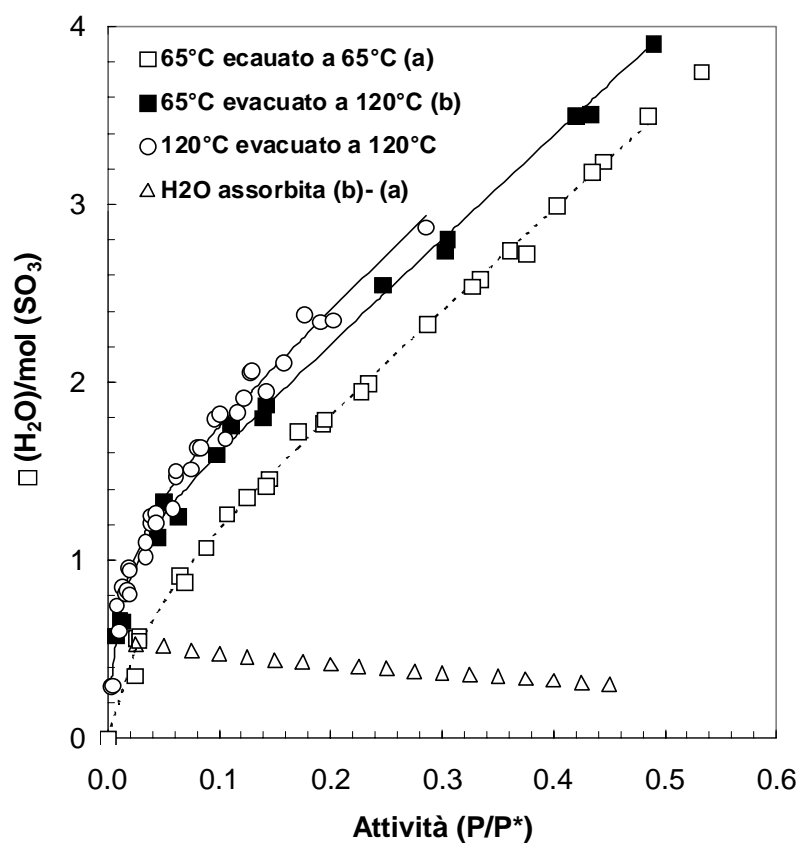


Figura 9.2: Isotherme di solubilità (De Angelis et al. 2006) a 65°C per l'Hyflon[®] Ion: *a* membrana evacuata alla temperatura di 65°C, *b* membrana evacuata a 120°C. λ rappresenta il rapporto tra le molecole di acqua e le moli di gruppi sulfonici.

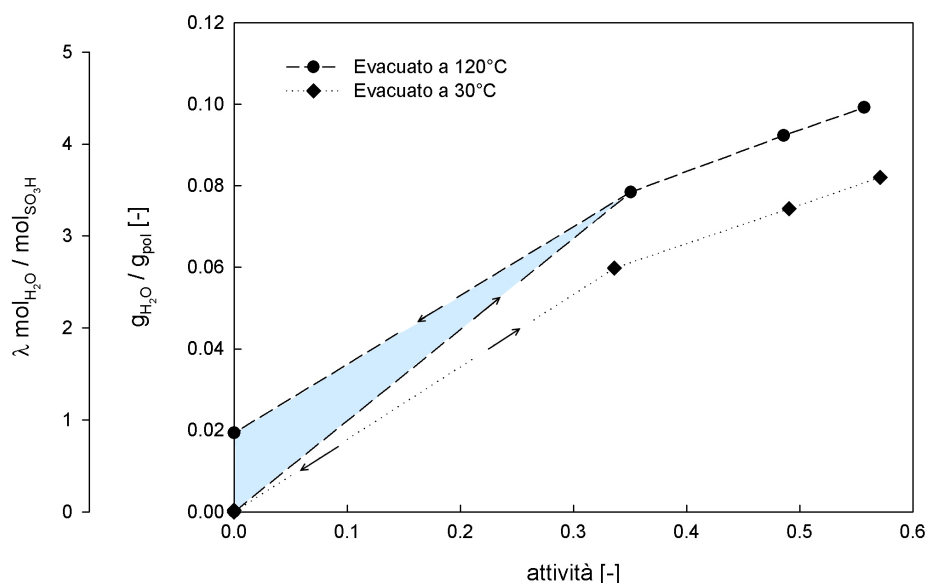


Figura 9.3: Isotherme di assorbimento per l'Hyflon[®] Ion a 30°C.

sull'assorbimento di acqua, sono state realizzate delle isoterme di assorbimento, a 30°C, con differenti pretrattamenti termici utilizzando la bilancia magnetica a sospensione: i risultati sono riportati in Fig.9.3. Come è possibile notare dalla figura per le prove con campione evacuato a 120°C è visibile una ampia isteresi del processo di assorbimento-desorbimento, al termine del quale, quando il campione è riportato ad attività nulla, il valore del parametro λ , che rappresenta il rapporto tra le molecole di acqua e le moli di gruppi sulfonici, vale 0.99, un valore in eccellente accordo con quello stimato in precedenza (0.98). Per il campione senza trattamento termico non si nota invece alcun fenomeno di isteresi e la solubilità apparente è inferiore rispetto a quella del campione evacuato a 120°C.

Successivamente si è condotta una prova di tipo termogravimetrico, in cui si è monitorato l'andamento, in funzione della temperatura, del peso di una membrana precedentemente idratata ad attività 0.5 alla temperatura di 30°C. In primo luogo si è effettuato un desorbimento dell'acqua presente nella membrana alla temperatura costante di 30°C per semplice evacuazione, con collegamento diretto del sistema alla pompa da vuoto (condizioni di vuoto dinamico). L'abbassamento di peso associato a questa fase di desorbimento isoterma (Fig. 9.4) è rappresentato dalla linea continua rossa e vi corrisponde una perdita in peso pari a circa l'8%. Successivamente è stata effettuata una rampa termica di $+1^\circ\text{C min}^{-1}$ fino alla temperatura di 120°C (linea continua nera), ed infine, dopo la stabilizzazione del peso, si è provveduto a portare il

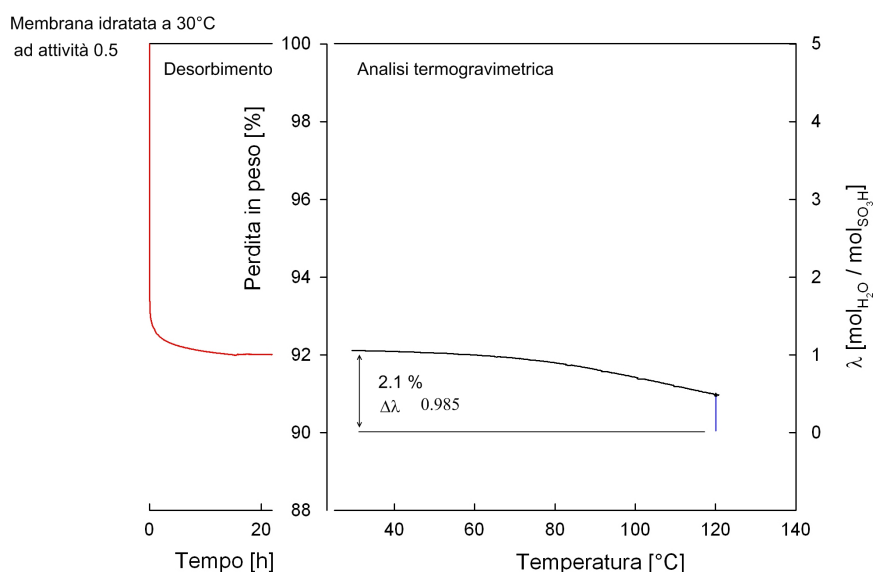


Figura 9.4: Analisi termogravimetrica per l'Hyflon[®] Ion. Si distinguono tre zone: *i* il sistema, dopo essere stato idratato alla temperatura di 30°C ed attività pari a 0.5 è stato fatto desorbire in vuoto dinamico a 30°C (linea rossa), *ii* analisi termogravimetrica in vuoto statico tra 30 ÷ 120°C (linea nera) e *iii* applicazione del vuoto dinamico a 120°C.

sistema in vuoto dinamico al fine di rimuovere dal sistema l'acqua desorbita durante il trattamento termico (linea continua blu). La perdita totale in peso del trattamento termico si è attestata al 2.1% del peso iniziale idratato a cui corrisponde un $\Delta\lambda$ pari a 0.985 anche in questo caso in buon accordo con i risultati precedenti.

Al fine di valutare se differenti trattamenti termici possano portare a modifiche permanenti delle membrane e delle loro capacità di assorbire acqua, sono state eseguite differenti analisi termogravimetriche e successivi cicli di assorbimento a 30°C. Al termine dell'ultimo trattamento a 160°C si è anche fatto ricorso ad una analisi dello spettro tramite tecnica FTIR-ATR, che non ha riportato differenze con lo spettro del campione non trattato termicamente [21]: indicando l'assenza di modificazioni strutturali a seguito del riscaldamento. In Fig. 9.5 sono riportati i cicli di assorbimento, a 30°C, dopo i trattamenti termici a 120°C e 160°C: come possibile vedere non si sono notati deterioramenti nella capacità di assorbimento anche dopo esposizione prolungata alla temperatura di 160°C.

Per la valutazione delle proprietà di trasporto nella permeazione, sia di

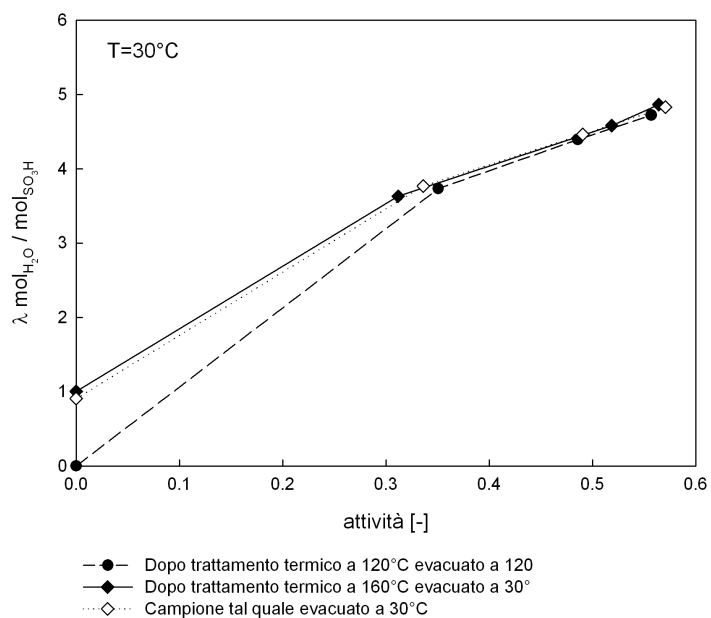


Figura 9.5: Isotherme di assorbimento di vapore di acqua in Hyflon[®] Ion acqua in Hyflon[®] Ion a 30°C dopo l'esposizione a 120 e 160°C e confronto con i valori ottenuti per il provino non trattato.

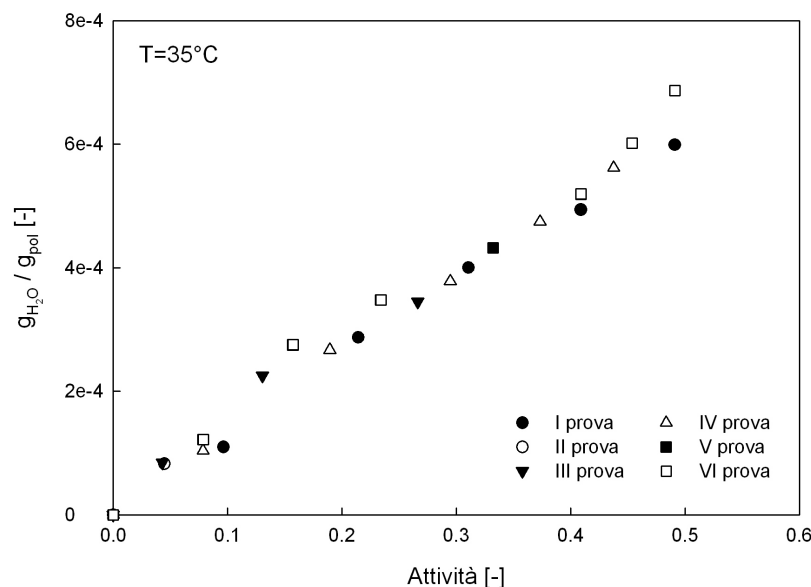


Figura 9.6: Isoterme di assorbimento ($T=35^\circ\text{C}$) per la membrana con gruppi sulfonici non convertiti.

acqua pura che di gas ad umidità controllata (§ 10.2.2 e 10.2.3) è indispensabile la conoscenza delle isoterme di assorbimento sia dello ionomero che della matrice fluorurata costituita dai gruppi sulfonici non sostituiti ($-\text{SO}_2\text{F}$). In Fig. 9.6 sono riportate le isoterme di assorbimento per la matrice fluorurata effettuate tramite tecnica manometrica pressure decay; l'assorbimento dello scheletro fluorurato risulta, come è ragionevole data la sua natura chimica idrofoba, essere più di due ordini di grandezza inferiore rispetto alla membrana convertita. In Fig. 9.7 sono riportati gli andamenti del coefficiente di diffusione per questo sistema ed una comparazione con i dati di letteratura [22, 23] per il PTFE puro a diluizione infinita.

Come detto in precedenza, in questa fase del lavoro di caratterizzazione l'attenzione è stata rivolta all'effetto dei trattamenti subiti dalla membrana sulle sue proprietà di trasporto di acqua: questa analisi si è resa necessaria sia per validare alcune interpretazioni fornite in lavori precedenti, che per poter confrontare i dati sperimentali relativi a campioni aventi storia differente. A questo proposito, prima di questo lavoro di tesi, non si era certi del fatto che le membrane ottenute con diverse procedure (casting ed estrusione) avessero la stessa solubilità di acqua, e quale fosse la soluzione ottimale in cui disperdere il polimero per il processo di casting ai fini di mantenere immutata questa proprietà. A tale fine, sono state condotte prove a bassa attività su

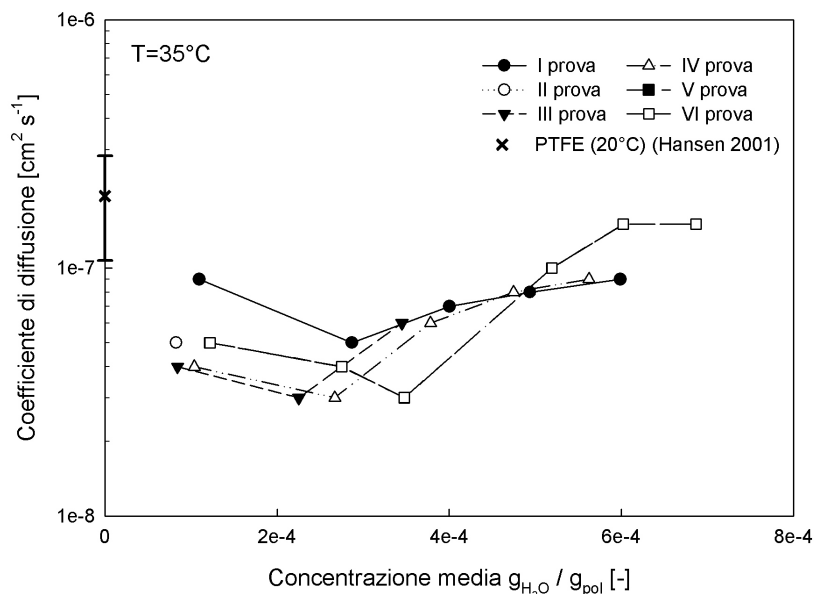


Figura 9.7: Andamento del coefficiente di diffusione ($T=35^\circ\text{C}$) per la membrana con gruppi sulfonici non convertiti.

membrana di Hyflon[®] Ion ottenute da casting. In Fig. 9.8 e 9.9 sono riportati rispettivamente le isoterme di solubilità e del coefficiente di diffusione per l'Hyflon[®] Ion ottenuto da casting in soluzione idroalcolica alla temperatura di 35°C e un confronto con dati già disponibili a questa temperatura [20] per un provino estruso: si può notare un'ottima sovrapposizione dei risultati per quanto concerne il valore di solubilità. Questa caratterizzazione ha inoltre consentito di coprire un campo di attività non investigato in precedenza (da 0 a 0.1) e che è rilevante ai fini della successiva modellazione. Le prove condotte in questa tesi sono state effettuate dopo un trattamento termico sotto vuoto dinamico a 120°C per un tempo superiore alle 4 ore; nel caso del provino estruso, che non ha subito il trattamento termico, i dati di solubilità sono stati corretti con la presunta quantità di acqua iniziale ($\lambda = 1$).

Il non perfetto accordo tra i valori dei coefficienti di diffusione presentati in Fig.9.9 per i due provini deriva, in parte, dal fatto che gli incrementi di pressione nel caso della prova condotta su membrana depositata sono molto ridotti rispetto alla prova condotta su provino estruso e quindi, per quest'ultimo caso, i valori riportati sulla concentrazione media risultano essere una media in una finestra ben più ampia di concentrazione. I dati di solubilità sono stati analizzati tramite i modelli semi-empirici, dual mode e GAB

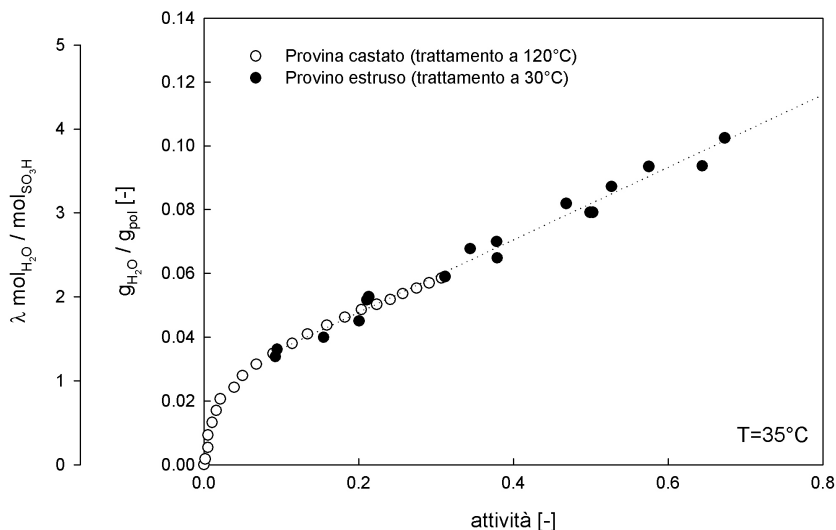


Figura 9.8: Confronto della solubilità, a $T=35^{\circ}\text{C}$, di acqua in l'Hyflon[®] Ion ottenuto da casting ed estruso.

(Guggenheim-Anderson-De Boer) per ricavare gli andamenti rispettivamente a basse ed alte attività. In Fig. 9.10 si riportano i fitting rispetto ai dati sperimentali e in Tab. 9.2 le correlazioni trovate che saranno usate nel capitolo relativo alla permeazione di vapore di acqua (10.2.2). Come possibile vedere per $a \in [0, 0.6]$ entrambi i modelli forniscono una buona rappresentazione dei dati sperimentali. In presenza delle modificazioni strutturali della membrana (frazione massica dell'acqua presente superiore a 0.25) i due modelli divergono fortemente e per ottenere una interpretazione attendibile del dato di solubilità al liquido ad attività unitaria è necessario l'uso del modello GAB.

Il modello dual mode prevede la presenza di due tipologie di siti in cui avviene l'assorbimento che obbediscono: i alla legge di Henry e ii ad un adsorbimento di tipo Langmuir. In tale modello, quindi, si sfrutta l'adsorbimento per descrivere il comportamento delle molecole di acqua maggiormente legate ai gruppi sulfonici. Ovviamente questo tipo di descrizione, per la presenza di un adsorbimento considerato di tipo Langmuir, non prevede la possibilità di avere isteresi nell'assorbimento per la presenza della reazione reversibile di adsorbimento. Il modello dual mode può essere espresso come:

$$s = K_D \times a + \frac{C'_H \times b \times a}{1 + b \times a} \quad (9.3)$$

In cui s ed a rappresentano la solubilità e l'attività della fase vapore, K_D

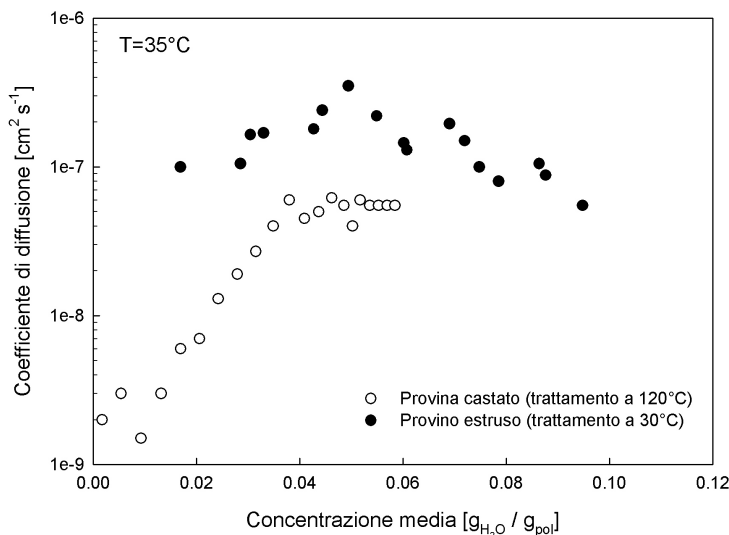


Figura 9.9: Confronto dei coefficienti di diffusione, a $T=35^\circ\text{C}$, di acqua in l'Hyflon[®]Ion ottenuto da casting ed estruso.

è il coefficiente nella legge di Henry e C'_H e b rappresentano rispettivamente la capacità della membrana e il parametro di affinità nell'adsorbimento di Langmuir.

La GAB può essere espressa come [24]:

$$s = \frac{x_{mg} \times C_G \times k \times a}{(1 + ka) \times (1 + (C_G - 1)) \times ka} \quad (9.4)$$

In tale equazione si ha, come per il modello BET (Brunauer, Emmett and Teller), la presenza di layer successivi al primo di adsorbimento. Più precisamente il parametro k è associato alla differenza nel potenziale chimico del secondo layer di molecole adsorbite rispetto al primo strato, x_{mg} rappresenta la capacità del monolayer e C_G è relazionata, logicamente, al rapporto tra la differenza del potenziale chimico del penetrante presente nell'ultimo layer rispetto allo stato di liquido puro e il potenziale chimico del penetrante presente nel primo layer. Questa equazione, per i valori assoluti assunti dalle costanti, fornisce una relazione meno intuitiva dal punto di vista fisico, ma permette di analizzare i dati di solubilità anche ad attività relativamente alte (superiori a 0.6) per tale ragione è stata presa in esame, ed utilizzata, empiricamente per descrivere i risultati ottenuti nelle isoterme di assorbimento ad elevate concentrazioni di acqua all'interno della matrice polimerica.

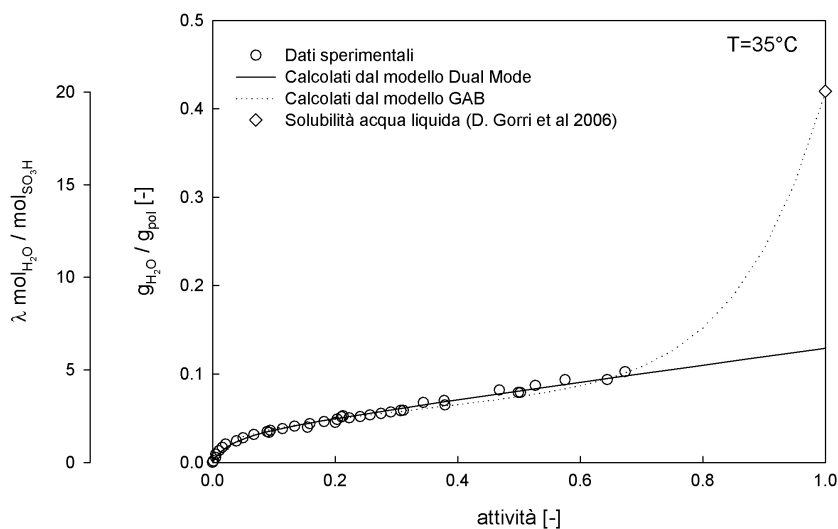


Figura 9.10: Descrizione delle isoterme di solubilità tramite modello dual mode (linea continua) e GAB (linea punteggiata).

	Dual Mode			GAB		
	K_D g_{H_2O}/g_{pol}	\check{C}_H g_{H_2O}/g_{pol}	b g_{H_2O}/g_{pol}	x_{mg}	C_G	k
Hyflon [®] Ion	$4.35 \times e^{-3}$	$2.16 \times e^{-3}$	32.49	$2.44 \times e^{-3}$	37.7	0.896
Nafion [®] 117	$1.66 \times e^{-1}$	$1.74 \times e^{-2}$	32.00	$3.11 \times e^{-3}$	37.1	0.749

Tabella 9.2: Parametri usati per i modelli dual mode (Eq. 9.3) e GAB (Eq. 9.4) nell'interpretazione dei dati di solubilità per l'Hyflon[®] Ion e il Nafion[®] 117. La massa assorbita è espressa come g_{H_2O}/g_{pol} .

9.3 Conclusioni

In questo capitolo sono stati riportati i risultati di prove di assorbimento in membrane ionomeriche, che hanno consentito di studiare l'effetto della storia del polimero sulla sua solubilità rispetto all'acqua. Più in particolare è stato preso in esame l'Hyflon[®]Ion, e sono state approfondite le interazioni presenti tra i gruppi idrofili presenti nella membrana e l'acqua attraverso un apparato manometrico ed uno gravimetrico. Le prove tramite bilancia magnetica hanno mostrato la presenza di fenomeni di isteresi nel processo di assorbimento-desorbimento a 35°C qualora le membrane siano preventivamente evacuate ad elevate temperature ($T > 120^\circ\text{C}$). Il quantitativo di acqua presente a 35°C, a seguito di idratazioni precedenti alla stessa temperatura, è risultato pari a circa 1 molecola di acqua per gruppo sulfonico - SO_3H . Questo risultato, ottenuto in modo indiretto in precedenti lavori all'interno del dipartimento del DICMA [20], è stato confermato anche attraverso analisi termogravimetriche effettuate sullo stesso strumento. Inoltre è stato possibile valutare come, anche per esposizioni prolungate a temperature di 160°C, il polimero non perda le sue capacità di assorbimento e non dimostri modificazioni della struttura chimica [21].

Le prove di assorbimento tramite apparato manometrico sono servite per completare i dati sperimentali già disponibili per questo polimero. In questo caso è stato preso in esame un campione di Hyflon[®]Ion ottenuto tramite casting da soluzione idroalcolica avente peso equivalente simile rispetto ai provini estrusi utilizzati in precedenti lavori [20]: i risultati ottenuti, soprattutto per quanto riguarda la solubilità, si sono dimostrati essere in ottimo accordo con i dati già disponibili nel dipartimento. Infine sono state determinate le proprietà di trasporto della membrana non convertita.

I risultati ottenuti in queste prove hanno fornito, infine, indicazioni quantitative per la valutazione delle proprietà di trasporto nella permeazione, sia di acqua pura che di gas ad umidità controllata (§ 10.2.2 e 10.2.3).

Capitolo 10

Prove di permeazione in ionomeri

In questo capitolo verranno presentati i metodi sperimentali ed i risultati delle prove di permeazione su membrane ionomeriche. In tale contesto si analizzeranno i dati di permeabilità ai gas anidri (N_2 , O_2 ed He) sia per le membrane Nafion[®]117 che Hyflon[®]Ion. Nel seguito del capitolo si presenteranno i risultati ottenuti per la permeazione di vapore di acqua pura. In questo caso, l'analisi dei dati, anche in considerazione delle interazioni presenti tra le molecole di acqua ed i siti attivi mostrate nel capitolo dei materiali (§ 8) e confermate nelle prove di assorbimento di acqua (§ 9) è stata affrontata considerando una reazione di immobilizzazione tra la specie diffondente e i gruppi $-SO_3H$ affidandosi, per la risoluzione del problema, ad una soluzione di tipo numerico.

Infine si presenteranno i dati ottenuti per la permeazione di gas in condizioni di umidità controllata.

10.1 Metodi

Di seguito verranno presentati gli apparati sperimentali utilizzati per collezionare i dati ottenuti in questo lavoro di tesi. L'apparato di permeazione per gas anidri era già presente all'interno del laboratorio del DICMA; per quanto riguarda quelli per prove con vapore di acqua e ad umidità controllata sono stati assemblati e testati durante il dottorato di ricerca. Il sistema di acquisizione dati per tutti e tre gli apparati è stato appositamente redatto in ambiente Labview.

10.1.1 Permeazione di gas anidri

L'impianto è un permeometro a volume chiuso ideato per materiali barriera descritto in precedenti relazioni e pubblicazioni [25]. In Fig. 10.1 è rappresentato uno schema di tale apparato sperimentale. In particolare il sistema è manometrico e consente di monitorare il flusso di gas nel tempo attraverso un indicatore di pressione posto nel volume di valle (PI02). La termostatazione dell'impianto è affidata ad un incubatore ad aria che permette di mantenere la temperatura desiderata, entro errori molto contenuti, fino alla temperatura di circa 70°C.

Dopo aver evacuato il sistema mettendo in comunicazione sia il ramo di monte che di valle con la pompa da vuoto si isolano tali rami chiudendo le valvole (V03, V04 e V05). Dopo aver portato il ramo di monte alle pressione voluta attraverso la comunicazione con il serbatoio di accumulo è possibile iniziare la prova aprendo la valvola V4. La prova termina quando si ottiene un valore di flusso costante nel tempo nel lato di valle. La notevole differenza tra i volumi del serbatoio di accumulo e del ramo di valle consente di ottenere una caduta di pressione trascurabile nel ramo di monte e lavorare quindi in condizioni di forza motrice costante. La cinetica di permeazione è ricavabile con il consueto metodo del *time-lag* [19] mentre, come tipico di questi sistemi, la solubilità è una misura indiretta calcolabile dai valori della permeabilità e diffusività.

10.1.2 Permeazione di vapore d'acqua puro

La problematica principale da risolvere nella conduzione di prove di permeazione al vapore d'acqua sulle membrane ionomeriche è che, a causa dell'elevata permeabilità al vapore d'acqua del polimero, la caduta di pressione durante la prova non risulta trascurabile. Questo comporta la variazione delle condizioni al contorno durante la prova, che rende difficile individuare una condizione di regime dinamico a cui il flusso sia costante, per individuare la permeabilità stazionaria, e la diffusività col consueto metodo del *time-lag*. Il permeometro costruito per collezionare i dati sperimentali di permeabilità al vapore è quello a volume chiuso descritto in Fig. 10.2 e le cui caratteristiche salienti sono riportate in Tab. 10.1.

Il permeometro è termostatato tramite incubatore e può raggiungere temperature di prova fino ai 70°C. Dopo una prima serie di prove per dimensionare al meglio l'impianto e, più in particolare, il volume di monte, si è notato che, anche utilizzando un volume di monte superiore ai 7 litri, la pressione in questo lato non risultava costante durante la prova. Si è reso pertanto necessario, per poter analizzare la curva di permeazione, monitorare anche il profilo di

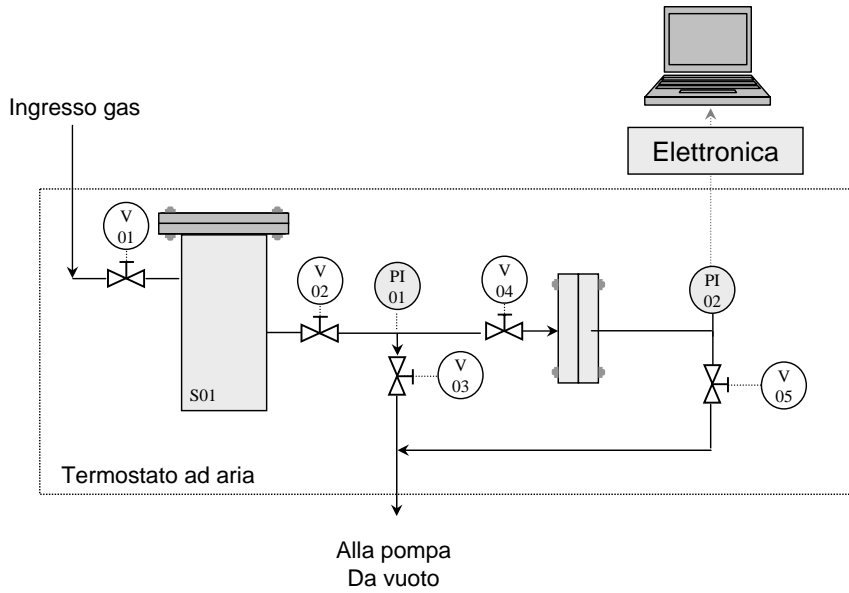


Figura 10.1: Schema dell'impianto per la caratterizzazione della permeabilità in gas secchi.

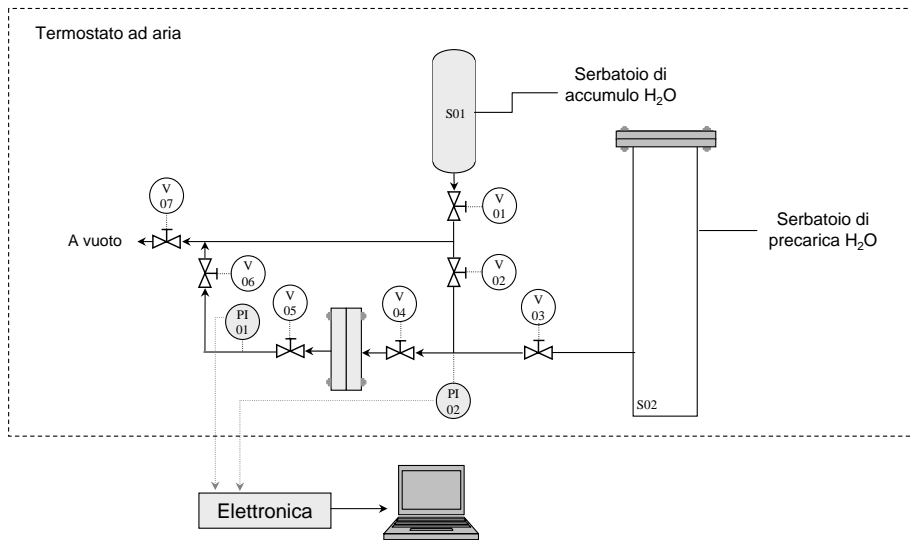


Figura 10.2: Schema dell'impianto utilizzato per la permeazione di vapori di acqua pura.

Volume di valle	22.28 cm^3
Volume di monte	7.2 dm^3
Manometro di valle	MKS (fondo scala 100 $mbar$)
Manometro di monte	MKS (fondo scala 100 $mbar$)

Tabella 10.1: Caratteristiche principali dell'apparato utilizzato per la permeazione di vapore di acqua.

pressione nel lato di monte della membrana, attraverso un manometro di bassa pressione (PI02) con fondo scala di 100 $mbar$. Questo limita il valore massimo raggiungibile di attività al 40% (per la massima temperatura di 65°C) ma di contro permette una più corretta stima dei parametri di trasporto della membrana, tra cui la solubilità che può essere confrontata con dati ricavati da prove di assorbimento.

Sono state utilizzate due differenti procedure di condizionamento iniziale del polimero: *a* membrane evacuate alla temperatura di prova (65°C) e *b* membrane saturate preventivamente a bassa attività (intorno ai 5 $mbar$ a 65°C). Quest'ultimo accorgimento ha consentito di ottenere dati più riproducibili.

Dopo questa prima fase si isolano i volumi di monte e valle chiudendo le valvole V04 e V06 e successivamente aumentando con step successivi il valore di attività collegando il serbatoio di accumulo del penetrante puro con il serbatoio di precarica e monitorando la pressione attraverso il manometro PI02. La prova inizia aprendo la valvola V04. Dato, come detto, l'elevato valore di permeabilità in questo caso la prova viene considerata terminata quando il valore di pressione nei due rami si mantiene costante ed uguale. In questo caso l'analisi dei risultati non può prescindere da una trattazione più rigorosa come si vedrà nel capitolo corrispondente dei risultati.

10.1.3 Permeazione di gas umidi

Per le prove di permeazione ad umidità controllata si è fatto ricorso allo stesso impianto utilizzato per le prove di permeazione per vapori puri, con le dovute modifiche per l'ingresso in flusso del penetrante gassoso, il relativo spurgo di una frazione del flusso alimentato sul lato monte, e la regolazione dell'umidità relativa della corrente in ingresso alla cella. Lo schema di impianto è mostrato in Fig. 10.3 in cui sono numerate anche le principali valvole di intercettazione.

Si tratta di una nuova procedura sperimentale dal gruppo di ricerca del DICMA, che consente di misurare la permeabilità di gas umidi anche su materiali barriera.

A completamento della strumentazione precedentemente usata nell'impianto per la caratterizzazione della permeabilità per vapore di acqua si è

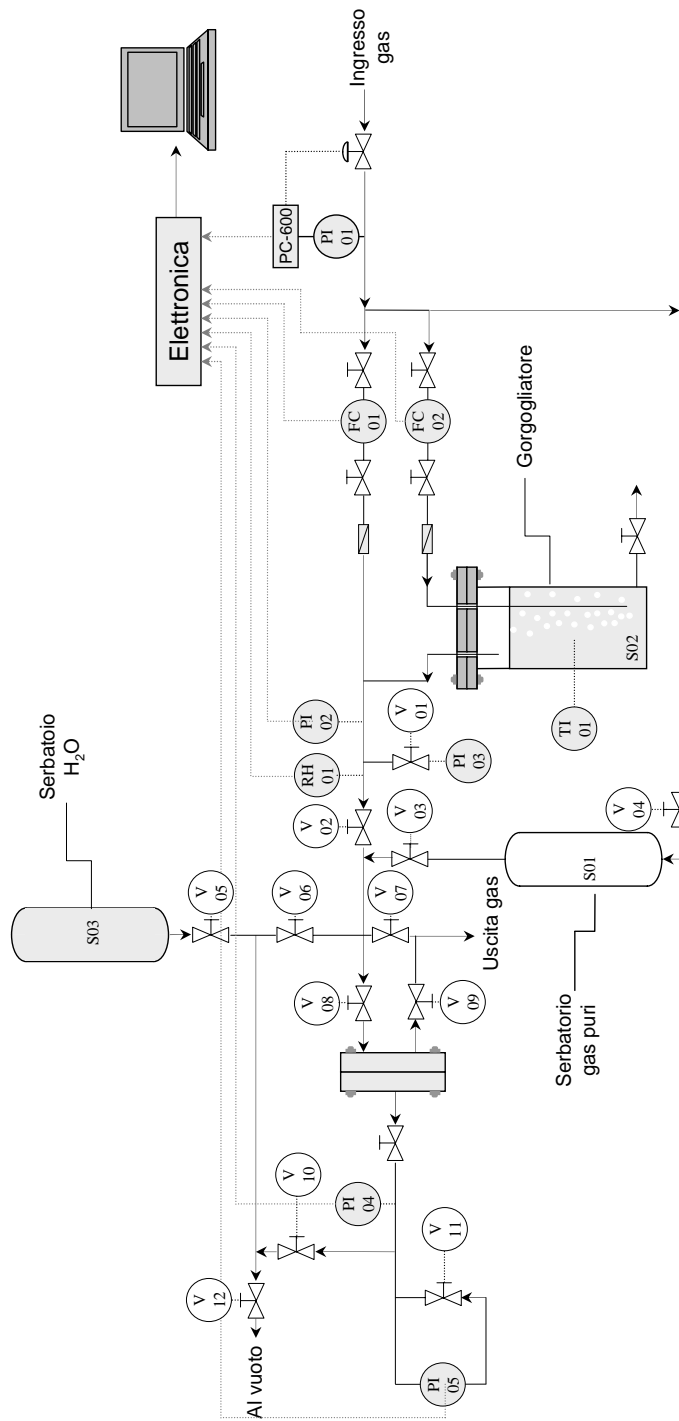


Figura 10.3: Schema dell'apparato per la caratterizzazione della permeabilità di gas ad umidità controllata usato in questo lavoro.

Volume di valle	35 cm^3
Volume serbatoio gorgogliamento	7.2 dm^3
Volume di precarica vapori	2 dm^3
Manometro di valle	MKS (fondo scala 100 $mbar$)
Manometro di monte	MKS (fondo scala 100 $mbar$)
Manometro alta pressione	Druck (fondo scala 6 $bara$)
Manometro differenziale	Druck (fondo scala 10 $mbar$)
	Vaisala
Indicatore di umidità	RH campo di lettura 0 ÷ 100 %
	T campo di lettura -40 ÷ 80°C

Tabella 10.2: Caratteristiche principali dell'apparato utilizzato per la permeazione di gas ad umidità controllata.

installato un manometro di alta pressione nel ramo di monte, un manometro differenziale nel volume di valle, un rilevatore di umidità e di temperatura e una termocoppia aggiuntiva sul serbatoio di gorgogliamento (lo stesso utilizzato in un primo tempo come volume di monte nelle prove su vapori puri), nonché uno spurgo sul lato monte della membrana, per evitare fenomeni di polarizzazione per concentrazione. A questo si è aggiunto un serbatoio per i gas secchi con il doppio fine sia di ripetere le prove di permeazione su questo impianto, per avere conferma dei valori trovati con il permeometro per gas secchi, sia come serbatoio di accumulo per il vapore di acqua durante la fase di idratazione della matrice. Di seguito sono schematicamente riportati i componenti e i valori dei nuovi volumi (vedere Tab. 10.2).

La prova è stata eseguita idratando prima la membrana (vedere Fig. 10.4a), da entrambi i lati, ad una certa attività di vapore di acqua puro (valore di prova), attraverso la connessione del serbatoio dell'acqua S03 (apertura valvola V05) con il volume aggiuntivo S01 (apertura valvole V03, V06 e V07 e chiusura delle V02 e V04) ed i rami di monte (apertura valvola V08 e chiusura V09) e di valle (apertura V10 e chiusura V12); la pressione è stata monitorata tramite i due manometri PI03 e PI04 entrambi di fondo scala 100 $mbar$. Questa fase preliminare di saturazione si considera terminata quando si raggiunge un profilo di concentrazione uniforme nello spessore della membrana, rilevabile attraverso la costanza del valore di pressione in entrambi i lati, e generalmente ha avuto durata di alcune ore. Al termine di questa fase, dopo aver provveduto alla chiusura della valvola V01 per preservare il manometro di bassa pressione PI03, si isolano i lati di monte (chiusura della valvola V08) e di valle della membrana (chiusura valvola V09), e si cambiano le condizioni nel solo lato di monte, alimentando una corrente di

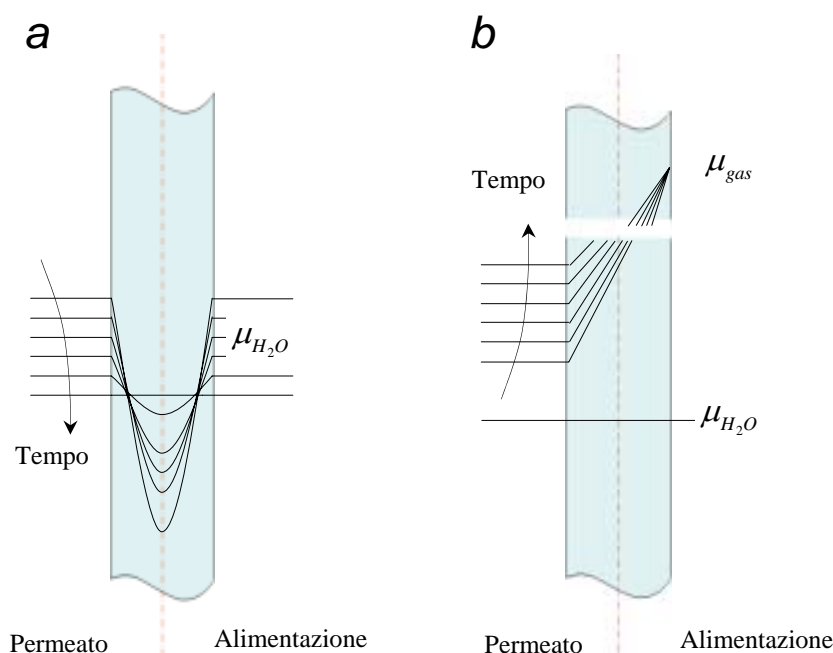


Figura 10.4: Profili per il potenziale chimico nelle prove di permeazione. *a* equilibratura della concentrazione di acqua nella membrana, *b* flusso di gas in stazionario.

gas a un fissato valore di umidità relativa, uguale all'attività dell'acqua nella precedente fase di saturazione. La regolazione dell'umidità della corrente viene fatta regolando la pressione parziale di gas, agendo sul riduttore di pressione nella linea di ingresso (PI01), e l'umidità relativa agendo sul flusso del serbatoio di gorgogliamento (FC02) e del bypass del gas secco (FC01). In tal modo, si stabilisce una differenza di forza motrice per il trasporto di materia del solo gas attraverso la membrana (vedere Fig. 10.4b), mentre il flusso netto di vapore di acqua è nullo, perché la concentrazione è uguale su entrambi i lati della membrana. Questo implica che l'aumento di pressione letto nel lato di valle dopo l'inizio del flussaggio di gas umido sia imputabile al solo gas e da questo si possa quindi facilmente risalire alla permeabilità in maniera analoga alle prove di permeazione con gas puri. La fase di regolazione viene fatta aprendo lo spurgo per mantenere il flusso continuo (valvola V07). Al termine della fase di regolazione si chiude il bypass di spurgo di gas umido (V07) e apertura contemporanea delle V08 e V09.

Nella realtà si osserva che è difficile regolare l'umidità iniziale della corrente nel lato monte a un valore perfettamente uguale a quello imposto nella stessa

zona durante la fase preliminare di saturazione: questo comporta che ci sia una seppur minima differenza di concentrazione di acqua, inizialmente, ai lati della membrana, con un conseguente flusso netto di acqua: questa fase però, data la rapida diffusione di acqua all'interno dello ionomero, si esaurisce in un breve intervallo di tempo al termine del quale il profilo di concentrazione di acqua torna piatto e il flusso osservato è pari a quello di solo gas. Questo fenomeno comporta principalmente, nella maggior parte dei casi osservati, la difficile interpretazione del transitorio iniziale della permeazione di gas, mentre il valore di permeabilità stazionaria è estremamente attendibile e corrisponde a un contemporaneo raggiungimento di un valore di umidità stabile nel lato di monte, come letta dal rilevatore Valsala (RH01).

Per prove effettuate al di sotto dei 40°C, la tensione di vapore dell'acqua è inferiore a 100 *mbar*, valore di fondo scala del manometro utilizzato nel lato valle (PI04), che quindi si usa per la misura della pressione sia nella fase preliminare di saturazione che nella successiva fase di permeazione del solo ossigeno. A temperature più alte, si può procedere o semplicemente aumentando il fondo scala del manometro PI04 (ad es. 1000 *mbar*), ma perdendo in tal modo in risoluzione della misura di permeabilità, oppure in un modo diverso: nel lato valle è stato posto un manometro differenziale di pressione Druck (PI05) con fondo scala 10 *mbar* ed elevata risoluzione. La valvola V09 viene lasciata aperta durante la fase preliminare di saturazione, per cui il valore di pressione letto dal manometro differenziale PI05 è pari a zero. A inizio prova si chiude la valvola di intercettazione V10, in modo che il tratto di tubo compreso tra questa valvola e il PI05 rimanga alla pressione iniziale corrispondente all'attività di prova, mentre l'altro capo del PI05 legga la pressione durante la prova, che aumenta per effetto della permeazione del gas. In questo modo l'incremento della pressione è dovuta alla sola permeazione, da cui si ricava la permeabilità: operando in questo modo si può lavorare a pressioni maggiori di 100 *mbar* mantenendo una buona risoluzione. Alla fine dell'attività di ricerca svolta durante il dottorato si è deciso di automatizzare il sistema implementando nei due rami secco ed umido due controllori di flusso Bronkhorst EL-Flow con fondo scala 5 *NL min*⁻¹ ed un controllore di pressione Bronkhorst EL-Press con fondoscala 10 *bar*.

10.2 Risultati e discussione

10.2.1 Permeazione di gas anidri

Le prove sono state effettuate, alle temperature di 35, 50 e 65°C, con ossigeno, azoto ed elio e hanno consentito di determinare la permeabilità e, nella

maggior parte dei casi, il coefficiente di diffusione. La pressione nel lato monte è stata fissata pari a circa 2 bar e si è fatto il vuoto nel lato di valle; i valori riportati nel seguito rappresentano una media tra tre prove condotte nelle medesime condizioni: la deviazione standard registrata tra le prove è risultata essere minore del 5%. Sono state condotte prove anche a pressioni inferiori ai 2 bar dimostrando l'ininfluenza del valore di pressione nella permeabilità per pressioni fino ai 2 bar.

L'elio, utilizzato al posto dell'idrogeno come penetrante perché l'impianto nella sua configurazione attuale non soddisfa i requisiti di sicurezza necessari per la manipolazione di questo gas, rappresenta un limite massimo per la permeabilità nelle membrane PFSI: il valore di permeabilità dell'idrogeno nel Nafion[®]117, così come per il PTFE puro [23], infatti è compreso tra quello dell'ossigeno e quello dell'elio [26].

Come visibile dal diagramma di tipo Arrhenius (Fig. 10.5) la permeabilità, per l'Hyflon[®]Ion, varia da 28 a 55 Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}_{stp}^3 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$) per l'elio, da 0.7 a 2.4 Barrer per l'ossigeno e da 0.2 a 0.7 Barrer per l'azoto per prove effettuate alle temperature di 35 e 65° C. Per l'ossigeno e l'azoto è stato anche possibile ricavare, tramite l'usuale metodo del time-lag [19], i coefficienti di diffusione: la diffusività varia tra $4.2 \times 10^{-8} \div 1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ per l'ossigeno e tra $1.8 \times 10^{-8} \div 9.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ per l'azoto. Per l'elio, a causa dei bassi valori del time-lag, non è stato possibile ottenere un valore preciso del coefficiente di diffusione che tuttavia è stimabile, come ordine di grandezza, tra i $10^{-5} \div 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Come è visibile in Fig. 10.5 sia la permeabilità che il coefficiente di diffusione seguono strettamente un andamento di tipo Arrhenius-van't Hoff ed i corrispettivi valori delle energia di attivazione, E_P e E_D , sono riportati rispettivamente in Tab. 10.3 e 10.4. 'Hyflon[®]Ion, varia da 28 a 55 Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}_{stp}^3 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$) per l'elio, da 0.7 a 2.4 Barrer per l'ossigeno e da 0.2 a 0.7 Barrer per l'azoto per prove effettuate alle temperature di 35 e 65° C. Per l'ossigeno e l'azoto è stato anche possibile ricavare, tramite l'usuale metodo del time-lag [19], i coefficienti di diffusione: la diffusività varia tra $4.2 \times 10^{-8} \div 1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ per l'ossigeno e tra $1.8 \times 10^{-8} \div 9.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ per l'azoto. Per l'elio, a causa dei bassi valori del time-lag, non è stato possibile ottenere un valore preciso del coefficiente di diffusione che tuttavia è stimabile, come ordine di grandezza, tra i $10^{-5} \div 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Come è visibile in Fig. 10.5 sia la permeabilità che il coefficiente di diffusione seguono strettamente un andamento di tipo Arrhenius-van't Hoff ed i corrispettivi valori delle energia di attivazione, E_P e E_D , sono riportati rispettivamente in Tab. 10.3 e 10.4.

Nel caso del Nafion[®]117 (valori riportati in un diagramma di tipo Arrhenius in Fig. 10.6) la permeabilità dell'O₂ varia tra 1.0 e 3.2 Barrer, quella dell'He tra 26 e 56 Barrer e per l'N₂ tra 0.2 e 1 Barrer. Il coefficiente di diffusio-

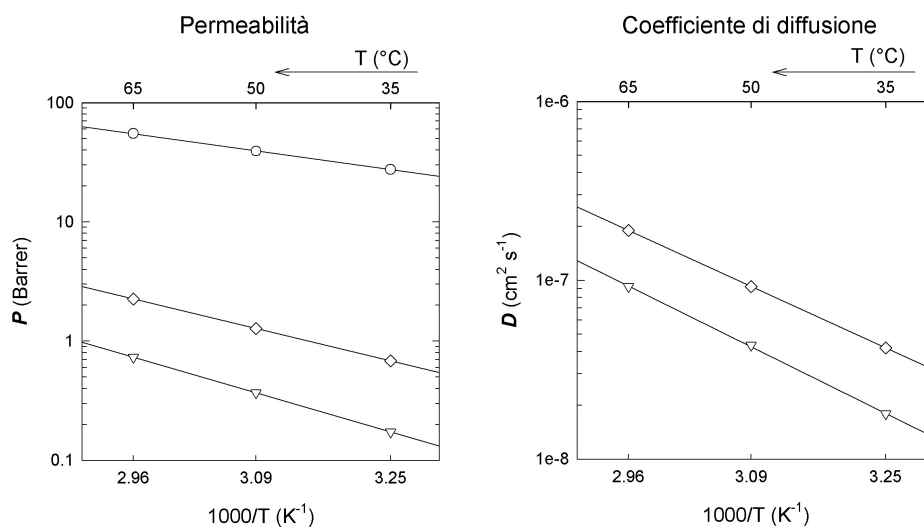


Figura 10.5: Valori di permeabilità e coefficiente di diffusione ottenuti con gas anidri per l’Hyflon® Ion. Il ∇ rappresenta l’azoto, \diamond l’ossigeno e \circ l’elio.

ne per l’O₂ ricade tra $4.5 \times 10^{-8} \div 2.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, da $9.6 \times 10^{-6} \div 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ per l’He e, infine, tra $2.4 \times 10^{-8} \div 8.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ per N₂.

In letteratura sono presenti numerosi dati per la permeabilità di gas anidri in Nafion®117 alcuni dei quali sono riportati in Tab. 10.3 [26, 27, 28, 29, 30, 31]. Un confronto tra i dati relativi alle due membrane utilizzate in questo lavoro e dati di letteratura è riportato in Fig. 10.7. La grande dispersione può essere dovuta ai differenti protocolli usati per i trattamenti di disidratazione.

Per quanto riguarda i dati del coefficiente di diffusione, i valori trovati in questo lavoro sono in perfetto accordo con quelli ottenuti da Chiou and Paul [26]: 1.73×10^{-8} e $4.57 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ricavati rispettivamente per azoto ed

Membrana	T °C	E_W $g_{pol} (\text{molSO}_3\text{H})^{-1}$	Permeabilità Barrer				Energia di attivazione kJ mol^{-1}				Rif.
			O ₂	N ₂	H ₂	He	O ₂	N ₂	H ₂	He	
N177	35	1100	1.08	0.26	9.3	40.9					[26]
N125	30	1200	1.4	0.65	14		30.5	27.6	20.1		[27]
N117	30	1100	1.22		9		24.6		28.2		[28]
N112	35	1100	1.23		8.14						[29]
N117	25	1100	0.9	0.22							[30]
		1300	1	0.29							
NRE212	35	1100	1.2		10.7		30.5		20.4		[31]
N117	35	1100	1.16	0.19		36.7	34.6	49.6		22	Questo lavoro
Hyflon® Ion	35	860	0.93	0.25		28.2	34.5	41.7		20.0	Questo lavoro

Tabella 10.3: Valori di permeabilità e di energia di attivazione, per gas anidri, delle membrane studiate in questo lavoro e confronto con i dati di letteratura.

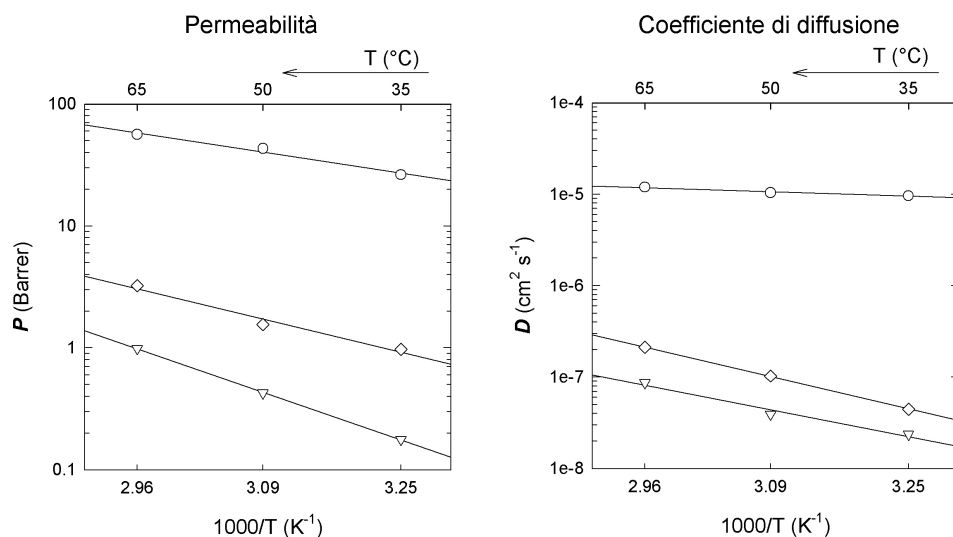


Figura 10.6: Valori di permeabilità e coefficiente di diffusione ottenuti con gas anidri per il Nafion[®]117. Il ∇ rappresenta l'azoto, \diamond l'ossigeno e \circ l'elio.

Membrana	Energia di attivazione diffusività $kJ mol^{-1}$		
	O ₂	N ₂	He
Nafion [®] 117	44.9	37.5	6.11
Hyflon [®] Ion	43.7	47.3	N/A

Tabella 10.4: Valori dell'energia di attivazione per la diffusione per le membrane studiate in questo lavoro.

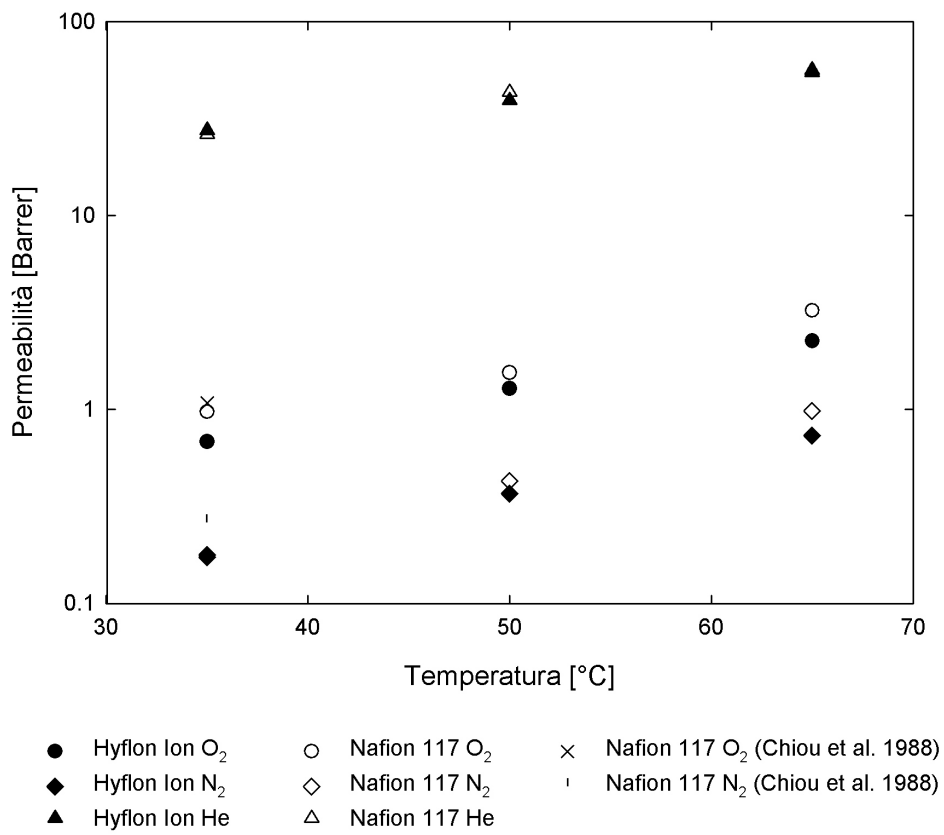


Figura 10.7: Confronto tra la permeabilità all'O₂, N₂ e He per le due membrane usate in questo lavoro e dati di letteratura (Chiou et al. 1988).

ossigeno alla temperatura di 35°C.

I valori delle energie di attivazione per la diffusività sono in Tab 10.4, mentre per la permeabilità sono riportati in Tab.10.3: in quest'ultimo caso i valori, per le due membrane testate, sono simili e la maggior differenza risiede nel dato ricavato per l'azoto.

In Fig. 10.8 sono diagrammati i valori di permeabilità, alla temperatura di 25°C, all'O₂, N₂, He e H₂ da varie fonti [26, 30, 28, 27, 31, 29] (e dai valori calcolati dai dati ottenuti nel presente lavoro) in funzione dell'inverso del peso equivalente. All'interno di una certa dispersione dei dati sperimentali è possibile notare, comunque, un trend generale che comporta un incremento della permeabilità alla diminuzione del peso equivalente. In particolare è possibile ottenere una correlazione esponenziale tra la permeabilità delle membrane e l'inverso del peso equivalente utilizzando i valori di permeabilità di letteratura per il PTFE puro [32, 23] (dalla definizione di peso equivalente, non contenendo il PTFE gruppi sulfonici, $E_{W,PTFE} \rightarrow \infty$).

L'effetto delle differenti cristallinità caratterizzanti le membrane prese in esame non può essere invocata per spiegare l'andamento della permeabilità; infatti ad un aumento del peso equivalente si ha un incremento della cristallinità [33, 34]; con l'aumento di quest'ultimo parametro si dovrebbe avere una diminuzione della permeabilità, andamento non confermato dall'indagine sperimentale.

D'altra parte la correlazione ricavata appare corretta se si considerano i cluster di -SO₃H come particelle impermeabili il cui aumento comporta una diminuzione complessiva della permeabilità. Tali correlazioni, esponenziali con E_W e quindi aventi limite di $P \rightarrow 0$ per membrane completamente composte da particelle impermeabili, possono essere usate per una stima dell'andamento della permeabilità con il peso equivalente per membrane PFSI e possono essere scritte, alla temperatura di 25°C, come:

$$\begin{aligned}
 O_2 : \quad P &= 4.2 \times \exp^{-1.98 e^3/E_W} \\
 N_2 : \quad P &= 1.4 \times \exp^{-1.74 e^3/E_W} \\
 H_2 : \quad P &= 11.2 \times \exp^{-1.86 e^2/E_W} \\
 He : \quad P &= 53.7 \times \exp^{-4.32 e^2/E_W}
 \end{aligned} \tag{10.1}$$

10.2.2 Permeazione di vapore di acqua

I dati di permeabilità e diffusività di vapore d'acqua, a 65°C, nella membrane di Hyflon[®] Ion sono riportati schematicamente in Tab. 10.5. Tali valori sono stati ricavati dalla pendenza della curva di permeazione a regime di flusso costante per: *a* membrane inizialmente saturate all'1.5% di attività del vapore e *b*

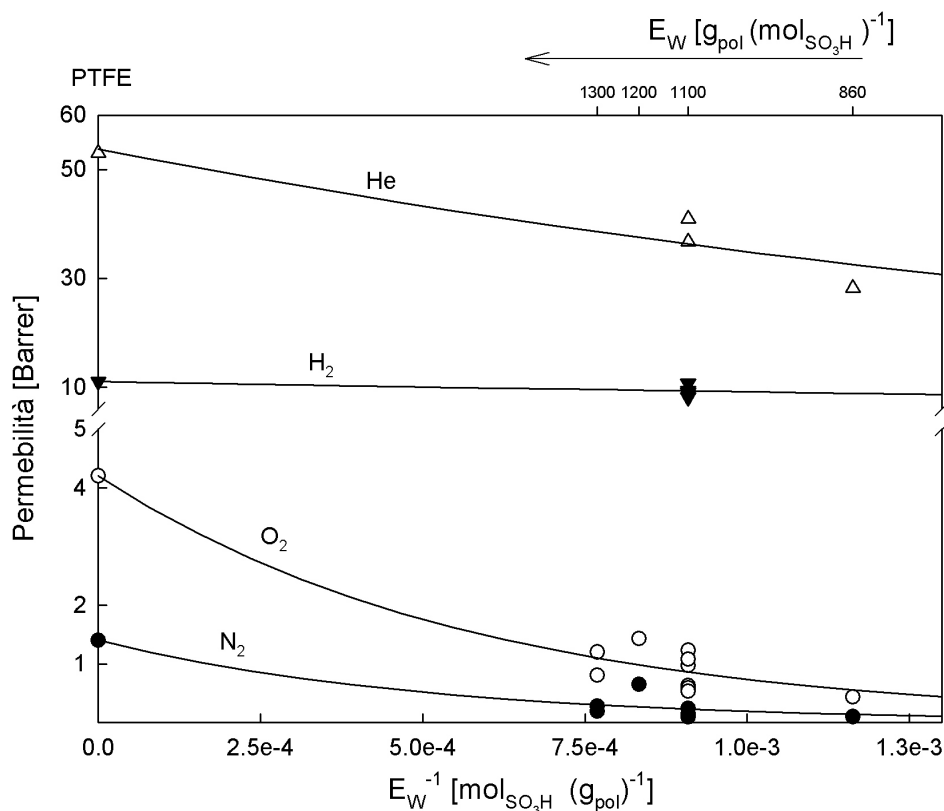


Figura 10.8: Dati sperimentali di permeabilità per O₂ e N₂ a 25°C in membrane PFSI a differenti pesi equivalenti. I dati per l'Hyflon[®] Ion ricavati in questo lavoro, per il Nafion[®] 1100 da questo lavoro e da letteratura (Chiou et al.1988, Lee et al. 1990, Sakai et al. 1985, Mohamed et al. 2008 e James 2008), per il Nafion[®] 1200 da Sakai et al. 1986 e per il Nafion[®] 1300 da Lee et al. 1990. Le curve continue rappresentano una interpolazione esponenziale fatta sui dati sperimentali delle PFSI e per il PTFE (Fujimura et al. 1989) a $E_W \rightarrow \infty$.

	Membrana					
	<i>a</i>			<i>b</i>		
Attività media	0.09	0.12	0.24	0.12	0.25	0.35
Permeabilità (Barrer $\times 10^3$)	1.40	2.27	13.3	0.21	2.14	7.96
Time-lag (s)	N/A	8	91	2.0×10^4	46	12

Tabella 10.5: Permeabilità al vapore di acqua e valori del time-lag ricavati per *a* membrane inizialmente saturate all'1.5% di attività del vapore e *b* evacuate per 12 ore sotto vuoto a 65° C.

evacuate per 12 ore sotto vuoto a 65° C. I valori di permeabilità incrementano all'aumentare della concentrazione di acqua e variano tra 2.1×10^2 a 1.33×10^4 Barrer.

Si può osservare in Tab. 10.5 come nella membrana inizialmente anidra (*b*) il valore del time-lag cali bruscamente, di due ordini di grandezza, all'aumentare dell'attività di acqua e più precisamente passi da 2.0×10^4 a 46 s. Questo fenomeno può essere fatto risalire alla presenza concomitante di due fattori:

1. la presenza di una reazione di immobilizzazione delle molecole di acqua sui gruppi idrofilici della membrana
2. la forte dipendenza del coefficiente di diffusione dalla concentrazione di acqua, che alle basse attività è di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto alle attività intermedie.

Come detto in precedenza, data la compresenza di numerosi fattori che complicano la cinetica di permeazione, si è ritenuto opportuno proporre uno schema interpretativo più generale, che consenta di analizzare i vari fenomeni che occorrono durante la permeazione anche in relazione ai meccanismi ipotizzati in seguito all'analisi delle curve di assorbimento.

Si è valutata, in particolare, la soluzione numerica del problema considerando sia il volume di monte sia quello di valle come finiti e quindi le condizioni al contorno variabili. Inoltre, si è considerata la presenza di una reazione di saturazione, supposta reversibile, dei siti di idratazione:



Il sistema completo di equazioni utilizzate è riportato di seguito in cui, in analogia con la scrittura della reazione chimica, b_s e b_w si riferiscono rispettivamente ai siti idrofilici e a quelli saturati da una molecola di acqua.

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_w}{\partial x} \right) + k_i \times (C_{b_s}|_{65^\circ C} - C_{b_s}) - k_d C_w C_{b_s} \quad (10.3)$$

$$\frac{\partial C_{b_s}}{\partial t} = k_i \times (C_{b_s}|_{65^\circ C} - C_{b_s}) - k_d C_w C_{b_s} \quad (10.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_w}{\partial t} &= DK_w \alpha_d \frac{\partial C_w}{\partial x} & x = \delta & \quad \forall t \\ \frac{\partial C_w}{\partial t} &= DK_w \alpha_u \frac{\partial C_w}{\partial x} & x = 0 & \quad \forall t \end{aligned} \quad (10.5)$$

$$\begin{aligned} C_w &= C_{w,0}(x) & t = 0 & \quad x \in [0, \delta] \\ C_{b_s} &= C_{b_s,0}(x) & t = 0 & \quad x \in [0, \delta] \end{aligned} \quad (10.6)$$

In cui C_w e $C_{w,0}$ rappresentano rispettivamente la concentrazione di acqua locale e quella all'istante iniziale e C_{b_s} , $C_{b_s}|_{65^\circ C}$ la concentrazione di siti in cui può avvenire l'idratazione e la concentrazione di siti liberi (disponibili) alla temperatura di prova. K_w , k_d e k_i rappresentano il coefficiente di ripartizione del sistema acqua-polimero, le costanti di reazione diretta ed inversa ed infine α_d e α_u sono dei parametri geometrici (dimensionali) ricavati dal rapporto tra l'area della membrana e i volumi rispettivamente di valle e di monte che tengono conto del fatto che i volumi di prova sono finiti e, quindi, le condizioni al contorno variabili. Per il coefficiente di diffusione, D , dell'acqua, unica specie mobile nella matrice polimerica, si è scelto un andamento lineare rispetto alla concentrazione:

$$\begin{aligned} D &= D(C_w|_{t=0}) + [D(C_w|_{t=0}) + D(C_w|_{t \rightarrow \infty})] \times \\ &\quad \times \left(1 - \frac{C_w - C_w|_{t \rightarrow \infty}}{C_w|_{t=0} - C_w|_{t \rightarrow \infty}} \right) \end{aligned} \quad (10.7)$$

Sia il coefficiente di ripartizione sia la percentuale dei siti di idratazione disponibili alla temperatura di $65^\circ C$ sono stati stimati dai dati di solubilità già disponibili alla medesima temperatura attraverso il modello dual mode. Per la stechiometria della reazione si è fatto riferimento all'analisi, ed in particolare al ciclo di isteresi, delle curve di assorbimento-desorbimento, a partire da membrane completamente disidratate a temperature superiori a $120^\circ C$, presentate precedentemente: tali isoterme mostrano come le molecole di acqua si leghino, stabilmente, ai siti $-SO_3H$ in rapporto 1:1. Infine il tempo caratteristico per la reazione chimica è stato considerato inferiore a quello della diffusione (ipotesi di reazione veloce) e la reazione inversa è stata considerata trascurabile nei confronti di quella diretta. A conferma della prima ipotesi

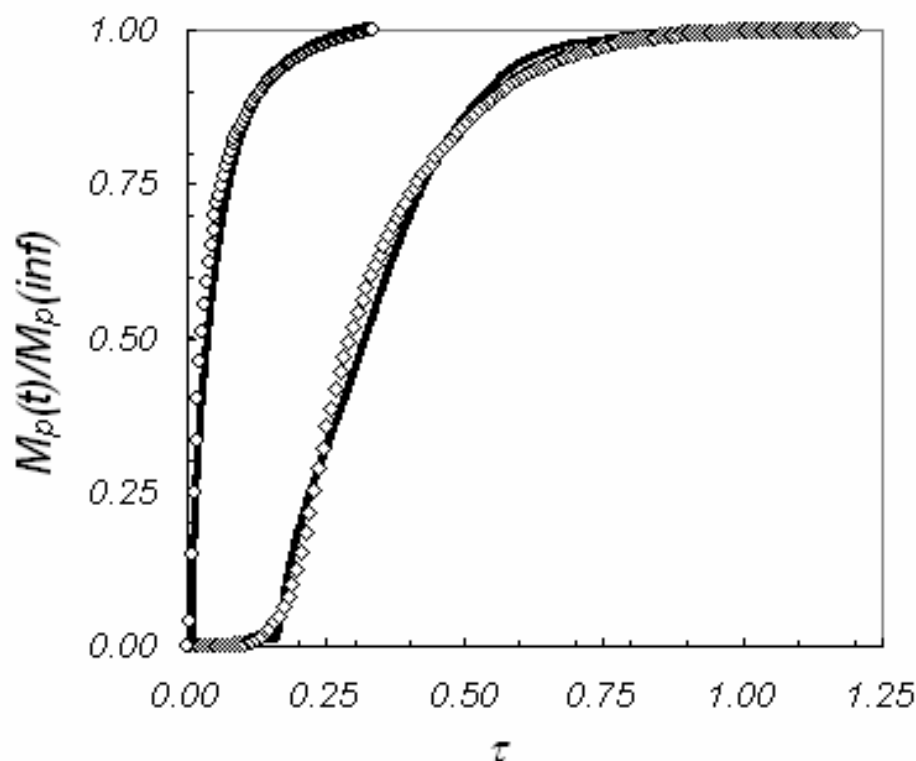


Figura 10.9: Curve di permeazione a 65°C ; le linee continue rappresentano i dati sperimentali mentre i simboli aperti i punti simulati ricavati per membrane trattate sottovuoto: \diamond attività $0 \rightarrow 0.12$ ($D|_{a=0} = 2 e^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D|_{a=12} = 2 e^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), \circ attività $0.12 \rightarrow 0.26$ ($D|_{a=12} = 2 e^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D|_{a=26} = 4 e^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

è possibile ricorrere alla adimensionalizzazione del problema, i cui passaggi matematici sono omessi, e introdurre il modulo di Thiele definito come:

$$\varphi^2 = \frac{k_d \delta^2 C_w}{D(C_w) K_w} \quad (10.8)$$

Tale numero adimensionale rappresenta il rapporto tra il tempo di diffusione e il tempo caratteristico della reazione chimica in assenza di limitazioni al trasporto di materia; alti numeri del modulo di Thiele corrispondono ad alte velocità di reazione. A titolo di esempio si riporta il valore numerico del primo step in Fig. 10.9, ricavato nel limite di $t \rightarrow 0$, che risulta essere pari a circa 52.

In Fig. 10.9 sono state riportate due curve di permeazione per membrane inizialmente anidre come rapporto tra la massa permeata al tempo t , $M_p(t)$,

normalizzata rispetto a quella permeata all'equilibrio, $Mp(inf)$ contro il tempo adimensionale $\tau = tD(C_w|_{t=0})/\delta^2$. Come è possibile osservare dalla figura nel primo step, salto di attività tra 0 e 0.12, è stato registrato un lungo lag-time dovuto alla immobilizzazione delle molecole di acqua dei siti $-SO_3H$ e dal basso valore del coefficiente di diffusione. A seguito del raggiungimento del regime stazionario, si nota un flusso di permeato stabile nel tempo dovuto all'uguaglianza delle pressioni nei due lati della cella di prova. Nello step di pressione successivo si osserva invece un tempo di ritardo molto inferiore imputabile al solo meccanismo di assorbimento-diffusione. I dati sono stati interpretati utilizzando il sistema di equazioni scritto precedentemente riuscendo a descrivere il fenomeno della permeazione in tutte le sue fasi per i vari valori di attività ed ottenendo un valore per il coefficiente di diffusione locale. Tali valori, riportati nella legenda della Fig. 10.9, sono in buon accordo con quelli trovati tramite metodi diretti in lavori precedenti ed in questa tesi.

10.2.3 Permeazione di gas ad umidità controllata

Le prove sperimentali sono state condotte alla temperatura di 35°C nell'apparato descritto nella sezione dei metodi. Come detto il transitorio nella fase iniziale non è di facile interpretazione a causa dell'impossibilità di ottenere una perfetta equilibratura della corrente gassosa umida in ingresso con le condizioni di idratazione iniziale. Tuttavia, grazie agli alti valori della permeabilità di vapore di acqua, si raggiunge rapidamente il valore di equilibrio ed i risultati ottenuti sono estremamente riproducibili come validato dall'accordo con altri risultati presenti in letteratura.

La permeabilità di O_2 , N_2 ed He cresce con il crescere dell'umidità relativa, come aspettato, per entrambe le membrane. In particolare, quando l'attività passa da 0 a 0.90, la permeabilità cresce di un fattore 1.9 per l'He, 23 per O_2 e 38 per N_2 nella membrana di Hyflon[®]Ion (vedere Fig. 10.10); per il Nafion[®]117, vedere Fig. 10.11, si è osservato un simile trend generale con un incremento, tra le stesse umidità relative, pari a 14 nel caso di O_2 e 40 per l' N_2 ; nel caso dell'elio i dati disponibili si arrestano al 50% di attività con un incremento della permeabilità pari a 1.35.

Per comparazione i dati di permeabilità per O_2 sono riportati in Fig. 10.11 in confronto con quelli ottenuti, tramite tecnica cromatografica, alla temperatura di 30°C per campioni di Nafion[®]NRE 212 da Mohamed et al. [31].

L'andamento della permeabilità con l'attività non risulta lineare (i grafici in Fig. 10.10 e 10.11 sono riportati in scala logaritmica) come risulta evidente soprattutto per il caso dell'ossigeno in Hyflon[®]Ion di cui si dispongono più dati sperimentali. Questa tipologia di andamento è stata trovata anche da

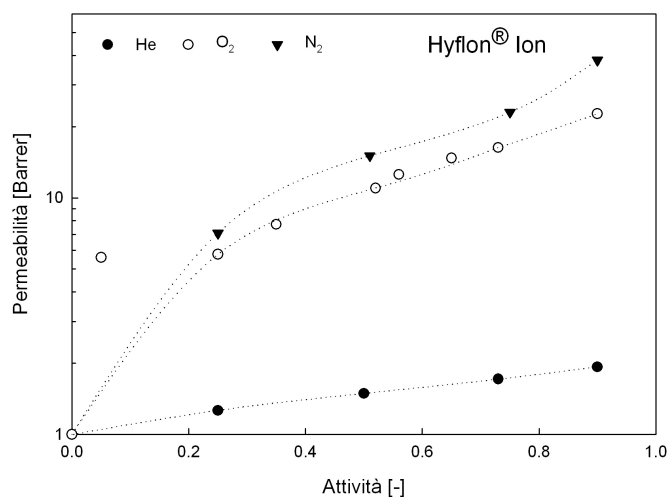


Figura 10.10: Andamento della permeabilità per He, O₂ e N₂ in funzione della attività di acqua. Dati collezionati per l'Hyflon® Ion alla temperatura di 35°C.

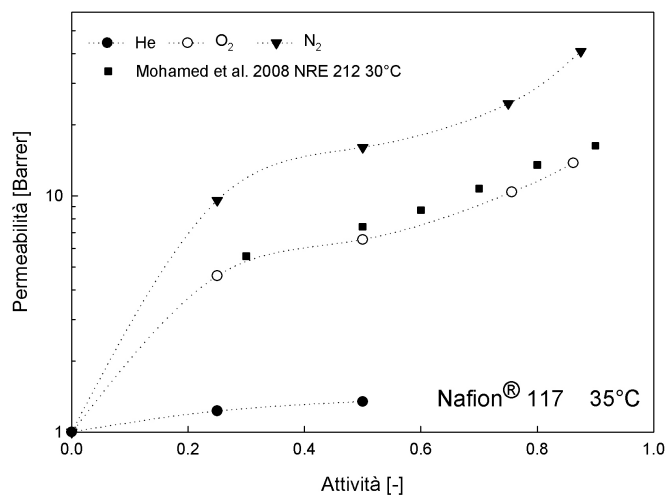


Figura 10.11: Andamento della permeabilità per He, O₂ e N₂ in funzione della attività di acqua. Dati collezionati per l'Hyflon® Ion alla temperatura di 35°C e confronto con dati di letteratura (Mohamed et al. 2008) ricavati per il Nafion® NRE 212 alla temperatura di 30°C.

altri autori, alcuni dei quali hanno correlato il trend della permeabilità con l'incremento del volume libero (FFV: fractional free volume) della matrice indotto dall'assorbimento di acqua, come determinato attraverso tecnica PAL (*Positron Annihilation Lifetime*) in condizioni di umidità controllata [31, 35, 36]. Questi autori assumono che il volume libero da loro misurato sia posizionato nella regione intermedia tra le fasi idrofoba e idrofilica (regione B nel modello di Yeager [10] in Fig. 8.3) e che tale regione giochi il ruolo più rilevante nel trasporto di gas. Più in particolare secondo Sodaye et al. [35, 36] ad un incremento della concentrazione di acqua nella matrice corrisponde un aumento generale del volume libero: questo incremento complessivo è determinato dal prodotto del numero di cavità presenti all'interno del polimero (che aumenta con l'attività di acqua) e del volume medio di esse (funzione decrescente con la concentrazione di acqua).

Tuttavia, al fine di giustificare l'incremento di permeabilità per l'ossigeno è necessario introdurre nella correlazione tra il coefficiente di diffusione e il FFV:

$$D = A \times \exp^{-B/FFV} \quad (10.9)$$

un valore di B estremamente alto rispetto a quelli osservati normalmente per i polimeri. Per tale ragione tali autori suggeriscono che il solo aumento del volume libero in membrane idratate non possa giustificare un incremento così marcato di permeabilità e, per questa ragione, la maggior parte del trasporto di gas debba avvenire nella fase acquosa [36].

Mohamed et al. [31] hanno riportato come la dipendenza del FFV rispetto all'umidità relativa non sia una funzione monotona crescente: in particolare il FFV cresce fino all'attività del 60% per poi decrescere. In questo caso per giustificare gli andamenti sperimentali viene considerata la presenza di una doppia struttura: *i* catene rigide per bassi quantitativi di acqua presente nella matrice polimerica e *ii* flessibili per attività superiori a 0.6.

In ogni caso la maggior parte degli autori concorda con l'affermare che l'andamento della permeabilità del gas con la concentrazione di acqua sia dovuta al passaggio attraverso la fase acquosa: in tale mezzo, infatti, la permeabilità è maggiore di 1 ÷ 2 ordini di grandezza rispetto alla matrice perfluorurata a seconda del gas considerato. Inoltre, a conferma del meccanismo di trasporto del gas nella fase acquosa, è stato osservato [27] un punto di inversione nella permeabilità di ossigeno in membrane umidificate (al 35% in peso di H₂O) nell'intorno del punto di congelamento dell'acqua: per temperature inferiori a 0°C si ottiene una energia di attivazione del processo di permeazione nettamente superiore rispetto alla stessa grandezza valutata a temperature superiori al punto di congelamento dell'acqua.

Accanto a questo fenomeno si deve citare la possibilità di un incremento della permeabilità del gas con la concentrazione di acqua dovuto alla plasticizzazione e alla dilatazione della fase fluorurata; tuttavia, in questa trattazione semplificata, questo effetto verrà considerato, in prima approssimazione, trascurabile.

La permeazione ad umidità controllata verrà quindi, nel proseguo, modellata considerando le due regioni, idrofilica ed idrofobica, come due fasi distinte e utilizzando i modelli esistenti, in letteratura, per i materiali compositi; un approccio del tutto simile è stato seguito da Pellegrino e Kang per la descrizione della permeazione di CO_2 e CH_4 in membrane PFSI trattate con solventi (acqua, metanolo, etanolo e 1-propanolo) [37].

Come visto nella sezione dei risultati per la permeazione di gas anidri i cluster idrofilici possono essere considerati alla stregua di particelle non permeabili; quando tuttavia la concentrazione di acqua all'interno della membrana inizia a divenire significativa tali cluster divengono più permeabili della matrice stessa. In tali condizioni il mezzo può essere considerato una struttura bifasica composita. Per la stima della concentrazione di acqua all'interno della membrana si userà l'isoterma di solubilità descritta dalla correlazione GAB (Eq. 9.4) con i valori dei parametri riportati in Tab. 9.2. Il dato di concentrazione di acqua permette la conoscenza della frazione volumetrica del solvente nella matrice una volta determinato il volume parziale molare dell'acqua all'interno del polimero. Qui si farà riferimento ad un semplice modello additivo in cui il volume parziale molare dell' H_2O è assunto pari al valore del composto puro liquido ($18.015 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) considerando trascurabile quindi il contributo del volume di eccesso della miscela PFSI- H_2O .

La scelta del modello migliore implica tuttavia la conoscenza della morfologia, in termini di distribuzione, forma e grandezza, dei domini di acqua all'interno della matrice e, come visto nella parte introduttiva sulle membrane PFSI, questa risulta differente a seconda dello stato di idratazione presente.

Considerando nuovamente il modello di Gebel [13] fino a frazioni volumiche di acqua pari a circa il 20% l' H_2O si dispone in domini sferici dispersi nella matrice (oltre ad una piccola quota parte presente nella zona intermedia), tra il 20 ÷ 50 % i domini possono essere considerati interconnessi da canali cilindrici che aumentano la capacità di trasporto attraverso il meccanismo della percolazione. A concentrazioni superiori si ha una inversione di fase. Nel caso presente ad attività inferiori a circa 0.8, per entrambe le membrane PFSI utilizzate, in accordo con la teoria di Gebel si dovrebbero avere delle strutture sferiche non connesse. In questa situazione si può pensare alla presenza di pozze di acqua all'interno della matrice ed utilizzare il modello di Maxwell [38] per il mezzo composito:

	D	S	P
	$cm^2 s^{-1}$	$mg l^{-1}$	Barrer
O ₂	$2.26 e^{-5}$	35.0	73.9
N ₂	$2.83 e^{-5}$	16.4	49.5
He	$8.80 e^{-5}$	1.81	119
H ₂ ^a	$5.90 e^{-5}$	1.56	135

Tabella 10.6: Valori di solubilità (R. H. Perry 1997), coefficiente di diffusione (Landolt-Börnstein Diffusion of Gas/Vapor in Liquid, Capitolo 5.1.3) e permeabilità di O₂, N₂, He e H₂ in acqua pura. ^a valori ricavati alla temperatura di 25°C.

$$P_{PFSI} = P_{PFSI}^{a=0} \times \left[\frac{P_{H_2O} + 2P_{PFSI}^{a=0} - 2\varphi_{H_2O} (P_{PFSI}^{a=0} - P_{H_2O})}{P_{H_2O} + 2P_{PFSI}^{a=0} + \varphi_{H_2O} (P_{PFSI}^{a=0} - P_{H_2O})} \right] \quad (10.10)$$

in cui P_{PFSI} e $P_{PFSI}^{a=0}$ rappresentano rispettivamente la permeabilità, al gas di interesse, della membrana idratata e nelle condizioni anidre mentre P_{H_2O} la permeabilità nell'acqua liquida pura.

Nel caso di alti quantitativi di acqua all'interno della membrana si può considerare la presenza di cammini diffusivi continui tra i due lati della membrana [13]; a tale scopo si può considerare per semplicità la situazione in cui il mezzo è considerato bicontinuo e modellato con due resistenze in parallelo; per tenere in conto del fatto che i canali di acqua non sono paralleli si può introdurre un fattore apparente di tortuosità, τ , che può variare sia col penetrante che con la matrice:

$$P_{PFSI} = P_{PFSI}^{a=0} \times (1 - \varphi_{H_2O}) + \frac{\varphi_{H_2O}}{\tau} P_{H_2O} \quad (10.11)$$

Infine sono stati comparati i risultati calcolati dalle Eq. 10.10 e 10.11 con i dati sperimentali in funzione dell'attività dell'acqua. In tali calcoli, per le proprietà di trasporto dei gas puri in acqua liquida sono stati utilizzati i valori riportati in Tab. 10.6 [39, 40]. In Fig.10.12 e 10.13 sono riportati le permeabilità sperimentali nei confronti della permeabilità delle membrane PFSI anidre e le previsioni dei modelli per l'Hyflon[®]Ion e in Nafion[®]117 per O₂, in Fig. 10.14 e 10.15 per N₂ e infine in Fig. 10.16 e 10.17 per l'He. Per tutti i gas utilizzati è possibile notare come il modello di Maxwell (Eq.10.10) sottostimi abbondantemente il comportamento della permeazione in presenza di matrici umidificate mentre il modello a due fasi cocontinue (Eq. 10.11) sia molto prossimo ai risultati ottenuti dalla sperimentazione anche considerando il caso di assenza di tortuosità.

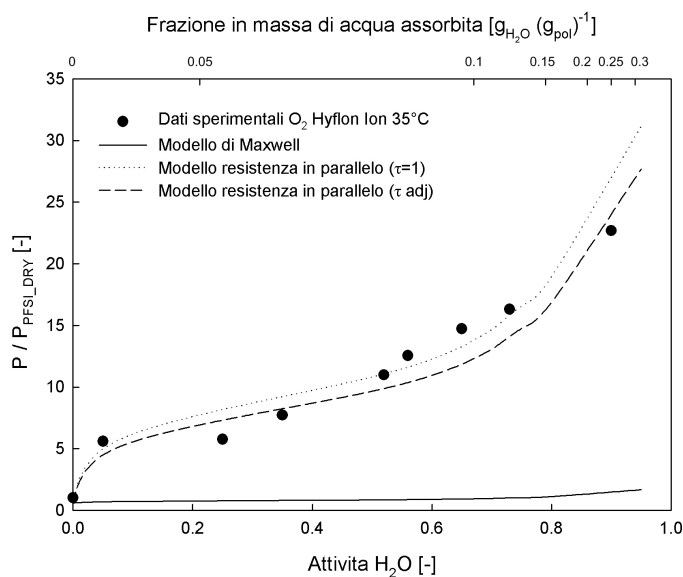


Figura 10.12: Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per O₂ in Hyflon[®] Ion a 35°C.

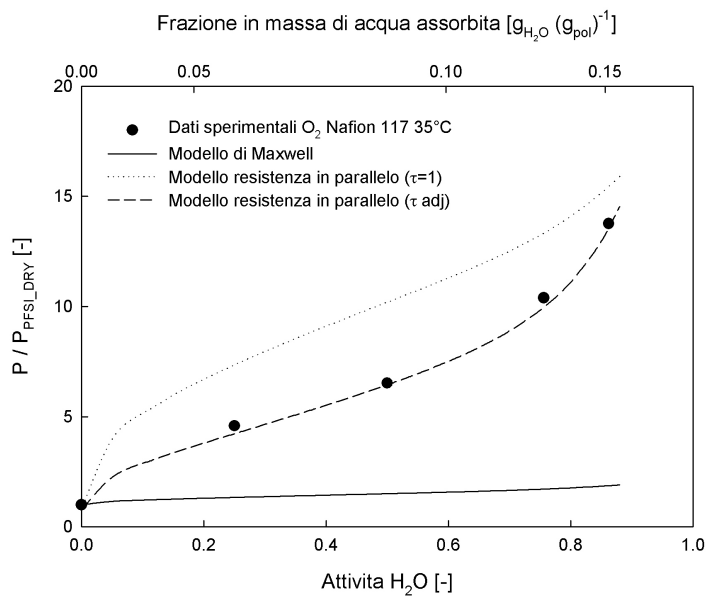


Figura 10.13: Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per O₂ in Nafion[®] 117 a 35°C.

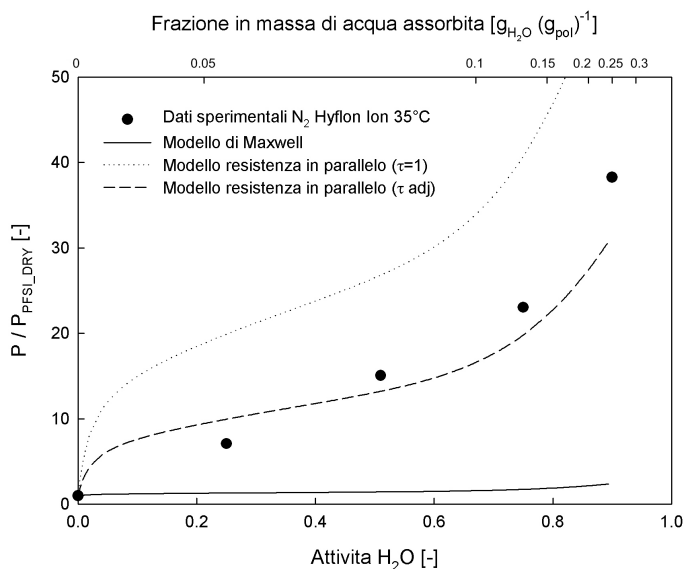


Figura 10.14: Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per N₂ in Hyflon[®] Ion a 35°C.

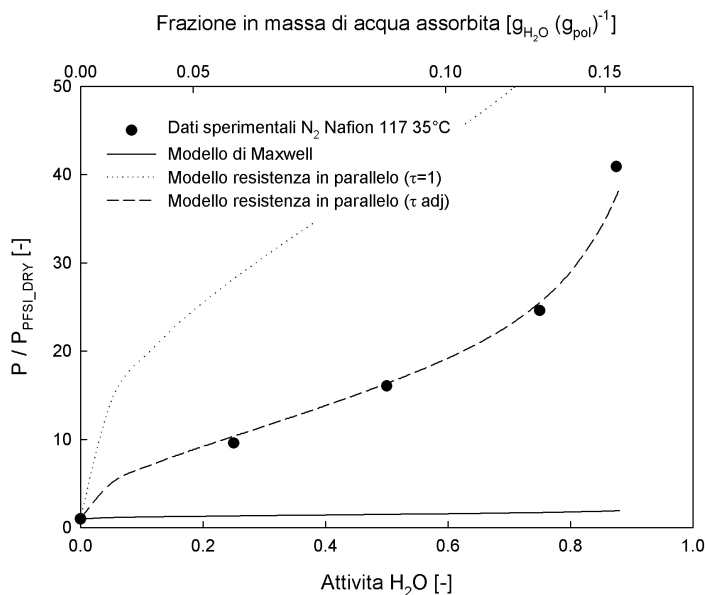


Figura 10.15: Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per N₂ in Nafion[®] 117 a 35°C.

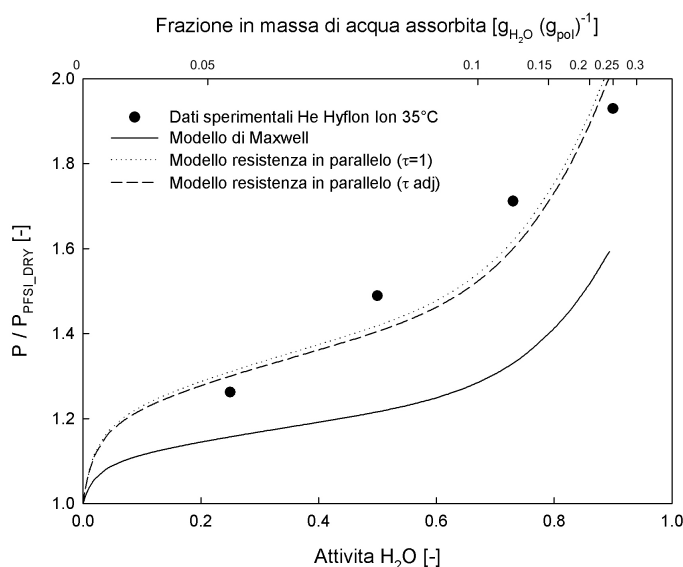


Figura 10.16: Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per He in Hyflon[®] Ion a 35°C.

Nelle figure si riportano anche i fitting ottimizzati considerando la tortuosità come funzione decrescente della concentrazione di acqua all'interno della matrice: in questa situazione infatti è logico attendersi la presenza di canali di più ampie dimensioni che ostacolano meno il trasporto della fase gassosa. Questa analisi porta, in modo evidente, ad associare la struttura cocontinua come quella che approssima in modo più soddisfacente i risultati sperimentali.

Infine in Fig. 10.18 si riporta l'andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra per il Nafion[®]117 in confronto con i dati di letteratura [26] (Chiou and Paul 1998) per H₂ a 25°C. Anche in questo caso è possibile vedere come per elevate attività di acqua il modello che prevede la presenza di canali paralleli risulti molto vicino ai dati sperimentali mentre il modello di Maxwell sottostima, in modo vistoso, i dati sperimentali.

In Fig. 10.20 sono riportati i valori della tortuosità apparente in funzione dell'attività dell'H₂O usati per ottenere il best fit dei dati sperimentali: nel caso delle membrane aventi minore lunghezza delle catene laterali (Hyflon[®] Ion) si è ottenuto un valore pressoché costante di tale parametro nei confronti della

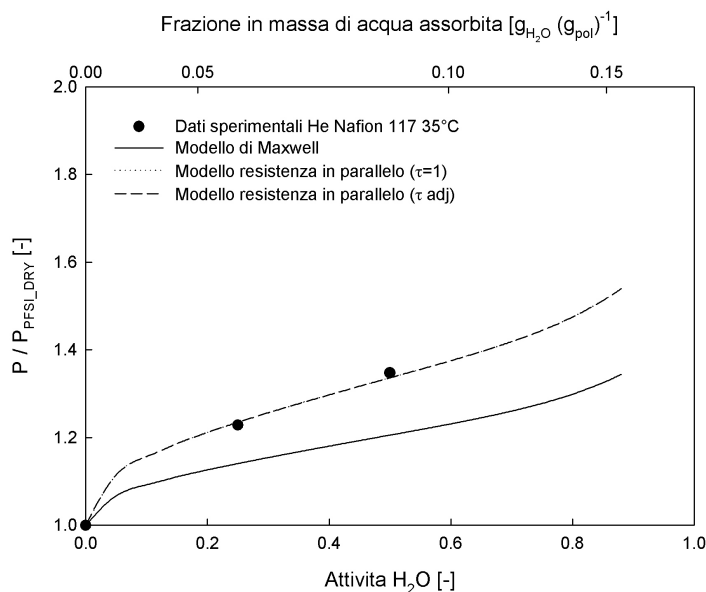


Figura 10.17: Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati collezionati per He in Nafion[®] 117 a 35°C.

concentrazione di acqua per tutti i gas presi in considerazione, mentre nel caso del polimero avente lunghe catene laterali (Nafion[®]117) la dipendenza è decisamente più marcata almeno nel caso dell'O₂ e N₂. Nel caso dell'He la tortuosità apparente sembra costante anche nel caso del Nafion[®]117; va considerato tuttavia che per questo penetrante si dispone di meno dati sperimentali.

Infine attraverso la modellazione effettuata è stato, anche, possibile determinare la selettività teorica rispetto ai gas di interesse analizzati nel presente lavoro. In riferimento alla Fig. 10.19 è possibile vedere gli andamenti per le due membrane in relazione anche ai valori che si ottengono in acqua liquida pura. I risultati ottenuti mostrano come per il sistema O₂-N₂ la selettività rimanga pressoché costante mentre cali bruscamente aumentando il quantitativo di acqua per entrambe le membrane. Queste considerazioni possono risultare di interesse per l'ambito della separazione di gas qualora si utilizzino queste tipologie di membrane in presenza di sistemi idratati.

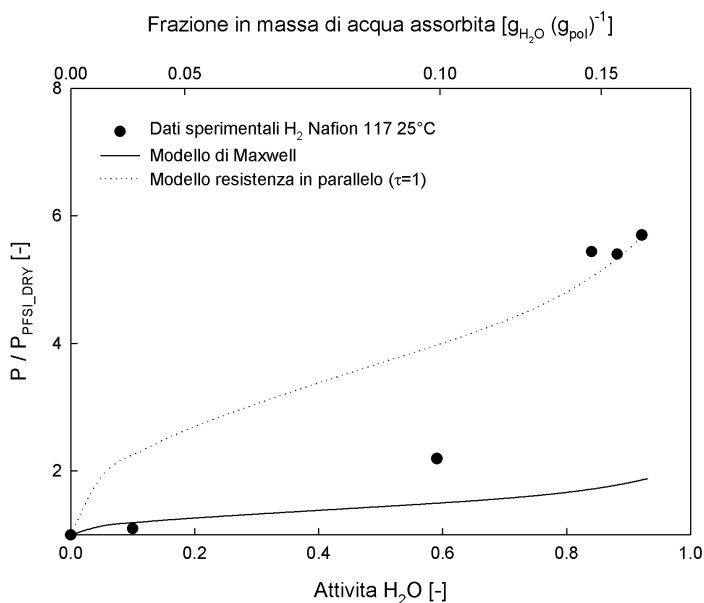


Figura 10.18: Andamento della permeabilità in condizioni di umidità controllata rispetto al valore per la membrana PFSI anidra. Confronto con il modello di Maxwell (Eq. 10.10) e con canali paralleli (Eq. 10.11). Dati di letteratura (Chiou and Paul, 1998) per H₂ in Nafion[®]117 a 25°C.

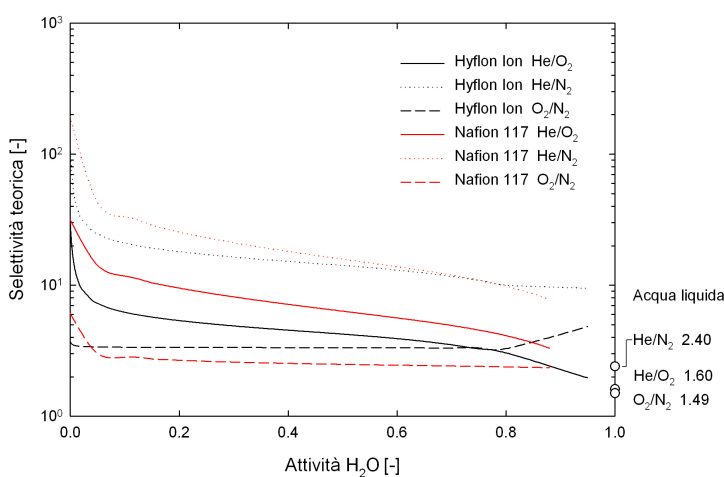


Figura 10.19: Selettività teoriche ai gas utilizzati in questo lavoro per l'Hyflon[®] Ion (linee nere) e il Nafion[®] 117 (linee rosse) alla temperatura di 35°C in condizioni di umidità della matrice polimerica.

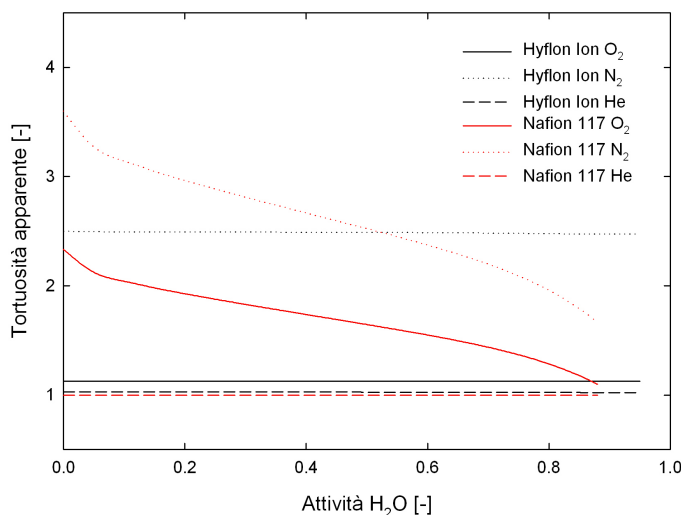


Figura 10.20: Tortuosità apparente per l'Hyflon[®]Ion (linee nere) e Nafion[®]117 (linee rosse).

10.3 Conclusioni

In questo capitolo sono state caratterizzate le proprietà di trasporto, permeabilità e coefficiente di diffusione, in membrane di Hyflon[®]Ion e di Nafion[®]117. I dati, per i gas puri, hanno rivelato una buona riproducibilità e l'andamento con la temperatura ha mostrato un ottimo accordo con una correlazione tipo Arrhenius- van't Hoff. La permeabilità, così come il coefficiente di diffusione, segue l'ordine $P_{He} > P_{O_2} > P_{N_2}$: le energie di attivazione per quanto riguarda la permeazione e il coefficiente di diffusione sono simili per le due membrane testate e in buon accordo con i dati presenti in letteratura per il Nafion[®]117. Attraverso un'analisi di dati presenti in letteratura è stato possibile anche valutare l'andamento della permeabilità ai gas puri in relazione al peso equivalente: in particolare sono state ricavate delle correlazioni esponenziali che legano la permeabilità dei gas (O_2 , N_2 , He e H_2) all'inverso del peso equivalente ritrovando il valore di permeabilità ai gas per il PTFE puro. Questo tipo di andamento è coerente con il considerare i gruppi sulfonici, in forma di cluster, come particelle impermeabili al passaggio dei gas.

E' stata inoltre caratterizzata la permeabilità al vapore d'acqua alla temperatura di 65°C, in un impianto appositamente sviluppato nei laboratori del DICMA, che ha rivelato un incremento notevole, come aspettato, con l'aumento dell'attività: da $2 \times e^2$ a $1.3 \times e^4$ Barrer. I dati sperimentali di questa ultima analisi, sia come condizioni di stazionario che di transitorio, sono stati

accuratamente descritti attraverso la soluzione numerica del problema del trasporto considerando sia la variazione del valore del coefficiente di diffusione con la concentrazione sia la presenza contemporanea di una reazione di immobilizzazione dell'acqua da parte dei siti idrofili presenti nelle catene laterali del polimero. I dati ottenuti per il coefficiente di diffusione sono in buon accordo con quelli ricavati in lavori precedenti.

Quando, d'altra parte, vengono alimentati gas ad umidità controllata si è notato come la permeabilità aumenti in modo notevole con l'attività di acqua nella corrente in ingresso. In questo caso infatti, a differenza della permeazione di gas anidri, i cluster, contenenti frazioni significative di acqua, divengono più permeabili della matrice stessa. Questo incremento è risultato molto marcato per quanto riguarda l'O₂ e l'N₂ (rispettivamente 22 e 38 volte rispetto alla permeabilità nella matrice anidra per Hyflon[®]Ion e 14 e 40 nel caso del Nafion[®]117) e decisamente meno per quanto riguarda l'He (1.9 e 1.4 rispettivamente per Hyflon[®]Ion e Nafion[®]117). I dati ricavati nel caso della membrana della Du Pont hanno mostrato un buon accordo con i dati di letteratura già presenti dimostrando la validità dell'impianto per la permeazione di gas umidi sviluppato in questo lavoro. I dati sono stati analizzati considerando le membrane come mezzi eterogenei composti da due fasi distinte (idrofoba e idrofila) e applicando i modelli presenti in letteratura. In particolare, considerando le strutture delle membrane ionomeriche proposte da Gebel e quindi cluster di acqua dispersi nella matrice fluorurata per basse concentrazioni di acqua all'interno del polimero, è stato preso in esame il modello di Maxwell. Tale modello, considerando per la permeabilità del gas nella fase fluorurata quella ricavata nel presente lavoro e per quella acquosa quella teorica dei gas in acqua liquida pura, sottostima, abbondantemente, le permeabilità sperimentali ricavate.

Il comportamento sperimentale è, invece, giustamente modellato considerando un mezzo cocontinuo con la presenza di canali di acqua interconnessi anche per bassi quantitativi di solvente nella matrice. Allo scopo di tenere in considerazione le modifiche strutturali causate dall'assorbimento di acqua si è utilizzato un fattore apparente di tortuosità, variabile a seconda del penetrante gassoso e della matrice polimerica usata, decrescente con l'aumentare della concentrazione di acqua nel polimero. Dall'evidenza sperimentale la dipendenza di questo fattore è più significativa nelle membrane dotate di catene laterali più lunghe (Nafion[®]117)

Tramite quest'ultimo modello è stato possibile, infine, prevedere la selettività teorica ai gas di interesse nelle membrane considerate nel presente lavoro. Data la significativa dipendenza della permeabilità dall'umidità relativa, qualora si vogliano utilizzare tali membrane per la separazione di gas, la presenza di acqua, anche in piccoli quantitativi, nella miscela di ingresso deve essere

attentamente tenuta in considerazione per ottenere la selettività desiderata.

Capitolo 11

Conclusioni

Due membrane utilizzabili come elettroliti nelle PEMFC aventi simile natura chimica ma differenti proprietà fisico-chimiche (legate alla lunghezza delle catene laterali polimeriche) di nomi commerciali Hyflon[®]Ion, prodotta dalla Solvay Solexis S.p.A. e il Nafion[®]117, prodotta dalla Du Pont, sono state caratterizzate in termini di solubilità, coefficiente di diffusione e permeabilità.

L'analisi dell'assorbimento ha riguardato il solo Hyflon[®]Ion ed ha confermato la presenza di interazioni forti tra i gruppi idrofili ($-\text{SO}_3\text{H}$ presenti come gruppi terminali delle catene laterali del polimero) e l'acqua; tali interazioni portano ad avere isteresi nei cicli di assorbimento-desorbimento tanto più marcate quanto più alte sono le temperature di pretrattamento sotto vuoto della membrana. Analisi termogravimetriche e cicli di assorbimento effettuati dopo trattamenti a temperature fino a 160°C hanno dimostrato sia l'ottima stabilità termica di questa membrana sia hanno portato alla quantificazione dell'acqua che risulta permanentemente legata ai gruppi sulfonici. Il quantitativo di solvente immobilizzato dai gruppi idrofili è una forte funzione della temperatura e risulta pari a circa 1 molecola di acqua per gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$ alla temperatura di 35°C per tendere a zero per temperature superiori ai 120°C . Sono state caratterizzate inoltre, nelle prove di assorbimento in un apparato manometrico, membrane in forma acida e neutralizzata (avente gruppi sulfonici non convertiti) al fine di ottenere le grandezze necessarie per la comprensione e la modellazione dei fenomeni di permeazione. In questo ambito membrane di Hyflon[®]Ion e di Nafion[®]117 sono state caratterizzate al passaggio di gas puri (O_2 , N_2 ed He), al vapore di acqua ed a gas ad umidità controllata. Il Nafion[®]117, data l'abbondanza di dati in letteratura per tale polimero, è stato caratterizzato anche al fine di valutare la correttezza dei metodi sperimentali utilizzati: infatti gli apparati utilizzati sia per la permeazione di vapore di acqua che di gas in umidità controllata sono delle nuove tecniche, del dipartimento del DICMA, messe a punto durante questo

lavoro di ricerca.

Le permeabilità ai gas puri sono stati collezionati a 35, 50 e 65°C ed hanno permesso di valutare, per la maggior parte dei casi, anche la solubilità e il coefficiente di diffusione. La permeabilità, così come la solubilità e il coefficiente di diffusione, segue l'ordine $P_{He} > P_{O_2} > P_{N_2}$.

Visto l'ottimo accordo dei dati di permeabilità, e diffusività, con una correlazione tipo Arrhenius- van't Hoff sono state ricavate le rispettive energie di attivazione che sono risultate simili per le due membrane testate e in buon accordo con i dati presenti in letteratura per il Nafion®117. Attraverso un'analisi di dati presenti in letteratura, unitamente a quelli ricavati in questo lavoro, è stato, anche, possibile tracciare una correlazione tra la permeabilità ai gas anidri e l'inverso del peso equivalente ritrovando il valore di permeabilità ai gas per il PTFE puro: questo andamento permette di validare l'assunzione di un modello che preveda, nelle membrane completamente anidre, la presenza di cluster di gruppi sulfonici che si comportano alla stregua di particelle impermeabili al passaggio dei gas.

E' stata inoltre caratterizzata la permeabilità al vapore d'acqua alla temperatura di 65°C rivelando un incremento notevole con l'aumento dell'attività. I dati sperimentali, di questa ultima analisi, sia come condizioni di stazionario che di transitorio, sono stati accuratamente modellati attraverso la soluzione numerica del problema del trasporto considerando sia la variazione del valore del coefficiente di diffusione con la concentrazione sia la presenza contemporanea di una reazione di immobilizzazione dell'acqua da parte dei siti idrofili presenti nelle catene laterali del polimero.

Infine la permeazione di gas ad umidità controllata ha mostrato come la permeabilità, soprattutto nel caso dell'ossigeno e dell'azoto, aumenti in modo considerevole con l'attività di acqua nella corrente in ingresso. In questo caso, a differenza della permeazione di gas anidri, i cluster, divengono zone che offrono una resistenza al passaggio del gas molto inferiore rispetto alla matrice fluorurata: questi domini, infatti, crescendo di dimensione e divenendo interconnessi da corti canali di acqua possono essere considerate dei cammini preferenziali per il gas. Seguendo questa linea di pensiero e rappresentando, quindi, il sistema come un mezzo cocontinuo di canali di acqua immersi nella matrice polimerica idrofoba è stato possibile rappresentare i dati sperimentali semplicemente considerando le resistenze, in parallelo, che le due fasi offrono al passaggio del gas. Per ottimizzare il fitting dei dati sperimentali è stata considerata anche la presenza di un fattore apparente di tortuosità che decresce, linearmente, con la concentrazione di acqua nel polimero. Infatti aumentando la frazione volumetrica di acqua all'interno della membrana i canali debbono divenire di dimensioni maggiori e più lineari ed offrire quindi una resistenza inferiore.

Quest'ultimo risultato fornisce degli interessanti spunti di riflessione sulla morfologia delle membrane ionomeriche prese in considerazione; la struttura del Nafion[®]117 infatti, benché studiata in numerosi lavori sia con tecniche sperimentali che di modellazione molecolare nel corso di diversi decenni, rappresenta ancora un argomento di discussione scientifica.

Bibliografia

- [1] EG&G Technical Services. *Fuell Cell Handbook*. 2002.
- [2] Marc Doyle, Mark E. Lewittes, Mark G. Roelofs, Stephen A. Perusich, and Robert E. Lowrey. Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and nonaqueous solvent properties. *Journal of Membrane Science*, 184(2):257 – 273, 2001.
- [3] C. Tsonos, L. Apekis, and P. Pissis. Water sorption and dielectric relaxation spectroscopy studies in hydrated nafion® (-so3k) membranes. *Journal of Materials Science*, 35(23):5957–5965, 2000.
- [4] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Jonathan J. Martin, Haijiang Wang, Jiujun Zhang, Jun Shen, Shaohong Wu, and Walter Merida. A review of pem fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184(1):104 – 119, 2008.
- [5] Grubb Jr. and Willard T. Fuel cell. (2913511), 1959.
- [6] E. J. Cairns, D. L. Douglas, and L. W. Niedrach. *AIChE Journal*, 7:551, 1961.
- [7] D.J. Connolly and W.F. Gresham. (US Patent 3,282,875 DuPont Co.), 1966.
- [8] A. Eisenberg. Clustering of ions in organic polymers. a theoretical approach. *Macromolecules*, 3(2):147–154, 1970.
- [9] A. Eisenberg. *152nd Meeting of the Electrochemical Society*, 1977.
- [10] H. L. Yeager and A. Steck. *Journal of the Electrochemical Society*, 128: 1880, 1981.
- [11] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, and U. Stimming. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes; a random network model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(50):10807–10820, 1997.

Bibliografia

- [12] Gerard Gebel and Jacques Lambard. Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes. *Macromolecules*, 30(25): 7914–7920, 1997.
- [13] G. Gebel. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 41(15):5829 – 5838, 2000.
- [14] N. Rajalakshmi and K.S. Dhathathreyan. Catalyst layer in pemfc electrodes—fabrication, characterisation and analysis. *Chemical Engineering Journal*, 129(1-3):31 – 40, 2007.
- [15] A. Boudghene Stambouli and E. Traversa. Solid oxide fuel cells (sofcs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(5):433 – 455, 2002.
- [16] Andrew L. Dicks. Molten carbonate fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(5):379 – 383, 2004.
- [17] Vincenzo Arcella, Claudio Troglia, and Alessandro Ghielmi. Hyflon ion membranes for fuel cells. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(20):7646–7651, 2005.
- [18] T.D. Gierke and W.Y. Hsu. Ion-transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science*, 13:307 – 326, 1983.
- [19] J. Crank. *The mathematics of diffusion 2ed. Oxford*. 1975.
- [20] M.G. De Angelis, S. Lodge, M. Giacinti Baschetti, G.C. Sarti, F. Doghieri, A. Sanguineti, and P. Fossati. Water sorption and diffusion in a short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomer membrane for pemfcs: effect of temperature and pre-treatment. *Desalination*, 193:398–404, 2006.
- [21] M.C. Ferrari. Risultati non pubblicati.
- [22] Charles M. Hansen. Water transport and condensation in fluoropolymer films. *Progress in Organic Coatings*, 42(3-4):167 – 178, 2001.
- [23] J. V. Dobson and M. J. Taylor. The permeability of gases through ptfe and other membranes at 25°c. *Electrochimica Acta*, 31(2):231–233, 1986.
- [24] E. O. Timmermann, J. Chirife, and H. A. Iglesias. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: Bet or gab parameters?. *Journal of Food Engineering*, 48(1):19 – 31, 2001.

-
- [25] D.Pizzi, M.G. De Angelis, F. Doghieri, M.Giacinti Baschetti, and G.C. Sarti. *Chemical Engineering Transactions*, 6:515 – 520, 2001.
- [26] J. S. Chiou and D.R. Paul. Gas permeation in a dry nafion membrane. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27:2161–2164, 1988.
- [27] T. Sakai, H. Takenaka, and E. Torikai. Gas diffusion in the dried and hydrated nafions. *Journal of the Electrochemical Society*, 133:88–92, 1986.
- [28] T. Sakai, H. Takenako, N. Wakabayashi, Y. Kawami, and E. Torikai. Gas permeation properties of solid polymer electrolyte (spe) membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 132:1328–1332, 1985.
- [29] C.W. James Jr., A. Roy, J.E. McGrath, and E. Marand. Determination of the effect of temperature and humidity on the o₂ sorption in sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes. *Journal of Membrane Science*, 309:141–145, 2008.
- [30] Y.T. Lee, K Iwamoto, and M. Seno. Gas permeabilities of perfluorocarboxylate membranes in various ionic forms. *Journal of Membrane Science*, 49:85–93, 1990.
- [31] H.F.M. Mohamed, K. Ito, Y. Kobayashi, N. Takimoto, Y. Takeoka, and A. Ohira. Free volume and permeabilities of o₂ and h₂ in nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Polymer*, 49:3091–3097, 2008.
- [32] R.A. Pasternak, M.V. Christensen, and J. Heller. Diffusion and permeation of oxygen, nitrogen, carbon dioxide and nitrogen dioxide through poly tetrafluoroethylene. *Macromolecules*, 3:366–371, 1970.
- [33] M. Fujimura, T. Hashimoto, and H. Kawai. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. origin of two scattering maxima. *Macromolecules*, 14:1309–1315, 1981.
- [34] T.D. Gierke, G.E. Munn, and F.C. Wilson. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide and small-angle x- ray studies. *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition*, 19: 1687–1704, 1981.
- [35] H. S. Sodaye, P. K. Pujari, A. Goswami, and S. B. Manohar. Probing the microstructure of nafion-117 using positron annihilation spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35:771–776, 1997.

Bibliografia

- [36] H. S. Sodaye, P. K. Pujari, A. Goswami, and S. B. Manohar. Measurement of free-volume hole size distribution in nafion-117 using positron annihilation spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36:983–989, 1998.
- [37] John Pellegrino and Yong Soo Kang. Co₂/ch₄ transport in polyperfluoro-sulfonate ionomers: Effects of polar solvents on permeation and solubility. *Journal of Membrane Science*, 99(2):163 – 174, 1995.
- [38] Oxford University Press: London. *Treatise on Electricity and Magnetism*, volume 1. 1873.
- [39] R. H. Perry. *Perrys chemical engineers' handbook- 7. ed.* 1997.
- [40] Landolt-Börnstein. *Landolt-Börnstein Diffusion of Gas/Vapor in Liquid*, Chapter 5.1.3. 2007.

Conclusioni

Scopo del lavoro di ricerca è stato indagare sulle proprietà di trasporto in due differenti sistemi:

- idrogeno in palladio, e in leghe palladio argento, per applicazioni di purificazione a selettività infinita di tale gas;
- gas, vapori di acqua e gas ad umidità controllata in membrane ionomeriche utilizzabili come elettroliti in celle a combustibile a scambio protonico.

Per quanto riguarda la parte dell'attività di ricerca svolta nei sistemi Pd e Pd-Ag il lavoro, nel corso dei tre anni di dottorato, è stato strutturato in tre distinti filoni di ricerca: *i* sintesi di membrane in palladio e palladio argento tramite tecnica electroless deposition, *ii* assorbimento di idrogeno su film di lega degli stessi metalli ed infine *iii* permeazione in condizioni prossime a quelle di reale utilizzo in moduli di separazione a membrana a valle dello steam reforming. Le conclusioni che saranno tratte in questa sede rappresentano una sintesi di quelle fornite al termine della prima parte (§ capitolo 6).

In primo luogo è stata sperimentata con successo la produzione dei coating selettivi attraverso la tecnica electroless deposition; sono stati messe a punto le composizioni dei bagni di deposizione e di plating; inoltre sono state sviluppate due differenti tipologie di apparati sperimentali: il metodo batch e quello flusso. La tecnica ELD ha portato alla produzione di 6 membrane, di cui è stata effettuata una caratterizzazione in termini di permeabilità, e di 6 membrane aggiuntive che sono attualmente in studio per valutarne più approfonditamente la microstruttura. Le membrane caratterizzate hanno rivelato buone caratteristiche di permeabilità ed in particolare quella denominata BO-CER-05, costituita da solo palladio ed ottenuta tramite metodo batch, ha presentato una selettività infinita nei confronti dell'idrogeno.

Per quanto riguarda l'assorbimento sono stati testati due film contenenti palladio e argento ad elevate temperature (200 ÷ 400°C) tramite un metodo gravimetrico. I dati in questa finestra di temperatura non sono riportati

Conclusioni

in letteratura e sono di importanza in quanto analizzano la solubilità di idrogeno, tramite un metodo diretto, nelle leghe effettivamente interessate dalla permeazione. Entrambi i film testati, infatti, sono stati prodotti, su supporti ceramici, tramite tecnica ELD. I dati ricavati per film con strati con composizione omogenea (Film 1) sono in linea con le estrapolazioni che possono essere fatte dai dati in letteratura. I valori di entalpia ed entropia standard calcolati in questo lavoro sono in ottimo accordo con quelli di altri autori trovati a temperature notevolmente inferiori e con tecniche indirette. I dati ottenuti potranno essere utili per delle modellazioni approfondite della permeazione di idrogeno su film metallici.

Nell'impianto di permeazione sono state testate sei membrane (ed in aggiunta la BO-CER-03 per solo alcuni punti in temperatura). La membrane NGK-CER-01 e BO-CER-05, prodotta in questo lavoro, hanno dimostrato selettività infinita. Per quanto riguarda la NGK-CER-01 questa ha fornito oltre che dei valori di permeanza tra i più alti presenti in letteratura anche dei tempi di vita utile estremamente lunghi (superiori alle 3000 ore): queste caratteristiche l'hanno portata ad essere scelta per l'utilizzo in un modulo pilota di separazione, alla progettazione del quale si è anche, in parte, collaborato. Inoltre è stata studiata la fluidodinamica del sistema ed in particolare si è approfonditamente analizzato il fenomeno della polarizzazione per concentrazione; fenomeno, generalmente, trascurato nelle separazioni a membrana. I dati sperimentali in un ampio spettro di composizioni in alimentazione, temperature, portate in ingresso, e composti inerti in miscela hanno permesso uno studio sistemico di questo fenomeno non ancora presente in letteratura. Infine è stato proposto un metodo rigoroso per la stima del peso relativo di resistenze con differenti forze motrici quali quelle presenti all'interno dei reattori di purificazione dell'idrogeno.

Per quanto concerne, invece, le proprietà di trasporto di membrane ionomeriche si rimanda, anche in questo caso, ai risultati presentati alla fine della seconda parte (§ capitolo 11). Due membrane utilizzabili come elettroliti nelle PEMFC aventi simile natura chimica ma differenti proprietà fisico-chimiche, di nomi commerciali Hyflon[®]Ion, prodotta dalla Solvay Solexis S.p.A. e il Nafion[®]117, prodotta dalla Du Pont, sono state caratterizzate in termini di solubilità, coefficiente di diffusione e permeabilità.

L'analisi dell'assorbimento ha riguardato il solo Hyflon[®]Ion ed ha confermato la presenza di interazioni forti tra i gruppi idrofili (-SO₃H presenti nelle catene laterali del polimero) e l'acqua. Analisi termogravimetriche e cicli di assorbimento effettuati dopo trattamenti a temperature fino a 160°C hanno dimostrato da un lato l'ottima stabilità termica di questa membrana e dall'altro hanno quantificato la presenza di acqua permanentemente legata ai gruppi sulfonici.

Sono state caratterizzate inoltre, nelle prove di assorbimento in un apparato manometrico, membrane in forma acida e neutralizzata (avente gruppi sulfonici non convertiti) al fine di ottenere le grandezze necessarie per la comprensione e la modellazione dei fenomeni di permeazione. In questo ambito le due membrane sono state caratterizzate al passaggio di gas puri (O_2 , N_2 ed He), al vapore di acqua e a gas ad umidità controllata. Quest'ultimo aspetto rappresenta sicuramente quello più significativo dal punto di vista ingegneristico, in quanto le membrane ionomeriche vengono utilizzate nelle FC alimentando i reagenti in presenza di vapore di acqua che ne massimizza i rendimenti energetici. I dati, per i gas puri, hanno rivelato una buona riproducibilità e l'andamento con la temperatura ha mostrato un ottimo accordo con una correlazione tipo Arrhenius- van't Hoff. La permeabilità, così come il coefficiente di diffusione, segue l'ordine $P_{He} > P_{O_2} > P_{N_2}$: le energie di attivazione per quanto riguarda la permeazione e il coefficiente di diffusione sono simili per le due membrane testate e in buon accordo con i dati presenti in letteratura per il Nafion[®]117. Attraverso un'analisi di dati presenti in letteratura è stato, anche, possibile tracciare una correlazione tra la permeabilità ai gas anidri e l'inverso del peso equivalente ritrovando il valore di permeabilità ai gas per il PTFE puro. Questo tipo di andamento è coerente con il considerare, nelle membrane completamente anidre, i gruppi sulfonici, presenti in forma di cluster, come particelle impermeabili al passaggio dei gas.

E' stata inoltre caratterizzata la permeabilità al vapore d'acqua alla temperatura di 65°C, in un impianto appositamente sviluppato nei laboratori del DICMA, che ha rivelato un incremento notevole con l'aumento dell'attività dell'acqua. I dati sperimentali, di questa ultima analisi, sia come condizioni di stazionario che di transitorio, sono stati accuratamente descritti attraverso la soluzione numerica del problema del trasporto considerando sia la variazione del valore del coefficiente di diffusione con la concentrazione sia la presenza contemporanea di una reazione di immobilizzazione dell'acqua da parte dei siti idrofili presenti nelle catene laterali del polimero.

Infine la permeazione di gas ad umidità controllata ha mostrato come la permeabilità aumenti in modo considerevole con l'attività di acqua nella corrente in ingresso. In questo caso infatti, a differenza della permeazione di gas anidri, i cluster, contenenti frazioni significative di acqua, divengono più permeabili della matrice stessa. I dati ricavati nel caso della membrana della Du Pont, per l'ossigeno unica possibile comparazione con i dati presenti in letteratura, hanno mostrato un buon accordo con i dati pubblicati da altri autori dimostrando la validità dell'impianto per la permeazione di gas umidi sviluppato in questo lavoro. Il comportamento sperimentale dei dati ottenuti è stato modellato con successo considerando un mezzo cocontinuo con la presenza di canali di acqua interconnessi anche per bassi quantitativi

Conclusioni

di solvente nella matrice. Risultato di rilevanza per lo studio della morfologia delle membrane ionomeriche in presenza di acqua che è, a dispetto dei diversi decenni di studio, a tutt'oggi un argomento ancora aperto.

Lavori presentati

Articoli

- J. Catalano, M. Giacinti Baschetti, G. C. Sarti, Influence of the gas phase resistance on hydrogen flux through thin palladium-silver membranes, lavoro inviato al Journal of Membrane Science.
- J. Catalano, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis, G.C. Sarti, A. Sanguineti, P. Fossati, Gas and water vapor permeation in a short-side-chain PFSI membrane, Desalination, in press (2009).

Presentazioni orali

- J. Catalano, M. Giacinti Baschetti, G. C. Sarti Relevance of concentration polarization on hydrogen flux through a thin, highly selective Pd80-Ag20 ceramic supported membrane 2008 AIChE Annual Meeting, 16-21 November 2008 Philadelphia, (PA).

Lavori presentati ai congressi

- M. C. Ferrari, J. Catalano, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis, G. C. Sarti Water transport in a short side chain PFSI membrane: Differences between cast and extruded membranes subject to different thermal treatments. 232TH NATIONAL ACS MEETING, San Francisco, CA. September 10-14, 2006, (vol. 95).
- M. C. Ferrari, J. Catalano, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis, G. C. Sarti Water transport in a short side chain PFSI membrane: Differences between cast and extruded membranes subject to different thermal treatments. Euromembrane 2006, 24-28 Settembre 2006, Giardini Naxos (ME).
- M. C. Ferrari, J. Catalano, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis, G. C. Sarti. Water Transport in a Short Side Chain Pfsi Membrane: Differences between Cast and Extruded Membranes Subject to Different Thermal Treatments. 2006 AIChE Annual Meeting Proceedings 12-17 November 2006, San Francisco, CA

Lavori presentati

- G. Montante, M. Giacinti Baschetti, J. Catalano, D. Pizzi, A. Paglianti, G. C. Sarti. Experimental Study and Cfd Modelling of An Inorganic Membrane Module for H2 Purification 2007 AIChE Annual Meeting 7 November 2007 Salt Lake City, (UT).
- J. Catalano, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis, G. C. Sarti, A. Sanguineti, P. Fossati Gas and water vapor permeation in a short-side-chain PFSI membrane Permea 2007, 2-6 Settembre 2007, Siofok (Hungary)
- J. Catalano, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis, G. C. Sarti, A. Sanguineti, P. Fossati Gas and water vapor permeation in a short-side-chain PFSI membrane Permea 2007, 2-6 Settembre 2007, Siofok (Hungary)
- M. Giacinti baschetti, J. Catalano, G. C. Sarti Caratterizzazione sperimentale di membrane Palladio-Argento per la purificazione di idrogeno: influenza della resistenza in fase gas GRICU 2008, Le Castella (KR), 14-18 Settembre 2008.
- J. Catalano, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis, G. C. Sarti, A. Sanguineti, P. Fossati Permeazione di gas e vapore d'acqua in membrane ionomeriche perfluorosolfonate per celle a combustibile GRICU 2008, Le Castella (KR), 14-18 Settembre 2008.