



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Stato dell'arte sui processi di rimozione della CO<sub>2</sub> mediante tecnologie a membrane

*V. Calabrò, A. Iulianelli, S. Liguori,  
A. Basile, A. Gugliuzza, A. Saraceno*

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Dipartimento di MODELLISTICA  
PER L'INGEGNERIA



Report RdS/2011/139

STATO DELL'ARTE SUI PROCESSI DI RIMOZIONE DELLA CO<sub>2</sub> MEDIANTE TECNOLOGIE A  
MEMBRANE

V. Calabrò, A. Iulianelli, S. Liguori, A. Basile, A. Gugliuzza, A. Saraceno (Dipartimento di  
Modellistica per l'Ingegneria, Università della Calabria)

Aprile 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

## INTRODUZIONE

Attualmente, la tecnologia a membrana per la separazione della CO<sub>2</sub> pone in primo piano l'uso delle membrane polimeriche, principalmente adoperate per la purificazione da CO<sub>2</sub> di correnti gassose provenienti dalla gasificazione del carbone, biogas o da processi di steam reforming. Inoltre, le membrane polimeriche sono disponibili in commercio; tuttavia, la cattura di CO<sub>2</sub> mediante membrane polimeriche in processi su larga scala presenta ancora inadeguate prestazioni a causa della perdita di stabilità delle medesime ad alta temperatura. Ulteriormente, il principale svantaggio connesso alla rimozione di anidride carbonica usando membrane commerciali risulta nell'alto dispendio energetico rispetto ai sistemi di adsorbimento chimico tradizionali.

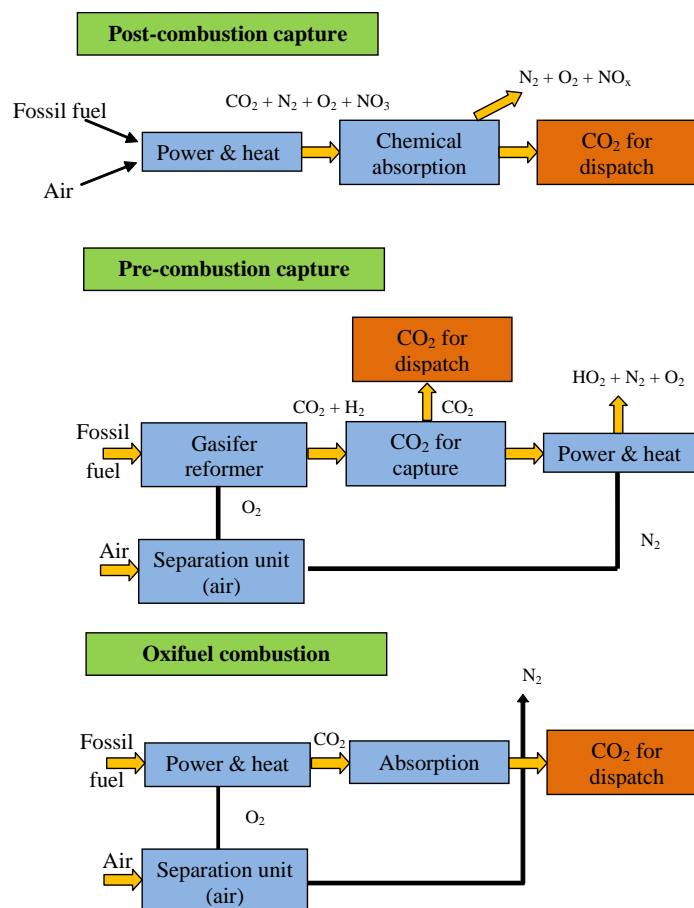
Convenzionalmente, per cattura della CO<sub>2</sub> si intende il processo per la rimozione di CO<sub>2</sub> prodotta, ad esempio, da combustione di idrocarburi (carbone, petrolio e gas) o presenti nel biogas. Si tratta di una tecnologia già esistente a livello industriale, ampiamente utilizzata su scala minore nella produzione di fertilizzanti, nell'industria alimentare e nel settore petrolifero e del gas (Gielen et al., 2008)

Ad oggi, i principali metodi per la cattura della CO<sub>2</sub> sono tre (Figura 1) (Chiesa et al., 2005; Figuero et al., 2008; Gibbins et al., 2008; Haszeldine, 2007; Meisen et al., 1997; Pennline et al., 2008; Yang et al., 2008), così come schematizzato nel seguito:

- **“Oxy-fuel combustion capture”**, nel quale il combustibile è bruciato in presenza di ossigeno altamente puro (circa il 98%) al fine di garantire che i prodotti della combustione (fumi) contengano, principalmente, CO<sub>2</sub>, acqua ed altri gas in tracce. In questo modo, il recupero di CO<sub>2</sub> mediante condensazione da una corrente di spurgo ricca in CO<sub>2</sub> ed acqua e con un basso contenuto di azoto è più facile rispetto ad una corrente contenente fumi prodotti da una combustione convenzionale.
- **“Pre-combustion capture”**, comporta la rimozione della CO<sub>2</sub> prima della combustione. Il processo di cattura è costituito da tre stadi:

- il combustibile (generalmente metano o carbone gassificato) viene convertito in idrogeno e monossido di carbonio per formare un gas di sintesi;
- il CO viene convertito in CO<sub>2</sub> mediante reazione di water gas shift;
- La CO<sub>2</sub> è separata dall'idrogeno, che potrebbe essere bruciato senza inquinare. La CO<sub>2</sub> può essere compressa in liquido e trasportata in un sito di stoccaggio.

• **“Post-combustion capture”**, utile per separare la CO<sub>2</sub> dai gas esausti generati dalla combustione di combustibili fossili. Tali gas, contenenti una miscela di CO<sub>2</sub>, azoto e alcuni composti ossigenati (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) vengono pre-trattati per rimuovere il particolato e gli ossidi di azoto e di zolfo.



**Figura 1.** Tre differenti metodi tradizionali per la cattura della CO<sub>2</sub>.

Inoltre, altre tecniche di separazione per la cattura della CO<sub>2</sub>, quale pressure swing adsorption (PSA), assorbimento amminico e la separazione criogenica, sono state industrialmente usate in applicazioni chimiche e petrolchimiche (Drioli et al., 2001; Simmonds et al., 2003).

La tecnologia dei separatori a membrana mostra un certo numero di vantaggi rispetto ad altre tecniche di separazione, tra cui un design semplice senza parti in movimento, manutenzione limitata, separazione in un unico step, alta affidabilità (Mazur et al., 1982) e possono essere facilmente adattate alla fine di una corrente di scarico di una centrale elettrica senza la necessità di integrazione complesse (Perry et al., 2006).

Inoltre, le membrane non necessitano di prodotti chimici o di rigenerazione di un assorbente/adsorbente.

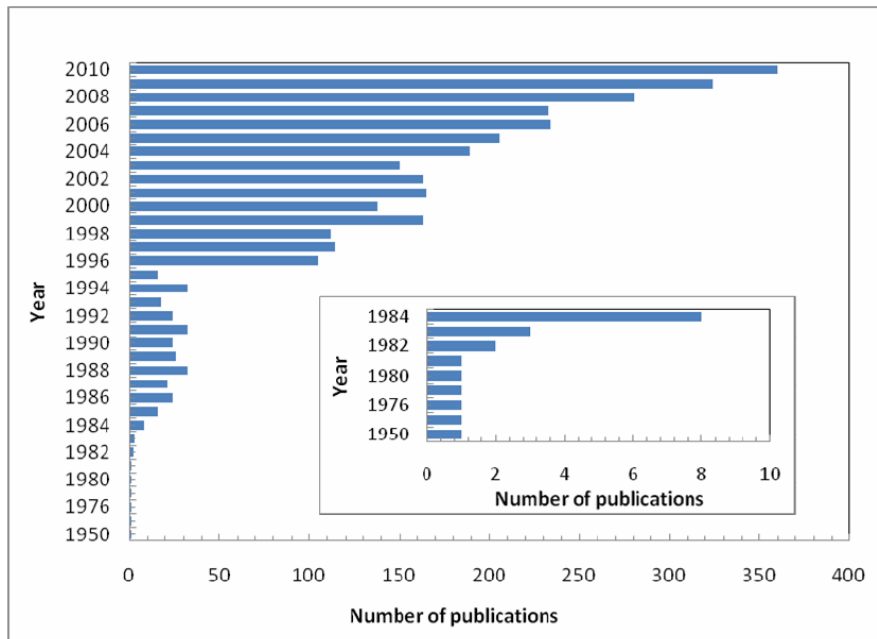
I benefici sopra menzionati relativi alle membrane, tra cui l'efficienza energetica e la facilità di applicazione, hanno permesso notevoli progressi commerciali per il loro uso in alcune applicazioni per la rimozione della CO<sub>2</sub>.

Tuttavia, l'applicazione della tecnologia a membrana su scala industriale è ancora limitata a causa del fatto che la maggior parte degli studi applicativi sulle membrane sono realizzati a scala laboratorio ed in condizioni "ideali" rispetto a quelle che si realizzano industrialmente.

Un altro motivo per il loro non pieno relativo sviluppo è dovuto al fatto che tecnologie mature quali il PSA e la distillazione criogenica sono metodi industrialmente consolidati e difficili, quindi, dall'esser soppiantati.

## **1. Tecnologia a membrana per la separazione della CO<sub>2</sub>**

Il crescente interesse per i processi a membrana utilizzati nel settore industriale, nell'ingegneria biomedica e nelle scienze spaziali si riflette nel consistente numero di pubblicazioni nella letteratura scientifica (Anon. 8); in particolare Figure 2 mostra il numero di pubblicazioni scientifiche realizzate nel campo della separazione dei gas.



**Figura 2** Numero di pubblicazioni per anno sulle applicazioni delle membrane nel campo della separazione di gas - Elsevier Scopus database.

In particolare, il concetto di separazione a membrana è stato originariamente proposto da Graham nel 1866 per la separazione di una soluzione nei suoi componenti (Graham, 1866). Inizialmente, la principale applicazione per separazioni a membrana è stata l'osmosi inversa (Jawad, 1989; Podall, 1971). Successivamente, dal 1980 al 1990 sostanziali innovazioni sono state realizzate nei confronti dei materiali per la costruzione di nuove membrane. Si è così avuto un miglioramento dell'efficienza nella separazione e della durata della membrana, rendendo la separazione di gas mediante membrane una tecnica commercialmente competitiva rispetto alle tecnologie di separazione esistenti (Coady et al, 1982;. Mazur et al, 1982;. Paul et al, 1994).

Le membrane per la separazione dei gas possono essere classificate riassuntivamente come segue:

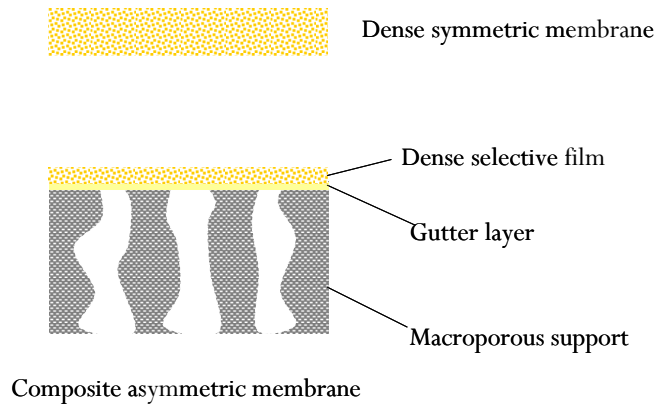
- 1) polimeriche (organiche);
- 2) inorganiche (metalliche e porose);
- 3) miste a matrice (ibride);
- 4) liquide supportate/trasporto facilitato.

### 1.1 Membrane polimeriche: da membrane vetrose a gommose

Quattro tipi di membrane sono di solito usati nella separazione di gas, quali metalliche, ceramiche, carboniose e polimeriche. Nonostante la limitata robustezza e la sensibilità relativamente elevata per l'invecchiamento ed il rigonfiamento, l'uso delle membrane polimeriche nella separazione di gas trova grande applicazione, soprattutto quando sono richieste blande condizioni operative. Il loro utilizzo si avvale di capitale a basso costo per la fabbricazione, buona processabilità, capacità di far fronte ad alte cadute di pressione, funzionamento per lungo termine in condizioni blande e una maggiore scalabilità. Tutti questi aspetti rendono le membrane polimeriche estremamente attraenti ed economicamente più competitive rispetto alle membrane inorganiche. Tenendo conto dei benefici ed i difetti per le diverse categorie di membrane, lo sviluppo di membrane polimeriche ad alte prestazioni per la separazione della CO<sub>2</sub> risulta essere un argomento scientifico chiave per i prossimi anni, [Basile et al., 2010](#), [Basile et al., 2011](#).

Nella separazione di gas, sono di solito utilizzati film polimerici densi con pellicola integrata o sistemi compositi, rappresentati da un supporto micro-poroso più spesso, adiacente allo strato denso.

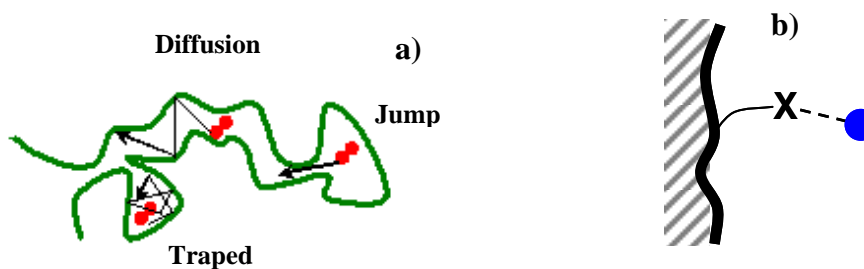
Nei sistemi compositi asimmetrici, il supporto poroso offre semplicemente un rinforzo meccanico per il sottile strato selettivo denso. A volte, uno strato altamente permeabile è posizionato tra il supporto e lo strato selettivo ([Figura 3](#)). In questo secondo caso, può essere realizzato uno spessore della membrana più sottile, evitando la rottura e la formazione di difetti che causano l'abbattimento dell'efficienza dello strato attivo. A seconda della composizione dei flussi gassosi e delle condizioni operative, lo sviluppo di membrane polimeriche per una separazione di gas desiderata richiede necessariamente un'attenta valutazione dei materiali e delle procedure di assemblaggio.



**Figura 3** Schema di differenti morfologie di membrane polimeriche usate nella separazione di gas.

In questa direzione, la rimozione ed il sequestro della CO<sub>2</sub> possono essere raggiunti attraverso membrane polimeriche, in dipendenza dei diversi meccanismi di controllo basati sulla selettività della diffusività o sulla selettività della solubilità, rispettivamente. Considerando una miscela binaria gassosa e un modello di soluzione-diffusione ( $P = DS$ ), la selettività ideale può essere considerata come il risultato dei contributi termodinamici e cinetici per la selettività complessiva. La selettività della solubilità dipende dalla condensabilità del penetrante, dall'interazione delle catene polimero-penetrante e, per ogni aspetto, dal volume libero frazionato (FFV) della rete polimerica in cui le molecole di penetrante sono allocate (Figure 4a).

Al contrario, la selettività della diffusività è fortemente influenzata dalla dimensione e dalla forma del penetrante, dalla densità di energia coesiva del polimero, dalla mobilità delle catene polimeriche e dagli “*d*-spazi” per i salti diffusionali attraverso la distanza inter-segmentale tra le catene polimeriche (Figure 4b). In dipendenza dal tipo il materiale, un contributo può superare l'altro.



**Figura 4** Schema rappresentante la mobilità del penetrante nel bulk della matrice (a) e l'affinità della membrana al penetrante (b).



Il trasporto della CO<sub>2</sub> attraverso le membrane vetrose è governato dai movimenti del gas attraverso le fessure, cavità provvisorie e *d*-spazi incorporati nelle reti rigide del polimero. Questo significa che la diffusività è predominante rispetto alla selettività. La difficoltà maggiore è solo quella di ottenere membrane con  $D_X/D_Y$  superiori al rapporto  $S_X/S_Y$ . Per questo motivo nello sviluppo delle membrane vetrose, molti sforzi sono stati rivolti a ridurre la distribuzione del volume libero e nel migliorare il grado di interconnessione delle reti, al fine di creare piccoli e stabili *d*-spazi per i salti diffusionali del penetrante e di migliorare la resa della discriminazione molecolare (Figura 4b).

La maggior parte delle membrane polimeriche esistenti presentano sfavorevoli proprietà selettive nei confronti dei rapporti dei limiti superiori forniti da Robeson. Tuttavia, di recente nuove indagini hanno offerto nuove prospettive per lo sviluppo di membrane polimeriche per la separazione di gas aventi proprietà di selettività desiderata. Membrane polimeriche su misura sono state realizzate attraverso la progettazione molecolare e la modificazione chimica dei polimeri, tra cui le poliammidi, policarbonato, poliarilati, polisolfoni e polipirroloni.

Tra i vari polimeri, i poliimmidi (Matrimid®) contemplano anche un particolare interesse per la rigidità e l'inflessibilità delle proprie strutture ad anello fuso. Membrane Matrimid® a fibra cava, preparate mediante imidizzazione dell'acido poliammico, hanno esibito una permeabilità della CO<sub>2</sub> di 12.7 barrer con una selettività ideale CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> di 40 ad una pressione di 20 bar. Per una miscela binaria contenente il 5% di CO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub>, si è ottenuta una riduzione della permeabilità di 7.4 barrer e della selettività di 21, rispettivamente (Sridhar et al., 2007).

Membrane ad alto rendimento con microporosità intrinseca, preparate da poliammidi, sono state proposte da Al Ghanem et al. (2008). Alta permeabilità e buona selettività sono state combinate con eccellente stabilità termica, producendo una selettività CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> di 23 e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> di 19 con permeabilità alla CO<sub>2</sub> superiore a 3700 barrer. Nonostante le membrane Matrimid® si comportino come matrici vetrose, le nano cavità consentono l'attribuzione di maggiori quantità di liquidi penetranti, causando un aumento della permeabilità senza perdita di selettività. Particolare interessante è l'effetto di "cross-linking" delle membrane Matrimid® da una soluzione di *p*-

xylenediamine a temperatura ambiente (Tin et al., 2003). Come previsto, il “cross-linking” riduce la permeabilità di CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub> quando sono in miscela, ma una sorprendente maggiore selettività è stata ottenuta con la miscela di gas rispetto ai gas puri. Questo è stato attribuito ad una riduzione del volume libero, alla mobilità delle catene del polimero e correlati *d*-spazi con diverso impatto sulla diffusività lineare della CO<sub>2</sub> e sferica del CH<sub>4</sub>.

Un'altra strategia utilizzata per migliorare le prestazioni delle Matrimid® per la separazione di gas è la fusione (Hosseini et al., 2008). Miscele di Matrimid® con polibenzimidazolo (PBI) 25/75 hanno portato ad un miglioramento della selettività H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (9.43) e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (59.79) rispetto alle tradizionali membrane preparate con Matrimid® puro.

Un fattore di separazione 9 è stato anche raggiunto dal doping di polianilini, causando cambiamenti nella *d*-spaziatura all'interno della rete polimerica.

Sebbene la metodologia precedente comporta un miglioramento della selettività, la riduzione significativa della permeabilità è stata spesso osservata, mentre dovrebbe essere auspicabile ottenere un compromesso tra l'alta selettività e l'elevata permeabilità.

Studi preliminari effettuati su membrane composite miste promuovono il lavoro in questa direzione. Matrimid® contenente tracce di aerogel di carbonio mostra un miglioramento nella separazione della coppia di gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (51.9 vs 46.9 per il gas puro), a causa della facilità di penetrazione della catena polimerica nei mesopori, la cui forma e dimensione comporta una maggiore discriminazione molecolare (Zhang et al., 2008).

Una classe di membrane gommose, aventi la singolare capacità di separare CO<sub>2</sub> da flussi gassosi, è quella dei copolimeri a blocchi, con conseguente aumento delle prestazioni rispetto a quella degli analoghi omopolimeri (Guan et al., 1994).

L'ossido di polietilene [PEO] è, ad esempio, uno dei più interessanti materiali per la separazione della CO<sub>2</sub>, specialmente quando reticolato con altri polimeri o inserito in copolimeri a blocchi (Lin et al., 2006; Pethe et al., 2008). A causa del suo carattere amorfo e della sua flessibilità, esso dirige opportunamente la perm-selettività della CO<sub>2</sub> attraverso le matrici polimeriche, specialmente

quando vengono modificate la lunghezza del segmento, il peso ed il rapporto molecolare con gli altri blocchi complessi del copolimero.

Bondar et al. (2000) ha osservato che la permeabilità della CO<sub>2</sub> incrementa con la quantità del polietere [PEO o PTMEO] quando copolimeri segmentati a blocchi vengono incorporati nel polietere-*b*-poliammide, dove si forma la fase difficile del nylon-6 [PA6] o nylon-12 [PA12]. In particolare, essi hanno osservato che i copolimeri 57PEO/PA6 e 55PEO/PA12 esibiscono una migliore selettività a gas puri CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 56 (P<sub>CO2</sub> 66 barrer) e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 9.8 (P<sub>CO2</sub> 20 barrer), rispettivamente, confrontati ai più convenzionali polimeri gommosi e vetrosi.

Prestazioni più elevate sono state osservate quando più unità polari (PEO e PA6) sono state inserite nella catena polimerica, suggerendo il ruolo critico di interessanti interazioni polari intermolecolari tra la catena polimerica ed il penetrante. Sono state progettate su misura membrane PEO/PBT al fine di ottenere copolimeri a blocchi ad alte prestazioni per la separazione della CO<sub>2</sub> (Car et al., 2008). Fattori di separazione per le coppie di gas, quali CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 10.6, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 50 e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 20, sono stati ottenuti a diversi rapporti (dal filiforme al complesso) della catena polimerica. Quando miscelato con il glicol polietere [PEG], è stato osservato un significativo miglioramento della permeabilità e della selettività per vari blocchi di copolimeri.

Una selettività CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> di 11 ed una permeabilità della CO<sub>2</sub> di 150 barrer sono state stimate per copolimeri a blocchi aventi segmenti di polietere-*b*-poliammide, mentre un aumento della permeabilità e della selettività della CO<sub>2</sub> per la coppia di gas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> è stata misurata per il poli(ossido di etilene)-poli(butilene tereftalato) (500PEO77PBT23) al 30% in peso di PEG (Yave et al., 2010). L'aggiunta di un solvente fisico per l'assorbimento di gas acidi come PEG-dimetilene (PEG-DME) al copolimero polietere-*b*-poliammide ha comportato, contemporaneamente, un incremento della permeabilità all'anidride carbonica pari ad 8 volte ed un aumento della selettività CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> da 9.1-14.9 (Car et al, 2008b; Zhao et al, 2008b).

I copolimeri a blocchi, quali il poli(etere-uretano) e poli(etere-urea), con PEG (P<sub>CO2</sub> barrer 590), hanno mostrato una selettività CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> di 7.7 (Lie et al., 2007), confermando ancora una volta il

ruolo strategico della PEO e PEG per favorire un trasporto della solubilità basato sulla discriminazione.

## **1.2 Membrane inorganiche**

Le membrane inorganiche sono generalmente suddivise in porose e non porose (metalliche). In particolare, le membrane porose inorganiche possono operare a temperature elevate nella separazione della CO<sub>2</sub>, come ad esempio, nella separazione di idrogeno nei processi di syngas (Iulianelli e Basile, 2011, Lu et al., 2007).

Il processo di separazione di gas che utilizza membrane ceramiche è un settore dinamico ed in forte crescita di interesse. In particolare, intense attività di ricerca sono state rivolte allo sviluppo di nuove membrane ceramiche per il loro uso nei processi di separazione/reazione.

Le membrane dense ceramiche sono realizzate con materiali ceramici cristallini come perovskiti o fluoriti, che permettono la sola permeazione all'ossigeno o all'idrogeno attraverso il reticolo cristallino. Pertanto, esse sono, essenzialmente, impermeabili a tutti gli altri gas, dando luogo ad una selettività estremamente elevata verso l'ossigeno o l'idrogeno. Membrane ceramiche microporose, con dimensione dei pori inferiore a 2 nm, sono principalmente composte da silice amorfa. In genere, queste membrane sono realizzate depositando una sottile pellicola su un supporto ceramico macroporoso, il quale fornisce resistenza meccanica, ma offre minime resistenze al gas. Tuttavia, nella maggior parte dei casi, alcuni strati intermedi tra il supporto macroporoso e lo strato finale di separazione sono richiesti al fine di colmare il divario tra i grandi pori del supporto e quelli piccoli dello strato finale.

In linea di principio, le proprietà di separazione di una membrana ceramica multistrato, quale ad esempio la "perm-selettività", dipendono solo dalla microstruttura dello strato di separazione finale. Tuttavia, tali proprietà possono essere compromesse se le resistenze dovute agli strati intermedi ed al supporto macroporoso diventano significative.

La separazione di una miscela di gas può essere realizzata in base alla differenza della massa molecolare dei singoli gas, dimensione o forma, o alla differenza dell'affinità delle molecole di gas rispetto alla superficie della membrana. Pertanto, qualsiasi modello teorico, usato nell'analisi dei dati di trasporto dei gas attraverso una membrana ceramica porosa con una dimensione dei pori distribuiti, deve tenere in considerazione i seguenti contributi: (1) flusso viscoso, (2) slip flow, (3) flusso di Knudsen e (4) setaccio molecolare.

Il semplice setaccio molecolare può essere utilizzato per separare la CO<sub>2</sub> a causa delle sue grandi dimensioni rispetto all'idrogeno e/o ad altri gas (Kluiters et al., 2001). Recenti brevetti (Gobina, 2006; Ku et al, 2007) descrivono alcune membrane inorganiche costituite da un supporto ceramico, come Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sul quale viene depositato uno strato poroso di separazione, spesso di silice, allumina o zirconia. Un ulteriore strato funzionale, come BaTiO<sub>3</sub> o MgO, può essere eventualmente aggiunto. Questi gruppi funzionali possiedono un'alta affinità chimica verso la CO<sub>2</sub> e, quindi, le pareti dei pori diventano sature, aumentandone la permeabilità. Una delle maggiori difficoltà con questo approccio è quello di raggiungere un'efficiente trappola delle particelle all'interno dei pori. Sia i pori sia le dimensioni del setaccio devono essere ben noti e sufficientemente simili a garantire un forte impaccamento. In caso contrario, il divario tra i setacci e le pareti dei pori consentirà la diffusione delle molecole di gas, diminuendo le prestazioni in termini di selettività (Berger, 1971).

### **1.3 Membrane a matrice mista**

Le membrane a matrice mista sono costituite da materiali inorganici nella forma di micro o nano particelle (fase discreta) incorporata nella matrice polimerica (fase continua). L'uso dei due materiali consente una migliore progettazione di membrane per la cattura della CO<sub>2</sub>, permettendo una combinazione sinergica tra i polimeri e le superiori prestazioni per la separazione dei gas dei materiali inorganici (Mahajan et al., 1999). La presenza di materiali inorganici nella matrice polimerica migliora le proprietà fisiche, termiche e meccaniche verso ambienti aggressivi così come stabilizza la membrana polimerica contro le variazioni della "perm-selettività" con la temperatura.

Le particelle disperse possono influenzare la permeabilità dei gas in differenti modi:

- le particelle discrete possono agire come setaccio molecolare, alterando la permeabilità in funzione della dimensione molecolare,
- le particelle possono disgregare la matrice polimerica con conseguente aumento delle micro-cavità aumentando, quindi, la permeabilità,
- Le particelle possono agire come una barriera al trasporto dei gas e, conseguentemente, ridurre la permeabilità.

Per queste membrane è necessaria un'alta affinità tra il setaccio e la fase polimerica. Diversamente, durante la fusione il polimero può separarsi dalla superficie del setaccio lasciando micro cavità per tutta la membrana, migliorando la permeabilità del gas, ma limitando il meccanismo di setaccio (Michaels, 1990).

#### **1.4 Membrane con trasporto facilitato**

Le membrane con trasporto facilitato sono basate su una reazione chimica occorrente tra il gas di interesse ed un componente della membrana (carrier). La specie reagita è facilmente trasportata attraverso la membrana, mentre la diffusione dei gas non reagiti è inibita. Generalmente, il carrier attivo è una base a causa della natura acida della CO<sub>2</sub>. La forza spingente per il trasporto dei gas è data dalla differenza della pressione parziale attraverso la membrana. All'interno della matrice polimerica, il carrier facilitatore può essere sia fisso sia mobile (Ohyanagi et al., 1988). Inoltre, l'inclusione nella membrana del catalizzatore (come i sali di arsenite) può incrementare la velocità di reazione tra il carrier e la CO<sub>2</sub>, quindi, sia la permeabilità che la selettività (Gaikar et al., 1987; Shao et al., 2009).

## **2. Prestazioni dei processi a membrana per il sequestro della CO<sub>2</sub>**

Tipicamente, le membrane usate per la separazione della CO<sub>2</sub> possiedono proprietà quali:

- alta permeabilità della CO<sub>2</sub>;

- alta selettività della CO<sub>2</sub> rispetto agli altri gas;
- resistenza termica e chimica;
- resistenza alla plastificazione;
- resistenza all'invecchiamento;
- costi effettivi;
- capacità di essere prodotte economicamente in diversi moduli a membrana.

Infatti, i parametri chiave che determinano le prestazioni della membrana sono:

- ❖ *permeabilità*, il flusso di uno specifico gas attraverso la membrana:

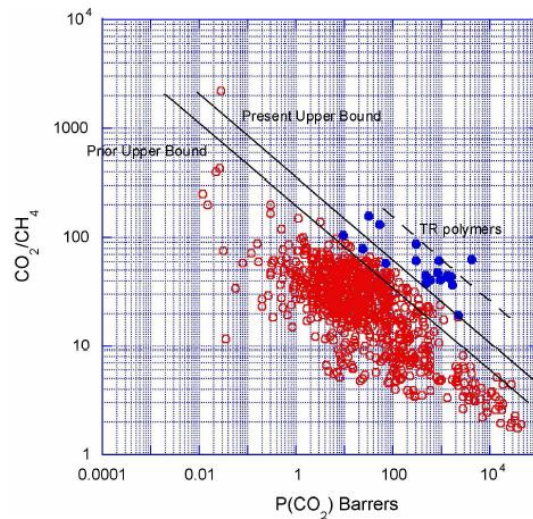
$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{A\Delta p} \quad (1)$$

dove  $l$  è l'effettivo spessore della membrana,  $Q$  la portata del gas attraverso la membrana,  $A$  l'area superficiale della membrana e  $\Delta p$  è la differenza di pressione attraverso la membrana;

- ❖ *selettività ideale del gas*, la preferenza della membrana che permette il passaggio ad una specie e non ad un'altra:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

Per molte membrane, esiste un compromesso tra selettività e permeabilità. Una membrana altamente permeabile tende ad avere bassa selettività e vice versa. Robeson ([Robeson, 2008](#)) ha suggerito che questo compromesso può essere rappresentato mediante un grafico, dove il “log” della selettività è rappresentato contro il “log” della permeabilità dei gas più permeabili in una miscela binaria. Per esempio, la [Figura 5](#) mostra la correlazione per la separazione di CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



**Figura 5** Correlazione del limite superiore per la separazione di CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Robeson, 2008).

In questo grafico, il limite superiore rappresenta il limite per raggiungere il risultato desiderato di un'alta selettività combinata con un'alta permeabilità per membrane polimeriche. La relazione del limite superiore è espressa mediante la seguente equazione (3):

$$P_i = k\alpha_{ij}^n \quad (3)$$

dove  $P_i$  è la permeabilità del gas più permeabile,  $k$  costante ed  $n$  è la pendenza del limite del log-log

I metodi che permettono di superare il limite superiore possono essere, per esempio, i seguenti:

- ❖ variazione superficiale (Robeson et al., 1994);
- ❖ modifica UV della superficie (Hsu et al., 1993);
- ❖ carbonizzazione superficiale del fascio di ioni (Won et al., 2000);
- ❖ fluorurazione superficiale (LeRoux et al., 1994);
- ❖ approccio alla matrice mista (Zimmerman et al., 1997);
- ❖ membrane carboniose con setaccio molecolare prodotte mediante carbonizzazione di membrane polimeriche aromatiche (Youn et al., 2005).

Inoltre, al migliorare di permeabilità e selettività, i materiali delle membrane devono essere termicamente e chimicamente robusti. In particolare, la stabilità a lungo termine delle membrane polimeriche è necessaria per mantenere la robustezza del sistema a membrana. I polimeri con



stabilità termica intrinseca possono rappresentare una soluzione vantaggiosa nella separazione di  $H_2/CO_2$ .

### **3. Moduli a membrana per la separazione ed il sequestro della $CO_2$**

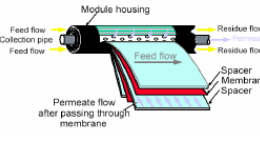
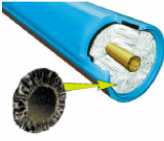
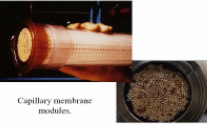
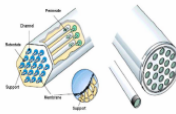
Convenzionalmente, le membrane sono alloggiare in un proprio dispositivo chiamato “modulo a membrana”, il quale mostra le seguenti caratteristiche:

- ❖ bassi costi di produzione,
- ❖ alta densità di impaccamento,
- ❖ basso consumo di energia,
- ❖ buon controllo della polarizzazione per concentrazione.

Per quanto riguarda le applicazioni delle membrane nei processi per la separazione di gas, molte configurazioni sono convenzionalmente usate per alloggiare la membrana, quale ad esempio sistemi a fibra cava e capillari e le spiral wounds. In [Tabella 1](#), sono riassunti i benefici e gli svantaggi di questi differenti moduli a membrana.

Ad oggi, i moduli commerciali a membrana disponibili sono progettati per specifiche applicazioni in processi a membrana. Comunque, la scelta della configurazione del modulo dipende da:

- tipo di separazione;
- facilità di pulizia;
- facilità di manutenzione;
- facilità di operazione;
- compattezza del sistema;
- scala;
- possibilità di sostituzione della membrana.

MEMBRANE MODULE	<b>SPIRAL WOUND</b> 	<b>HOLLOW FIBER</b> 	<b>CAPILLARY FIBER</b> 	<b>CERAMIC MEMBRANE</b> 
<b>ADVANTAGES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compact</li> <li>• Good membrane surface/volume ratio</li> <li>• Minimum energy consumption</li> <li>• Low capital/operating cost</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compact</li> <li>• Excellent membrane surface/volume ratio</li> <li>• Low energy consumption</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Susceptible to end-face fouling</li> <li>• Susceptible to plugging by particulates</li> <li>• Single fibre damage – replace entire module</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Good mechanical strength</li> <li>• Easy to clean</li> </ul>
<b>DISADVANTAGES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Not suitable for very viscous fluid</li> <li>• Difficult to clean</li> <li>• Faulty membrane – change whole module</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cleanable by reversing permeate flow</li> <li>• Well-developed equipment</li> <li>• Low area cost</li> <li>• Low holdup volume</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pre-treatment required to prevent plugging</li> <li>• Intolerant of capillary rupture</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High cost per square meter of filtration area</li> </ul>

**Tabella 1** Vantaggi e svantaggi di alcuni tipi di alloggiamento di membrane.

#### 4. Progettazione per l'integrazione in impianti di potenza

La progettazione di centrali richiede la considerazione simultanea di integrazione di calore e generazione di energia. Generalmente, nei modelli di simulazione per membrane atte alla separazione di gas, devono essere considerati un'equazione che descrive il trasporto del gas attraverso la membrana, un'equazione di bilancio di massa per ogni componente della miscela di gas, la caduta di pressione presente su entrambi i lati della membrana e le condizioni al contorno (Ahmad et al., 2010; Hwang et al., 1975; Lababidi et al., 1996; Safari et al., 2009). I principali ostacoli all'analisi ingegneristica dei processi a membrana per la separazione di CO<sub>2</sub> sono il grande numero e la vasta gamma delle variabili di processo. Nel biogas, il ruolo delle impurezze non è stato ancora investigato in dettaglio.

Tuttavia, il parametro più importante da considerare è l'efficienza del processo di separazione a membrana. Tale parametro dipende da tre variabili principali:

1. la selettività della membrana  $\alpha$ ;

2. il rapporto di pressione tra la corrente di alimentazione e il permeato;
3. lo stage cut  $\theta$ , il rapporto tra la portata di permeato e la portata dell'alimentazione.

Particolare attenzione è posta sul calcolo del rapporto del recupero della CO<sub>2</sub>, ossia la frazione di CO<sub>2</sub> nell'alimentazione catturata nel lato permeato:

$$R = \theta \frac{y_p}{x_{in}} \quad (4)$$

dove  $y_p$  è la frazione molare di CO<sub>2</sub> nel permeato e  $x_{in}$  è la frazione molare di CO<sub>2</sub> nell'alimentazione. In generale, un aumento di  $\theta$  (e quindi un aumento della superficie della membrana) non è lineare con il recupero di CO<sub>2</sub>. Per questo motivo, in un problema come la cattura della CO<sub>2</sub>, uno dei principali obiettivi degli studi scientifici è quello di determinare la relazione tra il rapporto del recupero della CO<sub>2</sub> ( $R$ ) e la composizione corrispondente nel permeato ( $y_p$ ).

Le linee guida dell'agenzia internazionale dell'energia (AIE) richiedono un valore di  $R$  superiore a 80% o 90% (Davison et al., 2004), poiché valori al di sotto di questa soglia non offrono una sufficiente diminuzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> rilasciate in atmosfera. La frazione molare di CO<sub>2</sub> nel permeato  $y_p$  deve essere nel range di 0.8-0.95, per ridurre al minimo sia i costi di compressione sia quelli di trasporto (Davison et al., 2004) e per evitare problemi legati alla profondità dell'oceano o allo smaltimento geologico (Davison et al. 2004). Purtroppo, il rapporto di recupero  $R$  e la composizione di permeato  $y_p$  sembrano essere inversamente correlati, per cui un aumento di  $R$  comporta una diminuzione di  $y_p$  e viceversa.

## 5. Considerazioni sui costi e sulla tecnologia a membrana su scala industriale

L'analisi economica comprende non solo i costi per la cattura della CO<sub>2</sub>, ma anche i costi per l'iniezione e lo stoccaggio in un sito geologico, consentendo un confronto completo dei costi dell'intero processo.

I costi totali di produzione nei processi a membrana dipendono dal canone fisso, dal rientro del costo d'investimento dell'impianto e dei costi di gestione (energia, sostituzione della membrana, manutenzione). In particolare, l'analisi quantitativa dei costi dipende fortemente dall'applicazione specifica, dall'impianto e dalla localizzazione, nonché dalle caratteristiche delle membrane e dei moduli. Infatti, i costi della cattura della CO<sub>2</sub>, usando un sistema a membrana per la separazione dei gas, possono essere ridotti aumentando la permeabilità e la selettività della membrana. Il miglioramento della permeabilità riduce il costo della cattura del gas in quanto, per lo stesso valore di recupero della CO<sub>2</sub>, è richiesta un'area inferiore della membrana. Poiché il costo del processo include la compressione della CO<sub>2</sub> dopo la separazione, una più elevata frazione di CO<sub>2</sub> nel flusso di permeato richiede una minore compressione e, quindi, minore energia; per cui, sia le spese di investimento sia i costi operativi risultano essere più bassi.

Al contrario, i costi delle membrane influenzano solo marginalmente i costi del processo (Ho et al., 2006). Pertanto, la riduzione dei costi della membrana miglioreranno leggermente la competitività complessiva dei sistemi a membrana per la separazione di CO<sub>2</sub>.

Un altro importante aspetto dei costi di separazione della CO<sub>2</sub> è la forza spingente, che, nella tecnologia a membrana, dipende dalla differenza di pressione parziale attraverso la membrana. Aumentando la pressione attraverso la membrana o riducendo la pressione del gas di alimentazione, i costi del processo per la cattura della CO<sub>2</sub> diminuiscono. Questo perché una pressione di alimentazione più bassa richiede un compressore più piccolo, riducendo sia i costi di capitale sia il consumo totale di energia (Ho et al., 2006). Tuttavia, diminuendo la pressione di alimentazione, la forza spingente attraverso la membrana diminuisce (Ho et al., 2006). Pertanto, per ottenere lo stesso recupero di CO<sub>2</sub> dal gas di alimentazione, l'area della membrana richiesta deve aumentare. A livello globale, è meglio aumentare i costi della membrana che usare un compressore più grande.

## 6. Future applicazioni/Conclusioni

La tecnologia a membrana potrebbe offrire numerosi vantaggi rispetto agli approcci convenzionali usati per la separazione/cattura della CO<sub>2</sub> da una corrente di biogas, quali:

1. costi di capitale più bassi,
2. facilità di installazione,
3. consumo di energia più bassi,
4. capacità di essere applicata in aree remote, soprattutto in mare aperto,
5. flessibilità.

Tuttavia, ci sono molti fattori rilevanti che determinano l'appropriatezza di un certo tipo di membrana per ogni specifica applicazione. Nella scelta di una membrana adatta per la separazione della CO<sub>2</sub> da biogas, la temperatura e la pressione di esercizio sono di fondamentale importanza poiché influenzano direttamente le prestazioni di separazione della membrana.

In aggiunta, devono essere prese in considerazione la composizione della miscela di biogas da separare, i costi del materiale e la fabbricazione delle membrane così come il processo globale di progettazione. Inoltre, devono essere valutati la riduzione di energia richiesta e dei relativi costi.

Attualmente, la modificazione chimica delle membrane polimeriche è uno degli approcci più promettenti per migliorare notevolmente le prestazioni di separazione. Pertanto, l'ulteriore sviluppo dei metodi di modifica esistenti (ad es. identificare migliori agenti per il “cross-linking”) o l'invenzione di nuove tecniche di modifica per gli attuali materiali usati nella separazione di gas può accelerare la commercializzazione di membrane polimeriche per la separazione della CO<sub>2</sub>. Tuttavia, la stabilità a lungo termine e la prestazione delle membrane polimeriche a temperature elevate sono necessarie, al fine di mantenere la robustezza dei sistemi a membrana.

Comunque, oltre alla selezione dei materiali per la membrana, la configurazione della membrana stessa e la progettazione del modulo sono considerazioni importanti per le applicazioni industriali.

## References

- Ahmad F, Lau K K and Shariff A M (2010), 'Removal of CO<sub>2</sub> from natural gas using membrane separation system: Modeling and process design', *J Applied Sci*, 10, 1134-1139.
- A. Basile, A. Iulianelli, F. Gallucci, P. Morrone, *Developments and innovation in carbon capture and storage (CCS) technology*, Ch. 7: Development of advanced CO<sub>2</sub>-separation membranes and technology, Woodhead Pub., UK, (2010), pp. 203-243, ISBN 978-1-84569-533-0.
- A. Basile, A. Gugliuzza, P. Morrone, A. Iulianelli, *Polymeric membranes for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) separation* In: *Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications*, A. Basile & S. Nunes (Eds.), Woodhead Pub., UK, in press (2011).
- Berger C (1971), 'Separation means', US3567666.
- Bondar V I, Freeman B D and Pinnau I (2000), 'Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers', *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 38, 2051-2062.
- Car A, Stropnik C, Yave W and Peine K V (2008), 'Tailor-made polymeric membranes based on segmented block copolymers for CO<sub>2</sub> separation', *Adv Funct Mater*, 18, 2815-2823.
- Car A, Stropnik C, Yave W and Peinemann K V (2008b), 'PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO<sub>2</sub> separation', *J Membrane Sci*, 307, 88-95.
- Chiesa P, Consonni S, Kreutz T and Williams R (2005), 'Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions', *Int J Hydrogen En*, 30, 747-767.
- Coady A B and Davis J A (1982), 'CO<sub>2</sub> recovery by gas permeation', *Chem Eng Prog*, 78, 44-49.
- Davison J and Thambimuthu K (2004), 'Technologies for capture of carbon dioxide', *Proceedings of the 7<sup>th</sup> Greenhouse Gas Technology Conference*, Vancouver, Canada, <http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/peer/597.pdf>.
- Drioli E and Romano M (2001), 'Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth', *Ind Eng Chem Res*, 40, 1277-1300.
- Anon. 8: <http://scopees.elsevier.com>.
- Figueroa J D, Fout T, Playnski S, McIlvried H and Srivastava R D (2008), 'Advances in CO<sub>2</sub> capture technology – The U.S. Department of Energy's carbon sequestration program', *Int J Greenhouse Cont*, 2, 9-20.
- Gaikar V G and Sharma M M (1987), 'New strategies for separations through reactions', *Sadhana*, 10, 163-183.
- Ghanem B S, McKeown N B, Peter M B, Selbie J D and Fritsch D (2008), 'High-performance membranes from polyimides with intrinsic microporosity', *Adv Mater*, 20, 2766-2771.
- Gibbins J and Chalmers H (2008), 'Carbon capture and storage', *Energy Policy*, 36, 4317-4322.
- Gielen D, Newman J and Patel M K (2008), 'Reducing industrial energy use and CO<sub>2</sub> emissions: the role of materials science', *MRS Bull*, 33, 471-478.
- Gobina E (2006), 'Apparatus and method for separating gases', US2006112822.
- Graham T (1866), *Philos Mag*, 32, 402.
- Guan Z and De Simone J M (1994), 'Fluorocarbon-based heterophase polymeric materials: 1 block copolymers surfactants for carbon dioxide applications', *Macromolecules*, 27, 5527-5532.
- Haszeldine S (2007), 'Carbon capture and storage: How to bury the problem', *Chemistry World*, 42-46, [http://www.rsc.org/images/HowToBuryTheProblem\\_tcm18-102598.pdf](http://www.rsc.org/images/HowToBuryTheProblem_tcm18-102598.pdf)
- Ho M T, Allinson G and Wiley D E (2006), 'Comparison of CO<sub>2</sub> separation options for geo-sequestration: are membranes competitive?', *Desalination*, 192, 288-295.
- Hosseini S S, Teoh M M and Chung T S (2008), 'Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks', *Polymer*, 49, 1594-1603.
- Hsu K K, Nataraj S, Thorogood R M and Puri P S (1993), 'O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity improvement for poly(trimethylsilyl)propyne membranes by UV irradiation and further enhancement by subambient temperature operation', *J Membrane Sci*, 79, 1-10.

- Hwang S T and Kammermeyer K (1975), '*Membranes in separation. Techniques of chemistry*', Vol VII New York: Wiley Interscience.
- Jawad M (1989), 'Future for desalination by reverse osmosis', *Desalination*, 72, 23-28.
- Kluiters S C A (2001), 'Status review on membrane systems for hydrogen separation', Intermediate Report EU project MIGREYD NNE5-2001-670, <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/c04102pdf>.
- Ku A Y C, Ruud J A, Molaison J L, Schick L A and Ramaswamy V (2007), WO07037933.
- A. Iulianelli, A. Basile, Inorganic membranes for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) separation, In: Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications, A. Basile & S. Nunes (Eds.), Woodhead Pub., UK, in press (2011).
- Lababidi H, Al-Enezi G A and Ettouney H M (1996), 'Optimization of module configuration in membrane gas separation', *J Membrane Sci*, 112, 185-197.
- LeRoux J D, Teplyakov V V and Paul D R (1994), 'Gas transport properties of surface fluorinated poly(vinyltrimethylsilane) films and composite membranes', *J Membrane Sci*, 90, 55-68.
- Lie J A, Vassbotn T, Hagg M B T, Grainger D, Kim T J and Mejdell T (2007), 'Optimization of a membrane process for CO<sub>2</sub> capture in the steelmaking industry', *Int J Greenhouse Gas Control*, 1, 309-317.
- Lin H, Van Wagner E, Swinnea J S, Freeman B D, Pas S J, Hill A J, Kalakkunnath S and Kalika D S (2006), 'Transport and structural characteristics of crosslinked poly(ethylene oxide) rubbers', *J Membrane Sci*, 276, 145-161.
- Lu G Q, da Costa J C D, Duke M, Giessler S, Socolow R, Williams R H and Kreutz T (2007), 'Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective', *J Colloid Int Sci*, 314, 589-603.
- Mahajan R, Zimmerman C M and Koros W J (1999), 'Fundamental and practical aspects of mixed matrix gas separation membranes', *ACS Symp Series*, 733, 277-286.
- Mazur W H and Chan M C (1982), 'Membranes for natural gas sweetening and CO<sub>2</sub> enrichment', *Chem Eng Prog*, 78, 38-43.
- Meisen A and Shuai X (1997), 'Research and development issues in CO<sub>2</sub> capture', *En Convers Mgmt*, 38, 37-42.
- Michaels A S (1990), 'Membranes, membrane processes, and their applications: Needs, unsolved problems, and challenges of the 1990's', *Desalination*, 77, 5-34.
- Ohyanagi M, Nishide H, Suenaga K and Tsuchida E (1988), 'Effect of polymer matrix and metal species on facilitated oxygen transport in metalloporphyrin (oxygen carrier) fixed membranes', *Macromolecules*, 21, 1590-1594.
- Paul D and Yampol'skii Y (1994), '*Polymeric gas separation membranes*', Baton rouge: CRC Press.
- Pennline H W, Luebke D R, Jones K L, Myers C R, Morsi B I, Heintz Y J and Ilconich J B (2008), 'Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources', *Fuel Proc Technol*, 89, 897-907.
- Perry J D, Nagai K and Koros W J (2006), 'Polymer membranes for hydrogen separations', *MRS Bull*, 31, 745-749.
- Pethe V V, Wang H P, Hiltner A, Baer E and Freeman B D (2008), 'Oxygen and carbon dioxide permeability of EAA/PEO blends and microlayers', *J Appl Polym Sci*, 110, 1411-1419.
- Podall H (1971), 'Recent advances in reverse osmosis membranes for desalination', *Chem Eng Prog*, 67, 260-266.
- Robeson L M, Burgoyne W F, Langsam M, Savoca A C and Tien C F (1994), 'High performance polymers for membrane separation', *Polymer*, 35, 4970-4978.
- Robeson L M (2008), 'The upper bound revisited', *J Membrane Sci*, 320, 390-400.

- Safari M, Ghanizadeh A and Montazer-Rahmati M M (2009), 'Optimization of membrane-based CO<sub>2</sub>-removal from natural gas using simple models considering both pressure and temperature effects', *Int J Greenhouse Gas Control*, 3, 3-10.
- Shao L, Low B T, Chung T S and Greenberg A R (2009), 'Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future', *J Membrane Sci*, 327, 18-31.
- Simmonds M, Hurst P, Wilkinson M B, Watt C and Roberts C A (2003), 'A study of very large scale post combustion CO<sub>2</sub> capture at a refining & petrochemical complex', [www.co2captureproject.org](http://www.co2captureproject.org).
- Sridhar S, Veerapur R S, Patil M B, Gudasi K B and Aminabhavi T M (2007), 'Matrimid polyimide membranes for the separation of carbon dioxide from methane', *J Appl Polym Sci*, 106 1585-1594.
- Tin P S, Chung T S, Liu Y, Wang R, Liu S L and Pramod K P (2003), 'Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes', *J Membrane Sci*, 225, 77-90.
- Won J, Kim M H, Kang Y S, Park H C, Kim U Y, Choi S C and Koh S K (2000), 'Surface modification of polyimide and polysulfone membranes by ion beam for gas separation', *J Appl Polym Sci*, 75, 1554-1560.
- Yang H, Xu Z, Fan M, Gupta R, Slimane R B, Bland A E and Wright I (2008), 'Progress in carbon dioxide separation and capture: A review', *J Env Sci*, 20, 14-27.
- Yave W, Car A and Peinemann K V (2010), 'Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation', *J Membrane Sci*, 350, 124-129.
- Youn K K, Ho B P and Young M L (2005), 'Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes derived from BTDA-ODA polyimide and their gas separation properties', *J Membrane Sci*, 255, 265-273.
- Zhang Y, Musselman I H, Ferraris J P and Balkus Jr K J (2008), 'Gas permeability properties of mixed-matrix matrimid membranes containing a carbon aerogel: A material with both micropores and mesopores', *Ind Eng Chem Res*, 47, 2794-2802.
- Zhao Y, Cao Y M, Ding X L, Zhou M Q, Liu J H and Yuan Q (2008b), 'Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO<sub>2</sub>', *J Membrane Sci*, 320, 179-184.
- Zimmerman C M, Singh A and Koros W J (1997), 'Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations', *J Membrane Sci*, 137, 145-154.