



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Rapporto PERT3
"Modellizzazione di membrane"

Paolo Greppi



RAPPORTO PERT3 - "MODELLIZZAZIONE DI MEMBRANE"

Paolo Greppi (Università di Genova, Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni, dell'Ambiente e del Territorio)

Settembre 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 e scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

DICAT

Dipartimento di **Ingegneria delle Costruzioni, dell'Ambiente e del Territorio**

16145 GENOVA - Via Montallegro, 1 - Tel. 39 - 010 3532491 - Fax 39 - 010 3532546

Ricerca di Sistema Elettrico

Piano Annuale di Realizzazione 2008-2009

Rapporto PERT3 “Modellizzazione di Membrane”

Autore: Paolo Greppi

Relatori: E. Arato, B. Bosio

PERT – *Process Engineering Research Team*

16145 GENOVA - Via Opera Pia, 15 - Tel. 39 - 010 3536504 - Fax 39 - 010 3532589

Sommario

1	Introduzione.....	3
2	Modelli a parametri concentrati.....	4
2.1	Unità con connettività uno-due	4
2.2	Unità con connettività due-due	6
2.3	Composizioni efficaci	8
2.4	Analisi dei gradi di libertà.....	10
3	Sviluppo dei modelli a parametri concentrati.....	13
3.1	Modello uno-due	13
3.2	Modello due-due	16
4	Modelli a parametri distribuiti.....	17
5	Implementazione.....	18
5.1	Strumento general purpose LIBPF™.....	18
5.2	LIBPF™ GASMEM	19
6	Convalidazione	29
6.1	Ipotesi modellistiche	29
6.2	Caso a stadio singolo per post-combustion.....	29
6.3	Caso a stadio singolo con permeate sweep per post-combustion	31
6.4	Caso a tre stadi per post-combustion	32
6.5	Caso a doppio stadio per l'upgrading di biogas con membrane a trasporto facilitato...	34
6.6	Caso a doppio stadio per l'upgrading di biogas.....	35
7	Applicazione.....	38
7.1	Limiti di batteria.....	38
7.2	Processo benchmark.....	38
7.3	Processo di upgrading	40
7.4	Parametri di performance.....	42
8	Conclusioni.....	44
9	Indice delle figure	46
10	Indice delle tabelle.....	47
11	Indice dei listati.....	48
12	Simbologia.....	49
13	Riferimenti.....	51

1 Introduzione

Questo rapporto rappresenta il *deliverable* relativo complessivamente ai punti B e C sulla modellizzazione di membrane di cui all'Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e UNIGE, DICAT, gruppo PERT (rif. [Pert2010]), realizzato nel quadro dell'Obiettivo C (Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete), sotto-obiettivo C.1 (Analisi dello stato dell'arte dei processi di rimozione della CO₂ da biogas) del Progetto 2.1.2 (Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti) del piano annuale di realizzazione ricerca di sistema elettrico 2008-09, area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente", tematica di ricerca "Sviluppo e diffusione dell'uso delle fonti rinnovabili: energia elettrica da biomasse".

In particolare, sono stati sviluppati modelli a vario grado di dettaglio, atti alla simulazione di sistemi di separazione di gas per mezzo di membrane, sulla base di un'espressione lineare per il trasporto di materia.

Con riferimento a [Greppi2011a], paragrafo "Tipi di modelli", in base agli obiettivi del progetto, ci si è orientati verso un modello del modulo a membrane finalizzato a *equipment design, rating e simulation* (quindi formulato in termini di permeanza) e predisposto per l'integrazione in modelli di processo.

Sono quindi risultati necessari modelli auto-inizializzanti e robusti, con derivate analitiche. Considerato inoltre il requisito emerso dalla *review* [Greppi2011a] di realizzare un modello a parametri distribuiti mono-dimensionale, si è optato per una formulazione "costruttivista", basata su un'unità fondamentale a parametri concentrati che viene opportunamente replicata e interconnessa, piuttosto che su una più astratta formulazione in termini di equazioni differenziali. Questo approccio infatti consente una più immediata corrispondenza fra modelli e realtà fisica e rende più intuitiva l'inizializzazione dei modelli stessi.

Il presente rapporto descrive il modello semplificato a parametri concentrati e il modello preliminare di dettaglio a parametri distribuiti sviluppati, come concordato, con specifico riferimento alle membrane polimeriche testate dai *partner*. I modelli sono stati poi preliminarmente convalidati sulla base dei dati di letteratura.

I modelli delle membrane sono inoltre stati integrati in un modello complessivo del processo di *upgrading* del biogas, che calcola direttamente i parametri di prestazione, permettendo così il confronto con altre tecnologie convenzionali ed innovative per la rimozione dell'anidride carbonica da biogas.

Nel dettaglio il rapporto presenta la descrizione dei modelli di unità fondamentale a parametri concentrati e della loro combinazione a formare i modelli a parametri distribuiti, lo sviluppo matematico, l'implementazione numerica, la convalidazione rispetto ai risultati di letteratura ed infine l'applicazione *all'upgrading* del biometano.

Si ringrazia per la collaborazione nello svolgimento del lavoro l'ing. Emilio Audasso.

2 Modelli a parametri concentrati

2.1 Unità con connettività uno-due

Un'unità per la separazione a membrana di una corrente di gas può essere rappresentata, come in Figura 1, come una *black-box* suddivisa in due compartimenti, con un ingresso (alimentazione) e due uscite (permeato e retentato).

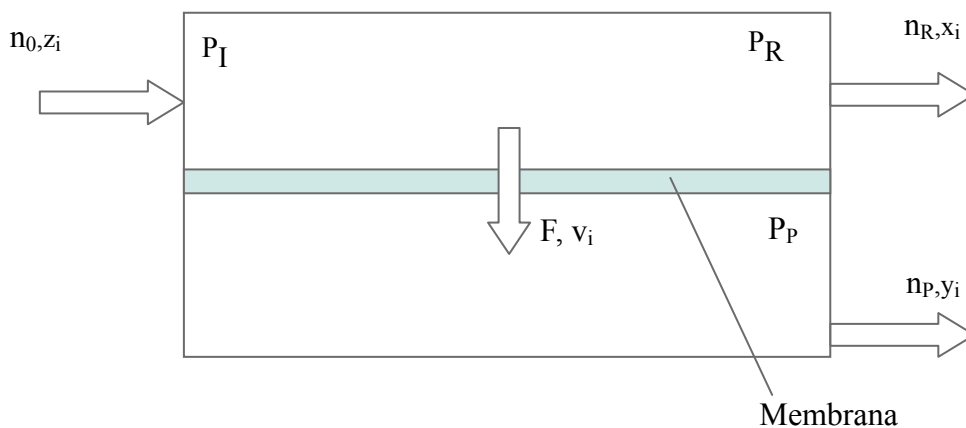


Figura 1 Rappresentazione schematica di una membrana con connettività uno-due

Le quantità in gioco sono:

- Ingresso al comparto ad alta pressione (miscela di gas da separare): n_0, z_i, P_I .
- Trasferimento di materia dal comparto ad alta pressione al comparto a bassa pressione: F, v_i .
- Uscita dal comparto ad alta pressione (retentato): $n_R, x_i, P_R < P_I$.
- Uscita dal comparto a bassa pressione (permeato): $n_P, x_i, p \ll P_I$.

Grandezze note

Se il numero dei componenti è n_c , si considerano note le seguenti $5+2 \cdot n_c$ grandezze: P_I, P_R, p, n_0, A, Q_i e z_i .

Incognite

Le incognite sono $2+2 \cdot n_c$: n_P, n_R, x_i e y_i .

Equazioni

Le frazioni molari devono rispettare le condizioni di chiusura (2 equazioni):

$$\sum x_i = 1 \text{ (frazioni molari del retentato)} \quad (1)$$

$$\sum y_i = 1 \text{ (frazioni molari del permeato)} \quad (2)$$

I bilanci di materia in moli per ogni componente sono esprimibili dalla seguente formula (n_c equazioni):

$$n_0 \cdot z_i = n_R \cdot x_i + n_P \cdot y_i \quad (3.A)$$

Si introduce una nuova variabile P che rappresenti la pressione efficace nel comparto del retentato, assunta pari alla media aritmetica tra la pressione in entrata e la pressione in uscita.

$$P = \frac{P_I + P_R}{2} \quad (4)$$

La pressione efficace nel comparto del permeato p è pari alla pressione di uscita del permeato P_p.

Le n_c equazioni per il trasporto attraverso la membrana di ogni componente sono:

$$F_i = Q_i \cdot A \cdot (P \cdot X_i - p \cdot Y_i) \quad (5)$$

dove X_i e Y_i sono definite come le frazioni molari efficaci rispettivamente lato retentato e lato permeato, che verranno espresse in seguito come opportune funzioni delle frazioni molari in uscita e in ingresso ai due compartimenti: $Y_i = f(y_i)$ e $X_i = f(x_i, z_i)$ (si veda il capitolo "Concentrazioni medie").

Le equazioni per il trasporto di ogni componente possono essere riscritte come:

$$n_p \cdot y_i = Q_i \cdot A \cdot (P \cdot X_i - p \cdot Y_i) \quad (5.A)$$

Si hanno in totale 2+2·n_c equazioni (1, 2, 3.A e 5.A) che corrispondono alle 2+2·n_c incognite.

Formulazione adimensionale

Si è valutato conveniente riformulare il problema introducendo delle nuove variabili in modo da adimensionalizzarlo.

Sulla base del bilancio complessivo di materia:

$$n_0 = n_P + n_R \quad (6.A)$$

si può introdurre una nuova variabile adimensionale Θ (*stage-cut*), definita come la frazione dell'alimentazione che permea attraverso la membrana:

$$\Theta = \frac{n_P}{n_0} \quad (7.A)$$

di conseguenza si ottiene:

$$\frac{n_R}{n_0} = 1 - \Theta \quad (8)$$

e:

$$\frac{n_R}{n_P} = \frac{1 - \Theta}{\Theta} \quad (9)$$

Analogamente, sulla base del bilancio del singolo componente i-esimo, si può definire lo *stage-cut* del singolo componente (θ_i):

$$\theta_i = \frac{n_P \cdot y_i}{n_0 \cdot z_i} = \Theta \cdot \frac{y_i}{z_i} \quad (10.A)$$

Sommando su tutti i componenti l'espressione $\theta_i \cdot z_i$ si ottiene:

$$\sum \theta_i \cdot z_i = \Theta \cdot \sum \frac{y_i}{z_i} \cdot z_i = \Theta \cdot \sum y_i = \Theta \quad (11.A)$$

Due ulteriori grandezze adimensionali utili sono: il rapporto delle pressioni efficaci attraverso la membrana:

$$\delta = \frac{P}{p} \quad (12)$$

e il fattore di permeazione del componente i-esimo:

$$R_i = \frac{Q_i \cdot A \cdot p}{n_0} \quad (13.A)$$

L'equazione di trasporto per il singolo componente (5) può essere riscritta quindi come:

$$y_i = \frac{R_i}{\Theta} \cdot (\delta \cdot X_i - Y_i) \quad (14.A)$$

2.2 Unità con connettività due-due

In certi casi le unità di separazione gas vengono operate con un secondo ingresso al comparto a bassa pressione (*permeate sweep*), in tal caso l'unità fondamentale è rappresentabile (vedi Figura 2) come una *black-box* con due ingressi (alimentazione e *permeate sweep*) e due uscite (permeato e retentato).

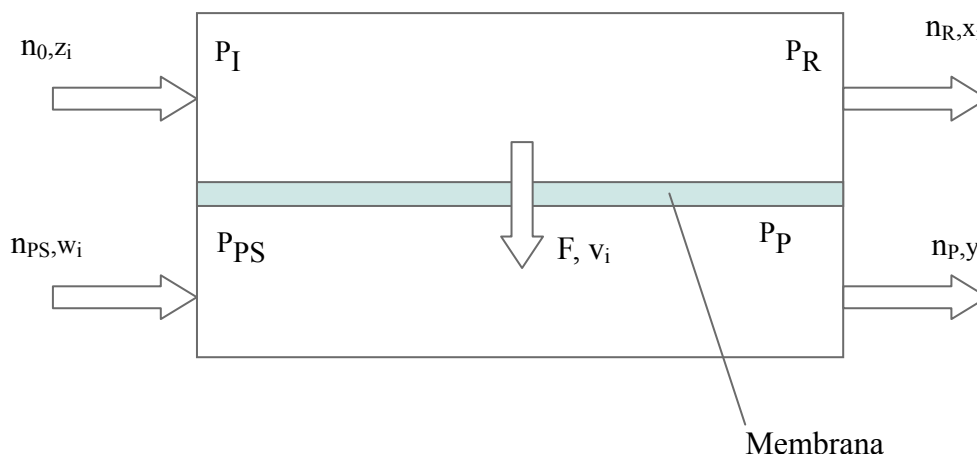


Figura 2 Rappresentazione schematica di una membrana con connettività due-due

Questa rappresentazione è inoltre più conveniente per discretizzare unità con flusso assiale lato permeato; va osservato che nel caso della modellizzazione a parametri concentrati non è importante se il flusso lato permeato e lato retentato abbiano lo stesso verso o versi opposti.

Le quantità in gioco sono:

- Ingresso al comparto ad alta pressione (miscela di gas da separare): n_0, z_i, P_I
- Ingresso al comparto a bassa pressione (*permeate sweep*): n_{PS}, w_i, P_{PS}
- Trasferimento di materia dal comparto ad alta pressione al comparto a bassa pressione: F, v_i
- Uscita dal comparto ad alta pressione (retentato): $n_R, x_i, P_R < P_I$

- Uscita dal comparto a bassa pressione (permeato): $n_p, x_i, P_p \ll P_1$

Grandezze note

Se il numero dei componenti è n_c , si considerano note le seguenti $6+3 \cdot n_c$ grandezze: $P_1, P_R, p, n_0, n_{PS}, A, Q_i, w_i$ e z_i .

Incognite

Le incognite sono $2+2 \cdot n_c$: n_p, n_R, x_i e y_i .

Equazioni

In questo caso le equazioni da considerare saranno:

1. le condizioni di chiusura sulle frazioni molari del retentato (1) e del permeato (2)
2. i bilanci di materia per ogni componente :

$$n_0 \cdot z_i + n_{PS} \cdot w_i = n_R \cdot x_i + n_p \cdot y_i \quad (3.B)$$

3. le equazioni di trasporto attraverso la membrana per ogni componente:

$$n_p \cdot y_i = Q_i \cdot A \cdot (P \cdot X_i - p \cdot Y_i) + n_{PS} \cdot w_i \quad (5.B)$$

Anche in questo caso la forza spingente viene espressa in funzione delle frazioni molari efficaci lato retentato (X_i) e lato permeato (Y_i), definite a loro volta come opportune funzioni delle frazioni molari in uscita e in ingresso ai due compartimenti: $Y_i = f(y_i, w_i)$ e $X_i = f(x_i, z_i)$.

Si hanno in totale $2+2 \cdot n_c$ equazioni (1, 2, 3.B e 5.B) che corrispondono alle $2+2 \cdot n_c$ incognite.

Formulazione adimensionale

Anche in questo caso appare conveniente riformulare il problema introducendo delle nuove variabili in modo da adimensionalizzarlo.

Sulla base del bilancio complessivo di materia:

$$n_0 + n_{PS} = n_p + n_R \quad (6.B)$$

e definendo una nuova variabile per rappresentare la portata totale in ingresso nella sotto-unità:

$$N = n_0 + n_{PS} \quad (15)$$

si può introdurre una nuova variabile adimensionale Θ^* definita come:

$$\Theta^* = \frac{n_p}{n_0 + n_{PS}} = \frac{n_p}{N} \quad (7.B)$$

Si osserva che in questo caso Θ^* non rappresenta lo *stage-cut*, ma piuttosto una resa di separazione.

Analogamente, sulla base del bilancio del singolo componente i -esimo, si può definire una nuova variabile θ^*_i :

$$\theta^*_i = \frac{n_p \cdot y_i}{n_{PS} \cdot w_i + n_0 \cdot z_i} = \frac{\frac{n_p \cdot y_i}{N}}{\frac{n_{PS} \cdot w_i + n_0 \cdot z_i}{N}} = \frac{\Theta^* \cdot y_i}{\frac{n_{PS} \cdot w_i + n_0 \cdot z_i}{N}}$$

Definendo λ_i pari alla frazione molare media alimentata:

$$\lambda_i = \frac{n_{PS} \cdot w_i + n_0 \cdot z_i}{N} \quad (16)$$

l'equazione precedente può essere espressa più compattamente nella forma:

$$\theta^*_i = \frac{\Theta^* \cdot y_i}{\lambda_i} \quad (10.B)$$

Sommando su tutti i componenti l'espressione, $\theta_i \cdot \lambda_i$ si ottiene:

$$\sum \theta_i \cdot \lambda_i = \Theta^* \cdot \sum \frac{y_i}{\lambda_i} \cdot \lambda_i = \Theta^* \cdot \sum y_i = \Theta^* \quad (11.B)$$

Ridefinendo il fattore di permeazione del componente i-esimo per tenere conto del *permeate sweep*:

$$R^*_i = \frac{Q_i \cdot A \cdot p}{N} \quad (13.B)$$

l'equazione di trasporto per il singolo componente (5.B) può essere riscritta come:

$$y_i = \frac{R^*_i}{\Theta^*} \cdot (\delta \cdot X_i - Y_i) + \frac{n_{PS} \cdot w_i}{\Theta^* \cdot N} \quad (14.B)$$

Da notare che se si pone $n_{PS}=0$ si ottiene: $\Theta^* = \Theta$, $\theta^*_i = \theta_i$, $\lambda_i = z_i$ e $R^*_i = R_i$, ritornando così alle equazioni relative alla connettività uno-due.

2.3 Composizioni efficaci

Nei paragrafi precedenti sono state lasciate indefinite le espressioni delle frazioni molari efficaci lato retentato (X_i) e lato permeato (Y_i) in funzione delle frazioni molari in uscita e in ingresso ai due compartimenti: $Y_i = f(y_i)$ o $Y_i = f(y_i, w_i)$ se è presente il *permeate sweep*, e $X_i = f(x_i, z_i)$. Queste frazioni molari efficaci dipendono dalla ipotesi fluidodinamica che si assume, e si possono imporre secondo tre approcci:

- CSTR;
- “RTSC”;
- Media lineare.

CSTR

Il modello Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR), da un punto di vista fluidodinamico, corrisponde alla perfetta miscelazione e porta a fissare le concentrazioni medie pari a quelle in uscita, vedi Figura 3, dove le linee orizzontali nelle sotto-unità rappresentano la frazione molare di un componente, pari alla frazione di uscita da ciascuna sotto-unità.

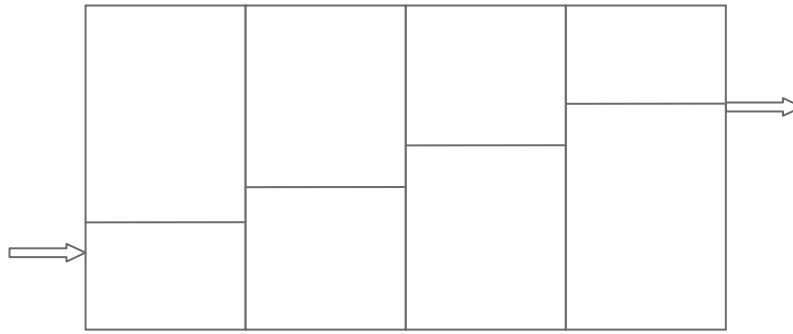


Figura 3 Composizioni efficaci secondo l'approccio Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR) per una membrana discretizzata come quattro unità a parametri concentrati

Ad esempio per il comparto del retentato con l'ipotesi CSTR si pone $X_i=x_i$. Ciò porta ad un sistema di equazioni implicito, quindi più complesso, che non permette di trovare una soluzione analitica per $n_c > 2$.

“RTSC”

Indichiamo con “RTSC”, una sorta di CSTR inverso: le concentrazioni medie sono supposte pari a quelle in entrata.

La situazione può essere schematizzata come in Figura 4, dove le linee orizzontali nelle sotto-unità rappresentano la frazione molare di un componente, pari alla frazione di ingresso in ciascuna sotto-unità; la frazione di uscita da ciascuna sotto-unità sarà differente.

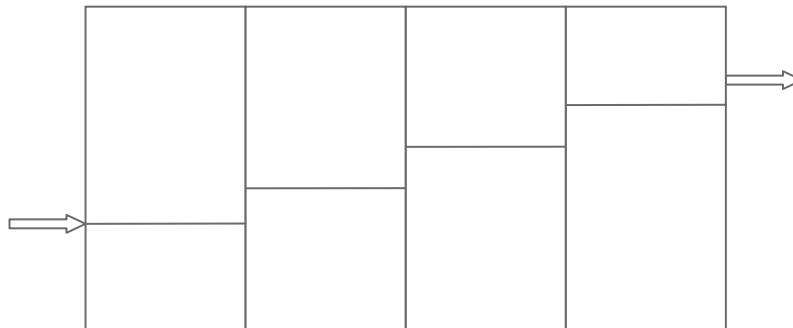


Figura 4 Composizioni efficaci secondo l'approccio "RTSC" ovvero CSTR inverso, per una membrana discretizzata come quattro unità a parametri concentrati

Ad esempio con l'ipotesi “RTSC” per il comparto del retentato si pone $X_i=z_i$.

Si tratta di un'ipotesi poco usata nella modellazione dei processi, ma che porta ad un'interessante semplificazione delle equazioni.

Media lineare

Nei modelli CSTR ed “RTSC” il profilo di concentrazione lungo la membrana è gradini, ovvero per ogni sotto-unità viene considerata una frazione molare costante (*step function*).

Un modello più realistico si ottiene considerando un profilo lineare, vedi Figura 5.

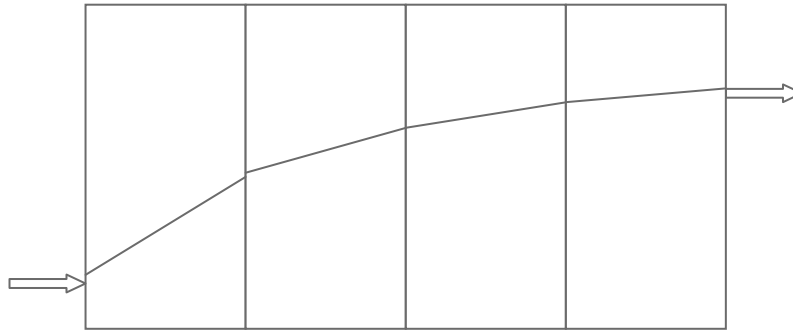


Figura 5 Composizioni efficaci secondo l'approccio lineare per una membrana discretizzata come quattro unità a parametri concentrati

L'approssimazione di profili lineari porta ad assumere come frazioni molari efficaci le medie aritmetiche tra ingresso ed uscita.

Ad esempio per il comparto del retentato si pone $X_i = \frac{x_i + z_i}{2}$. Anche questo modello porta ad un sistema di equazioni implicito che non permette di trovare una soluzione analitica.

2.4 Analisi dei gradi di libertà

Va osservato che la pressione operativa del comparto del retentato non è sempre una variabile indipendente. Infatti, se vi è un eccesso di area permeante o per basse portate, può avvenire la completa permeazione dell'intera portata in ingresso.

In tal caso bisogna distinguere tra la pressione in ingresso dell'alimentazione P_1 e quella a cui si equilibra il comparto del retentato, e se necessario si può immaginare una perdita di carico localizzata in ingresso che porti la pressione da quella in ingresso a quella determinata dal flusso attraverso la membrana P .

Anche se si tratta di una circostanza altamente improbabile in condizioni di funzionamento reali (nelle quali si opera piuttosto con area insufficiente e flusso massimo), va tenuta in conto nello scrivere le equazioni e nella definizione delle variabili adimensionali.

Una volta superate le condizioni di completa permeazione, per portate in ingresso ancora più basse si può venire a creare un fenomeno di inversione del flusso per il quale dall'uscita del retentato tenderà ad entrare una del fluido. Per evitare questo flusso inverso si può inserire in uscita al retentato una valvola di ritegno (*check valve*).

Escludendo l'inversione del flusso, e considerando la configurazione uno-due, verranno di seguito discusse le condizioni per la completa permeazione, in termini del parametro adimensionale "rapporto limite tra le pressioni del compartimento del retentato e del permeato" δ_{CP} , per il quale tutta la portata in ingresso viene trasferita al comparto del permeato.

Singolo componente

Nel caso di un componente puro, la frazione molare sarà unitaria da entrambi i lati della membrana per tutta la sua lunghezza, quindi l'equazione (5) diventa:

$$F = Q \cdot A \cdot (P - p)$$

Applicando l'equazione adimensionale (11.A) si ottiene:

$$\Theta = R \cdot (\delta - 1) \quad (17)$$

Sostituendo nell'espressione (17) il valore $\Theta=1$ si può ricavare il valore di δ_{CP} :

$$\delta_{CP} = \frac{1+R}{R}$$

L'area corrispondente quindi alla completa permeazione (A_{CP}) sarà:

$$A_{CP} = \frac{n_0}{(\delta-1) \cdot Q \cdot p}$$

Due componenti

La (14.A) per il caso $n_c = 2$ dà luogo alle due espressioni:

$$y_1 = \frac{R_1}{\Theta} \cdot (\delta \cdot x_1 - y_1)$$

$$y_2 = \frac{R_2}{\Theta} \cdot (\delta \cdot x_2 - y_2)$$

Il valore di δ_{CP} può essere determinato partendo da queste espressioni, imponendo $y_i = z_i$ e $\Theta=1$:

$$(1 + R_1) \cdot z_1 = R_1 \cdot \delta \cdot x_1$$

$$(1 + R_2) \cdot (1 - z_1) = R_2 \cdot \delta \cdot (1 - x_1)$$

a questo punto esplicitando x_i , sfruttando le normalizzazioni e sommando:

$$1 = \frac{(1 + R_1) \cdot z_1}{R_1 \cdot \delta} + \frac{(1 + R_2) \cdot (1 - z_1)}{R_2 \cdot \delta}$$

da cui:

$$\delta_{CP} = \frac{1 + R_2}{R_2} + \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \cdot z_1$$

questa espressione può essere confrontata con quella per il caso $n_c = 1$ ricavata sopra:

$$\delta_{CP} = \frac{1 + R}{R}$$

Se $R_2 > R_1$, ovvero il componente 2 è più rapido, $\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} > 0$, quindi il valore soglia del rapporto

tra le pressioni δ_{CP} si può calcolare con un'equazione simile a quella valida per un solo componente, sulla base del fattore di permeazione del componente più rapido (2), incrementata

del termine $\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \cdot z_1$ dovuto al componente più lento (1). Se esprimiamo il fattore di

permeazione del componente più rapido R_2 sulla base di quello del componente più lento R_1 usando la definizione di selettività o fattore di separazione:

$$\alpha_{2,1} = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2 \cdot A \cdot p}{n_0} \cdot \frac{n_0}{Q_1 \cdot A \cdot p} = \frac{R_2}{R_1} > 1 \text{ e } R_1 = \frac{R_2}{\alpha_{2,1}}$$

il valore soglia per la completa permeazione diventa:

$$\delta_{CP} = \frac{1+R_2}{R_2} + \frac{(\alpha_{2,1}-1) \cdot z_1}{R_2}$$

Più di due componenti

In questo caso, sempre partendo dalla (14.A) e sfruttando la normalizzazione, si ottiene:

$$\begin{aligned} (1+R_1) \cdot z_1 &= R_1 \cdot \delta \cdot x_1 \\ (1+R_2) \cdot z_2 &= R_2 \cdot \delta \cdot x_2 \end{aligned}$$

...

$$(1+R_{n_c}) \cdot \left(1 - \sum_{n_c-1} z_i\right) = R_{n_c} \cdot \delta \cdot \left(1 - \sum_{n_c-1} x_i\right)$$

quindi esplicitano le x_i e sommando le n_c equazioni si ottiene:

$$\delta_{CP} = \frac{1+R_N}{R_{n_c}} + \sum_{n_c-1} \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_{n_c}} \right) \cdot z_i$$

questa espressione può essere confrontata con quella per il caso $n_c = 2$ ricavata sopra:

$$\delta_{CP} = \frac{1+R_2}{R_2} + \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \cdot z_1$$

Anche in questo caso supponendo che i componenti siano in ordine di velocità di permeazione decrescente:

$$i > j \square R_i > R_j$$

e in particolare $R_N > \{R_i\}$, $\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_{n_c}} > 0$ per ogni i , quindi δ_{CP} si può calcolare sulla base del

fattore di permeazione del componente più rapido ($i = n_c$), incrementata dei termini $\left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_{n_c}} \right) \cdot z_i$ dovuti ai componenti più lenti ($1 \dots n_c-1$). Se esprimiamo il fattore di permeazione

del componente più veloce R_{n_c} sulla base dell' i -esimo componente più lento R_i usando la definizione di selettività o fattore di separazione:

$$\alpha_{N,i} = \frac{Q_N}{Q_i} = \frac{Q_N \cdot A \cdot p}{n_0} \cdot \frac{n_0}{Q_i \cdot A \cdot p} = \frac{R_N}{R_i} > 1 \text{ e } R_i = \frac{R_N}{\alpha_{N,i}} \quad (18)$$

il valore soglia per la completa permeazione diventa:

$$\delta_{CP} = \frac{1+R_N}{R_N} + \sum_{N-1} \frac{(\alpha_{N,i}-1) \cdot z_i}{R_N}.$$

Quest'espressione può essere interpretata come segue:

- Se tutti i componenti permeano alla stessa velocità ($\alpha_{N,i} = 1$) il rapporto critico tra le pressioni efficaci δ_{PC} che determina la completa permeazione è controllato unicamente dal primo termine;
- Il senso del primo termine è che, per alti fattore di permeazione, il rapporto critico tra le pressioni efficaci tende a 1 a indicare che le condizioni di completa permeazione sono facili da raggiungere;
- Il senso del secondo termine è che quando sono presenti componenti molto lenti ($\alpha_{N,i} \gg 1$), questi ultimi possono diventare controllanti e impedire la completa permeazione, a patto che il prodotto tra la selettività e la frazione molare in ingresso sia confrontabile con il fattore di permeazione del componente più veloce: $\alpha_{N,i} \cdot z_i \approx R_N$.

3 Sviluppo dei modelli a parametri concentrati

Sostituendo le espressioni di X_i e Y_i in base al tipo di media assunta per le concentrazioni nella (14.A) per la connettività uno-due oppure nella (14.B) per la connettività due-due, è possibile ottenere un'espressione di y_i .

Solo in certi casi è possibile una risoluzione analitica. Negli altri casi si procede numericamente stimando un valore per la sola variabile Θ (o la variabile Θ^*) che sostituita nell'equazione (10.A) (ovvero nella (10.B)) fornirà il valore dei θ_i (ovvero dei θ^*_i). Attraverso tale espressione è possibile calcolare le partizioni di tutti i componenti se è nota la partizione complessiva Θ (o Θ^*).

Questo permette di semplificare la procedura iterativa proposta in [Davis2002] come segue:

1. stima dello *stage-cut* complessivo Θ / Θ^*
2. calcolo degli *stage-cut* dei componenti θ_i / θ^*_i .
3. risoluzione iterativa dell'equazione $\sum z_i \cdot \theta_i = \Theta$ ovvero $\sum \theta^*_i \cdot \lambda_i = \Theta^*$ (11.B).

In questo modo il problema algebrico è fortemente semplificato, in quanto non occorre risolvere un sistema algebrico in $2+2 \cdot n_c$ incognite, ma una sola equazione non lineare in una sola incognita.

3.1 Modello uno-due

Fluidodinamica globale "RTSC", due componenti

Si è posto $X_i=z_i$ e $Y_i=y_i$.

Dalle equazioni (2) e (14.A) si ottiene un sistema a 3 equazioni in 3 incognite (Θ , y_1 e y_2):

$$y_1 = \frac{R_1}{\Theta} \cdot (\delta \cdot z_1 - y_1) \quad (19)$$

$$y_2 = \frac{R_2}{\Theta} \cdot (\delta \cdot z_2 - y_2) \quad (20)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (21)$$

Si sostituisce la (21) nella (20):

$$(1 - y_1) = \frac{R_2}{\Theta} \cdot (\delta \cdot z_2 - 1 + y_1) \quad (22)$$

Si ricava Θ dalla (19):

$$\Theta = \frac{R_1 \cdot (\delta \cdot z_1 - y_1)}{y_1} \quad (23)$$

Si sostituisce l'espressione di Θ della (23) nella (22):

$$(1 - y_1) = \frac{R_2 \cdot y_1}{R_1 \cdot (\delta \cdot z_1 - y_1)} \cdot (\delta \cdot z_2 - 1 + y_1) \quad (24)$$

Quest'ultima è un'equazione nella sola incognita y_1 ; si procede quindi con la sua esplicitazione:

$$y_1^2 \cdot \left(1 - \frac{R_2}{R_1}\right) - y_1 \cdot \left(\delta \cdot z_1 + 1 + \frac{R_2}{R_1} \cdot \delta \cdot z_2 + \frac{R_2}{R_1}\right) + \delta \cdot z_1 = 0 \quad (25)$$

ottenendo un'equazione di 2° grado a una variabile y_1 , facilmente risolvibile. Si otterranno 2 soluzioni, di cui una sola fisicamente accettabile.

Fluidodinamica globale CSTR, multi-componente

Si pone $X_i = z_i$ e $Y_i = y_i$.

Per determinare i θ_i si procede partendo dall'equazione (14.A) nella quale si sostituiscono i valori per il modello di Y_i e X_i :

$$y_i = \frac{R_i}{\Theta} \cdot (\delta \cdot x_i - y_i)$$

x_i si ottiene dall'equazione (3.A):

$$x_i = \frac{n_0 \cdot z_i - n_p \cdot y_i}{n_R} = \frac{n_0}{n_R} \cdot z_i - \frac{n_p}{n_R} \cdot y_i = \frac{z_i - \Theta \cdot y_i}{1 - \Theta}$$

Si procede quindi sostituendo il valore di x_i :

$$y_i = \frac{R_i}{\Theta} \cdot \left(\delta \cdot \left(\frac{z_i - \Theta \cdot y_i}{1 - \Theta} \right) - y_i \right)$$

Risolvendo rispetto a y_i si otterrà che:

$$\theta_i = \Theta \cdot \frac{y_i}{z_i} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1 - \Theta}{\delta} \right) \cdot \left(\frac{1}{\Theta} + \frac{1}{R_i} \right)} \quad (26)$$

Fluidodinamica globale "RTSC", multi-componente

Si è posto $X_i = z_i$ e $Y_i = y_i$.

Dall'equazione (14.A) si ottiene:

$$y_i = \frac{R_i}{\Theta} \cdot (\delta \cdot z_i - y_i) = \frac{R_i}{\Theta} \cdot \delta \cdot z_i - \frac{R_i}{\Theta} \cdot y_i$$

da cui è possibile esplicitare il rapporto y_i / z_i :

$$\frac{y_i}{z_i} = \frac{\delta}{1 + \frac{\Theta}{R_i}}$$

Partendo dalla definizione dello stage cut per il singolo componente (θ_i) (10.A) è possibile ottenere l'espressione cercata dei $\theta_i = f(\Theta)$ che permette la risoluzione iterativa:

$$\theta_i = \Theta \cdot \frac{y_i}{z_i} = \frac{\delta}{\frac{1}{\Theta} + \frac{1}{R_i}} \quad (27)$$

Fluidodinamica globale CSTR, due componenti

Sostituendo la (26) nella (11.A) per 2 componenti (CO₂ e CH₄) si ottiene:

$$\Theta = \frac{z_{CO_2}}{1 + \left(\frac{1-\Theta}{\delta}\right) \cdot \left(\frac{1}{\Theta} + \frac{1}{R_{CO_2}}\right)} + \frac{z_{CH_4}}{1 + \left(\frac{1-\Theta}{\delta}\right) \cdot \left(\frac{1}{\Theta} + \frac{1}{R_{CH_4}}\right)}$$

che è l'equazione in Θ da risolvere.

Rispetto al caso uno-due "RTSC" a due componenti si ottiene un polinomio di terzo grado anziché di secondo, che è teoricamente (ma non praticamente) risolubile analiticamente.

Fluidodinamica globale lineare, multi-componente

L'ipotesi alla base di questo modello implica che $X_i = \frac{z_i + x_i}{2}$.

L'equazione (14.A) diventa:

$$y_i = \frac{R_i}{\Theta} \cdot \left(\delta \cdot \frac{(x_i + z_i)}{2} - y_i \right)$$

Il valore di x_i si ricava dalla (3.A):

$$x_i = \frac{z_i - \Theta \cdot y_i}{1 - \Theta}$$

e si sostituisce nell'equazione:

$$y_i = \frac{R_i}{\Theta} \cdot \left(\delta \cdot \frac{\left(\frac{z_i - \Theta \cdot y_i}{1 - \Theta} + z_i \right)}{2} - y_i \right)$$

Esplicitando y_i si ottiene:

$$y_i = \frac{z_i \cdot (2 - \Theta)}{\frac{2 \cdot (1 - \Theta)}{\delta} \cdot \left(\frac{\Theta}{R_i} + 1 \right) + \Theta} \quad (28)$$

Da questa si ottiene che θ_i è:

$$\theta_i = \frac{(2 - \Theta)}{\frac{2 \cdot (1 - \Theta)}{\delta} \cdot \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{\Theta} \right) + 1} \quad (29)$$

che è l'espressione cercata dei $\theta_i = f(\Theta)$ che permette la risoluzione iterativa.

3.2 Modello due-due

Fluidodinamica globale "RTSC", multi-componente

Il modello "RTSC" porta a definire Y_i e X_i come:

$$Y_i = w_i \text{ e } X_i = z_i .$$

Sostituendo tali valori nell'equazione (14.A) si ottiene:

$$y_i = \frac{R^*_i}{\Theta^*} \cdot (\delta \cdot z_i - w_i) + \frac{n_{PS} \cdot w_i}{\Theta^* \cdot N} \quad (30)$$

Rispetto al caso con 2 componenti trattato precedentemente si ottiene un sistema più complesso, sono incognite infatti le y_i , le w_i e anche n_{PS} .

Dalla (30) si ottiene però che θ^*_i è esprimibile in modo esplicito in funzione degli ingressi:

$$\theta^*_i = \frac{R^*_i (\delta \cdot z_i - w_i) \cdot N + n_{PS} \cdot w_i}{N \cdot \lambda_i} \quad (31)$$

In questo caso non è quindi necessaria la risoluzione iterativa.

Fluidodinamica globale CSTR multi-componente

Il modello CSTR implica la definizione di Y_i e X_i come:

$$Y_i = y_i \text{ e } X_i = x_i .$$

Sostituendo tali valori nell'equazione (14.A) si ottiene:

$$y_i = \frac{R^*_i}{\Theta^*} \cdot (\delta \cdot x_i - y_i) + \frac{n_{PS} \cdot w_i}{\Theta^* \cdot N} \quad (32)$$

Dal bilancio di materia per il singolo componente (3.B) si ricava il valore di x_i :

$$x_i = \frac{\lambda_i - \Theta \cdot y_i}{(1 - \Theta)} \quad (33)$$

L'equazione (32) diventa quindi:

$$y_i = \frac{R^*_i}{\Theta^*} \cdot \left(\delta \cdot \frac{\lambda_i - \Theta \cdot y_i}{(1 - \Theta)} - y_i \right) + \frac{n_{PS} \cdot w_i}{\Theta^* \cdot N}$$

Risolvendo rispetto y_i si ricava l'equazione (34):

$$y_i = \frac{\lambda_i + \frac{n_{PS} \cdot w_i \cdot (1 - \Theta^*)}{N \cdot R^*_i \cdot \delta}}{\Theta^* + \left(\frac{1 - \Theta^*}{\delta} \right) \left(\frac{\Theta^*}{R^*_i} + 1 \right)} \quad (34)$$

Sostituendo l'equazione (34) nella (10.B) è possibile ottenere l'espressione cercata dei $\theta_i = f(\Theta)$ che permette la risoluzione iterativa.

Fluidodinamica globale lineare, multi-componente

In questo caso Y_i e X_i assumono rispettivamente i valori di:

$$Y_i = \frac{y_i + w_i}{2} \text{ e } X_i = \frac{x_i + z_i}{2} .$$

L'equazione (14.A), sostituendo i valori di Y_i e X_i e di x_i ottenuti dalla (33), diventa:

$$y_i = \frac{R^*_i}{\Theta^*} \cdot \left(\delta \cdot \frac{\lambda_i - \Theta^* \cdot y_i + z_i}{2} - \frac{y_i + w_i}{2} \right) + \frac{n_{PS} \cdot w_i}{\Theta^* \cdot N}$$

Risolvendo rispetto a y_i si ottiene:

$$y_i = \frac{\lambda_i + z_i \cdot (1 - \Theta^*) - \frac{(1 - \Theta^*) \cdot w_i}{\delta} + 2 \frac{n_{PS} \cdot w_i \cdot (1 - \Theta^*)}{(N \cdot R^*_i \cdot \delta)}}{\frac{(1 - \Theta^*)}{\delta} \cdot \left(\frac{2\Theta^*}{R^*_i} + 1 \right) + \Theta^*} \quad (35)$$

Sostituendo nella (10,B) $\theta^*_i = \frac{\Theta^* \cdot y_i}{\lambda_i}$ ottengo:

$$\theta^*_i = \frac{\lambda_i + z_i \cdot (1 - \Theta^*) - \frac{(1 - \Theta^*) \cdot w_i}{\delta} + 2 \frac{n_{PS} \cdot w_i \cdot (1 - \Theta^*)}{(N \cdot R^*_i \cdot \delta)}}{\left(\frac{(1 - \Theta^*)}{\delta} \cdot \left(\frac{2}{R^*_i} + \frac{1}{\Theta^*} \right) + 1 \right) \cdot \lambda_i} \quad (36)$$

Sostituendo i valori ottenuti nella (36) per ogni singolo componente nella (11.B) è possibile ottenere l'espressione cercata dei $\theta^*_i = f(\Theta^*)$ che permette la risoluzione iterativa.

4 Modelli a parametri distribuiti

Per creare una modellizzazione più accurata, l'unità fondamentale a parametri concentrati può essere opportunamente replicata e interconnessa a formare modelli a parametri distribuiti.

Dei quattro possibili modelli fluidodinamici globali effettivamente distribuiti (vedi [Greppi2011b] capitolo "Fluidodinamica" pagina 4) ne sono stati considerati tre, escludendo la configurazione *one-side mixing* (*plug flow* per il retentato, miscelazione completa per il permeato):

- *Co-current*: due *plug flow* con la stessa direzione di flusso (Figura 6);
- *Counter-current*: due *plug flow* con direzione di flusso opposta (Figura 7);
- *Cross-flow*: *plug flow* per il retentato, *free flow* per il permeato (Figura 8).

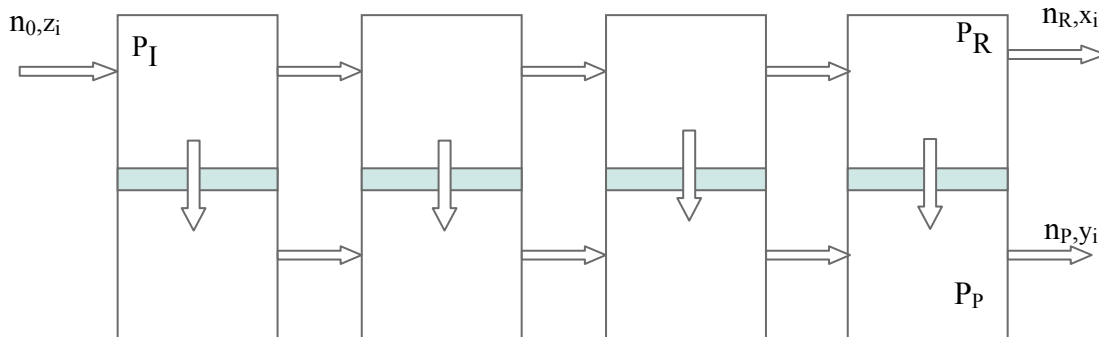


Figura 6 Fluidodinamica globale Co-current

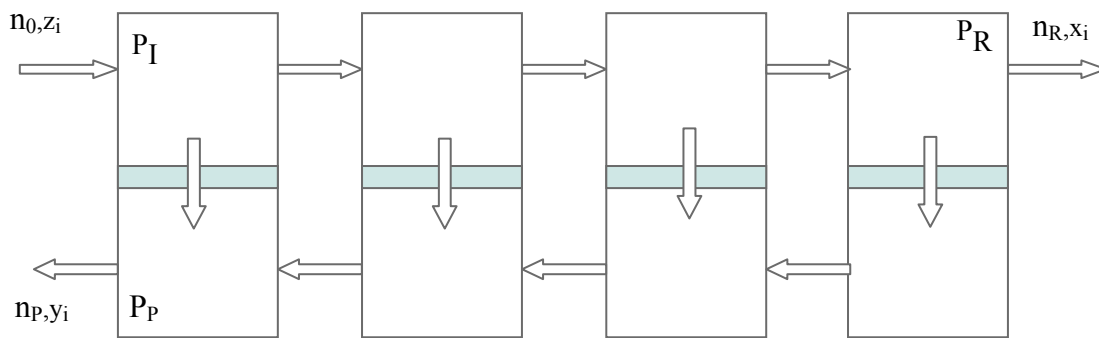


Figura 7 Fluidodinamica globale Counter-current

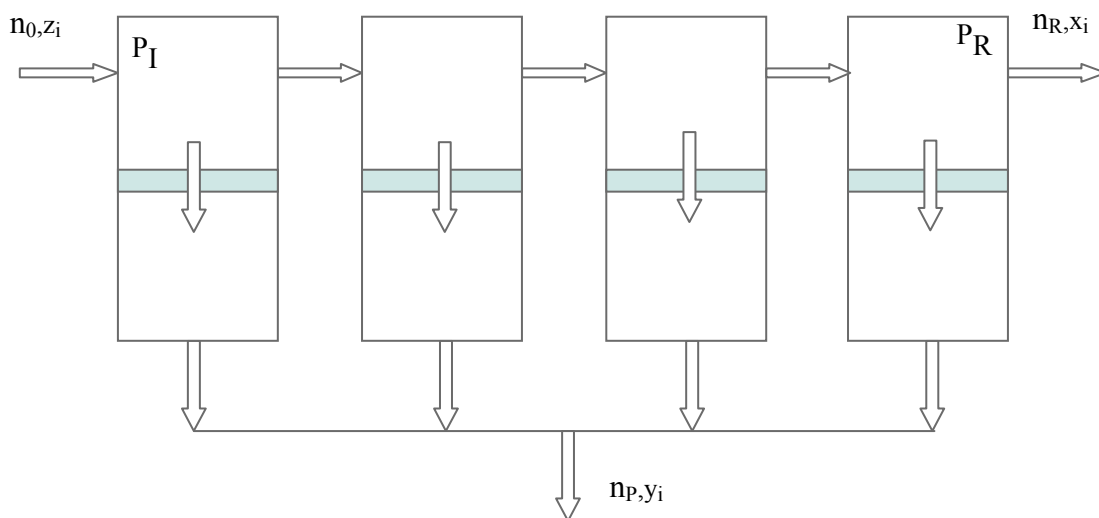


Figura 8 Fluidodinamica globale Cross-flow

Appare evidente che i modelli a parametri distribuiti Co-current e Counter-current possono essere ottenuti replicando l'unità fondamentale a parametri concentrati con connettività due-due, mentre il Cross-flow si ottiene replicando quella con connettività uno-due.

5 Implementazione

Una volta derivati i modelli, si può procedere alla loro implementazione numerica e informatica.

5.1 Strumento general purpose LIBPF™

Lo strumento utilizzato per l'implementazione dei modelli è la tecnologia commerciale LIBPF™ (LIBRARY for Process Flowsheeting) [Greppi2006], [Greppi2007].

LIBPF™ è una libreria di oggetti base familiari all'ingegnere di processo (quantità dimensionate, correnti materiali, scambiatori di calore, reattori, separatori di fase, compressori, colonne, ecc) implementati nel linguaggio di programmazione standard C++ [ISO2003] e resa disponibile sotto forma di un *Software Development Kit* (SDK).

Con il linguaggio C++ e con l'ausilio del LIBPF™ SDK è possibile sviluppare modelli di operazioni unitarie complesse e modelli di processi continui, e quindi di compilarli in un

pacchetto che può poi essere distribuito come un applicativo a sé stante, una versione interattiva dei modelli in grado di calcolarne i bilanci di materia ed energia.

L'interazione con i modelli avviene in modo controllato attraverso l'interfaccia utente; l'interfaccia non permette all'utente la modifica delle configurazioni di processo: le correnti ed unità presenti, i loro collegamenti e le loro configurazioni sono fissate una volta per tutte da chi ha sviluppato il modello.

L'interfaccia permette invece di:

- Impostare i parametri operativi, le condizioni di funzionamento e cambiare le opzioni che sono state rese disponibili da chi ha sviluppato il modello;
- Eseguire calcoli e studi di sensitività;
- Salvare, ripristinare e cancellare i problemi studiati in varie condizioni;
- Consultare interattivamente i risultati per correnti ed unità;
- Esportare i risultati per tutte le correnti sotto forma di fogli elettronici in formato Microsoft Excel o OpenDocument ODF.

In Figura 9 è mostrata una schermata dell'interfaccia utente durante una sessione di calcolo.

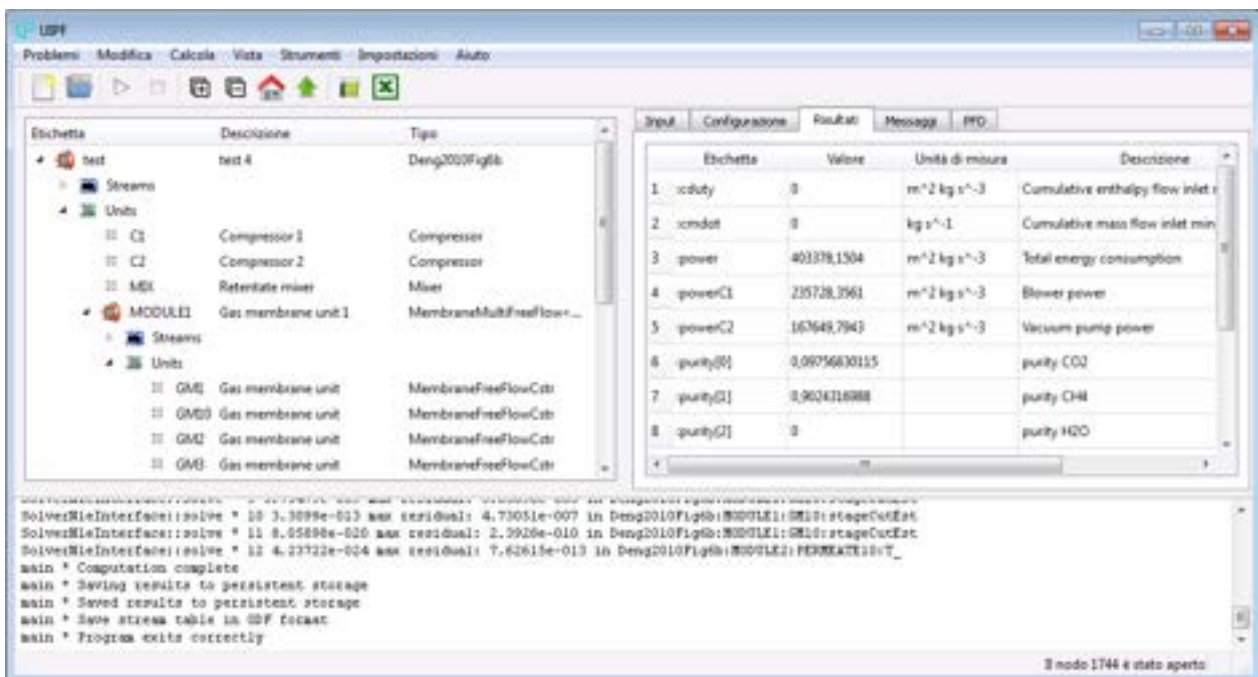


Figura 9 Screenshot dall'interfaccia utente di LIBPF™

LIBPF™ è compatibile con vari sistemi operativi quali Microsoft Windows (XP, Vista e Windows 7), Apple OSX (10.4 o successivo) e Linux (es. Debian 5, Ubuntu 9 o successivi) e supporta 12 lingue differenti.

5.2 LIBPF™ GASMEM

Con il linguaggio C++ e con l'ausilio del LIBPF™ SDK è possibile sviluppare modelli di operazioni unitarie complesse, come già fatto in passato dal gruppo PERT per le celle a

combustibile [Greppi2008], creando un'estensione della libreria per uno specifico dominio applicativo.

Nell'ambito di questo progetto si è creata una tale estensione per il dominio della separazione di gas per mezzo di membrane (LIBPF™ GASMEM), che consiste in circa 2000 *Source Lines of Code* (SLOC) e implementa dieci classi .

LIBPF™ è basato su un approccio orientato agli oggetti (object-oriented) quindi ad ogni entità fisica (oggetto) reale corrisponde un'istanza di oggetto simulato. Ciò che vi è di comune ad un insieme di oggetti simulati può essere generalizzato in una classe, che è un modello per creare oggetti. In base alle unità fondamentali per membrane di separazione gas derivate in precedenza, sono state definite quattro classi a parametri concentrati come mostrato in Tabella 1.

Membrane12Rtsc	Unità con connettività uno-due e fluidodinamica globale “RTSC”
Membrane12Cstr	Unità con connettività uno-due e fluidodinamica globale CSTR
Membrane22Rtsc	Unità con connettività due-due e fluidodinamica globale “RTSC”
Membrane22Linear	Unità con connettività due-due e fluidodinamica globale lineare

Tabella 1 Classi C++ per i modelli a parametri concentrati

Quindi queste classi fondamentali sono state combinate a formare sei classi corrispondenti a modelli a parametri distribuiti (tutti con 10 unità di discretizzazione):

MembraneMulti12<Membrane12Rtsc> MembraneMulti12<Membrane12Cstr>	Modello free flow, e fluidodinamica globale CSTR or “RTSC”
MembraneMulti22RtscCoflow	Modello co-flow, con fluidodinamica globale “RTSC”
MembraneMulti22RtscCounterflow	Modello counter-flow, con fluidodinamica globale “RTSC”
MembraneMulti22LinearCoflow	Modello co-flow, con fluidodinamica globale lineare
MembraneMulti22LinearCounterflow	Modello counter-flow, con fluidodinamica globale lineare

Tabella 2 Classi C++ per i modelli a parametri distribuiti

La connettività per un istanza di modello di tipo MembraneMulti12<> è mostrata in Figura 10, per un modello del tipo MembraneMulti22*Coflow in Figura 11, in questo caso il permeato di ogni sotto-unità passa alla sotto-unità successiva della quale costituirà *il permeate sweep*. Come

nella modellizzazione *in free-flow* il retentato di ciascuna sotto-unità passerà a quella successiva come alimentazione.

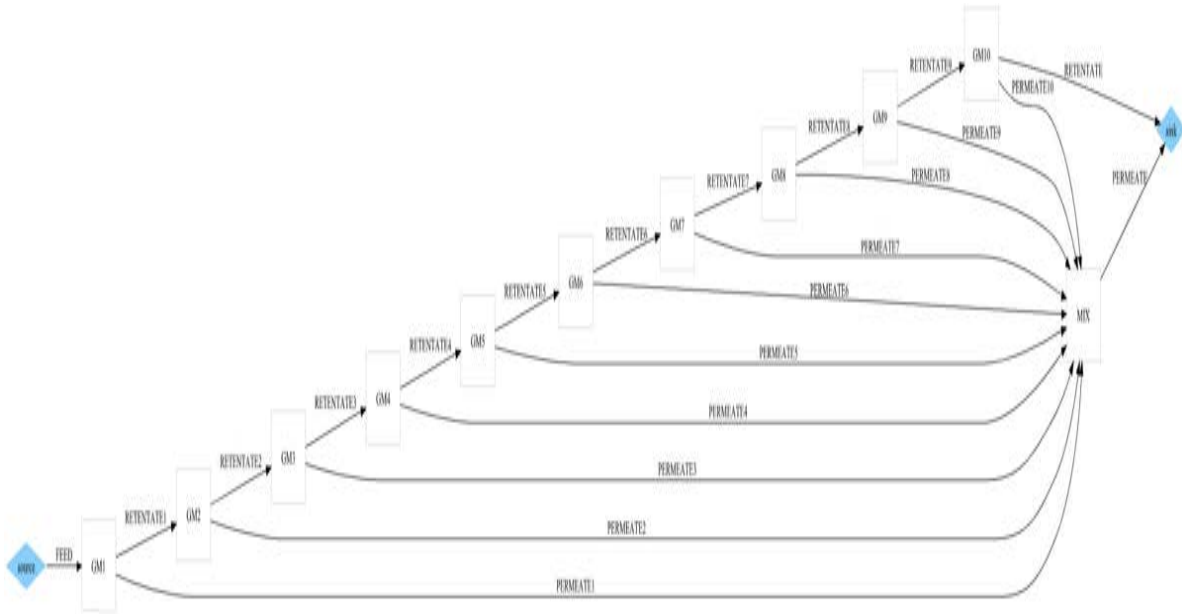


Figura 10 Connettività interna per un istanza di modello di tipo MembraneMulti12<>

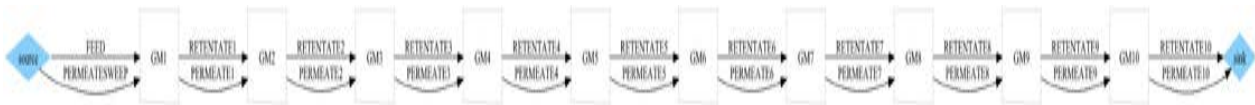


Figura 11 Connettività interna di un istanza di modello del tipo MembraneMulti22*Coflow

Infine in Figura 12 è mostrata la connettività per un modello del tipo MembraneMulti22RtscCounterflow, a differenza del caso in *co-flow* vediamo che il *permeate sweep* definito dall'utente entra nell'ultimo stadio (GM10). Rispetto ai casi precedenti in *coflow* e *free-flow* si vede che in questo caso, mentre il retentato finale è preso dall'ultima sotto-unità, il permeato è preso dalla prima.

Questo implica un'iterazione aggiuntiva per la convergenza dei ricicli interni.

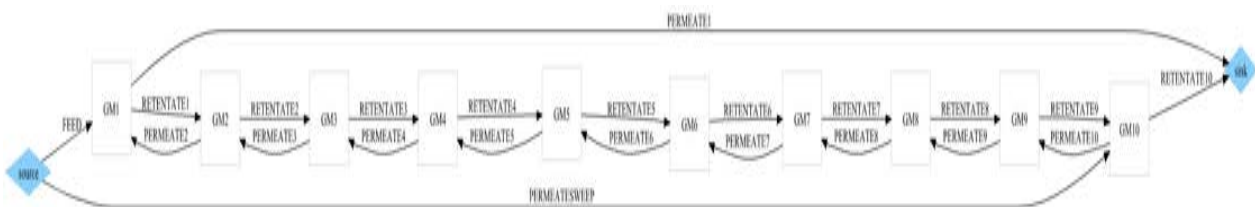


Figura 12 Connettività interna di un istanza di modello del tipo MembraneMulti22RtscCounterflow

Con la libreria LIBPF™ SDK base e con l'estensione LIBPF™ GASMEM è possibile, usando un sottoinsieme molto limitato dei comandi del linguaggio C++, creare facilmente modelli di processi continui di separazione di gas con membrane.

A scopo esemplificativo si riporta nei Listati 1-4 il codice necessario ad assemblare il modello esaminato in seguito Deng2010Fig6b (per maggior compattezza e leggibilità è stato omesso il codice ripetitivo - cosiddetto *boilerplate*):

- 1) Creazione delle operazioni unitarie;
- 2) Connessione delle unità;
- 3) Impostazione dell'alimentazione;
- 4) Impostazione delle condizioni operative delle unità.

```
makeVertex<MembraneMulti12<Membrane12Cstr>> >("MODULE1", "Gas membrane unit 1", options);
makeVertex<MembraneMulti12<Membrane12Cstr>> >("MODULE2", "Gas membrane unit 2", options);
makeVertex<Compressor>("C1", "Compressor 1", options);
makeVertex<Compressor>("C2", "Compressor 2", options);
makeVertex<Mixer>("MIX", "Retentate mixer", options);
```

Listato 1 Codice C++ per la creazione delle unità in LIBPF™ GASMEM

```
makeEdge<StreamVapor>("FEED", "System feed", "source", "out", "C1", "in", options);
makeEdge<StreamVapor>("FEED1", "Membrane 1 feed", "C1", "out", "MODULE1", "feed", options);
makeEdge<StreamVapor>("PERMEATE1", "Permeate from membrane 1", "MODULE1", "permeate", "C2", "in", options);
makeEdge<StreamVapor>("RETENTATE1", "Retentate from membrane 1", "MODULE1", "retentate", "MIX", "in", options);
makeEdge<StreamVapor>("FEED2", "Membrane 2 feed", "C2", "out", "MODULE2", "feed", options);
makeEdge<StreamVapor>("PERMEATE2", "Permeate from membrane 2", "MODULE2", "permeate", "sink", "in", options);
makeEdge<StreamVapor>("RETENTATE2", "Retentate from membrane 2", "MODULE2", "retentate", "MIX", "in", options);
makeEdge<StreamVapor>("RETENTATES", "Total retentate from membranes 1 and 2", "MIX", "out", "sink", "in", options);
```

Listato 2 Codice C++ per la connessione delle unità in LIBPF™ GASMEM

```
Q("FEED.P")->set(1.2, "bar");
Q("FEED.T")->set(40.0+273.15, "K");
S("FEED.flowoption")->set("Nx");
Q("FEED:Tphase.ndot")->set(1000.0/3600.0/22.7107836, "kmol/s");
my_cast<Stream *>(0("FEED"), CURRENT_FUNCTION)->clearcomposition();
Q("FEED:Tphase.x", "CH4")->set(0.65);
```



```
Q("FEED:Tphase.x", "CO2")->set(0.35);
Q("FEED:Tphase.x", "H2O")->set(0.0);
```

Listato 3 Codice C++ per l'impostazione dell'alimentazione in LIBPF™ GASMEM

```
Q("MODULE1.permeance", 0)->set(100.0, "GPU"); // CO2
Q("MODULE1.permeance", 1)->set(100.0/30.0, "GPU"); // methane
Q("MODULE1.permeance", 2)->set(150.0, "GPU"); // H2O
Q("MODULE1.permeance", 3)->set(100.0/50.0, "GPU"); // N2
Q("MODULE1.Ppermeate")->set(1.0, "bar");
Q("MODULE1.A")->set(150.0, "m2");

Q("MODULE2.permeance", 0)->set(100.0, "GPU"); // CO2
Q("MODULE2.permeance", 1)->set(100.0/30.0, "GPU"); // methane
Q("MODULE2.permeance", 2)->set(150.0, "GPU"); // H2O
Q("MODULE2.permeance", 3)->set(100.0/50.0, "GPU"); // N2
Q("MODULE2.Ppermeate")->set(1.0, "bar");
Q("MODULE2.A")->set(50.0, "m2");

S("C1.option")->set("P");
Q("C1.P")->set(40.0, "bar");
Q("C1.theta")->set(0.75);
Q("C1.etaM")->set(0.95);
Q("C1.etaE")->set(0.98);

S("C2.option")->set("P");
Q("C2.P")->set(40.0, "bar");
Q("C2.theta")->set(0.75);
Q("C2.etaM")->set(0.95);
Q("C2.etaE")->set(0.98);
```

Listato 4 Codice C++ per l'impostazione delle condizioni operative delle unità in LIBPF™ GASMEM

Nel seguito verranno documentati nel dettaglio i modelli per le quattro unità fondamentali a parametri concentrati.

Membrane12Rtsc

Unità con connettività uno-due e fluidodinamica globale “RTSC”, è implementata come classe derivata da Separator<N>, il modello che rappresenta un separatore generico a rese di separazione fissa con $N \geq 2$ ingressi, ponendo $N=2$.

I coefficienti $outSplit[2][n_c]$ che sono in input al modello base Separator<2> sono una matrice degli stage cut di ciascun componente, indicizzata dall'ordinale dell'uscita e dall'ordinale del componente,. Gli *stage cut* devono essere positivi (se vengono specificati dei valori negativi, vengono considerati zero).

Le colonne della matrice outSplit devono essere normalizzate, cioè per ogni dato componente, la somma degli *stage cut* del componente verso tutte le uscite deve essere unitaria. Se l'utente specifica gli *stage cut* verso le prime N-1 uscite per un componente tali da avere una somma maggiore di uno, allora tutti gli *stage cut* per quel componente vengono rinormalizzati rispetto alla somma per tutte le uscite. Se invece la somma degli *stage cut* specificati verso le prime N-1 uscite è inferiore o uguale a 1, allora lo *stage cut* verso l'ultima uscita (N) è ottenuto per differenza.

Di conseguenza è preferibile specificare i valori già normalizzati per tutti i componenti e per tutte le uscite tranne l'ultima.

Per il modello Membrane12Rtsc i coefficienti outSplit[2][n_c] nel modello base Separator<2> vengono imposti in base ai bilanci alla membrana.

Le connessioni sono (vedi Figura 13, dove *source* e *sink* sono i blocchi mediante i quali il programma acquisisce i dati in ingresso (*source*) e restituisce i dati in uscita (*sink*) dal flow-sheet):

- *feed* ovvero in1
- *permeate* ovvero out1
- *retentate* ovvero out2.



Figura 13 Connettività per il modello Membrane12Rtsc

Le variabili in ingresso e i risultati, questi ultimi suddivisi tra i quelli propri di Separator<2> e quelli specifici al modello Membrane12Rtsc sono mostrati rispettivamente nelle Tabella 3, Tabella 4 e Tabella 5.

permeance[n _c]	Permeanza di ciascun componente, corrisponde alla variabile Q _i	$\frac{kmol}{s \cdot m^2 \cdot Pa}$
Ppermeate	Pressione del compartimento del permeato	Pa
deltaPretentate	Perdita di carico lato retentato	Pa
A	Area attiva della membrana	m ²

Tabella 3 Variabili in ingresso per il modello Membrane12Rtsc

Le equazioni esplicite (si noti l'espressione per outSplit[0][i] basata sulla (27)) sono mostrate direttamente nel codice nel Listato 5, mentre il codice per l'unica equazione implicita è riportato in Listato 6.

```

delta = (Pinlet - deltaPretentate/2.0) / Ppermeate;
for (int i=0; i < NCOMPONENTS; ++i) {
    permeationFactor[i] = permeance[i]*A*Ppermeate/n0;
    outSplit[0][i] = delta / (One / stageCutEst + One / permeationFactor[i]);
} // for each component
for (j = 0; j < N; ++j) {
    outletstreams_[j]->Tphase->totalflow().clear();
    outSplitTotal[j].clear();
    for (i = 0; i < NCOMPONENTS; i++) {
        outletstreams_[j]->Tphase->totalflow() += ni_[i] * outSplit[j][i];
        outSplitTotal[j] += outSplit[j][i];
    }
    for (i = 0; i < NCOMPONENTS; i++)
        outletstreams_[j]->Tphase->frac(i) = ni_[i] * outSplit[j][i] / outletstreams_[j]-
>Tphase->totalflow();
} // for each outlet stream
for (int i = 0; i < NCOMPONENTS; i++) {
    stageCut += inletstreams_[0]->Tphase->frac(i) * outSplit[0][i];
} // for each component

```

Listato 5 Codice C++ per le equazioni esplicite del modello Membrane12Rtsc

```
stageCutEst - stageCut = 0
```

Listato 6 Codice C++ per l'equazione implicita del modello Membrane12Rtsc

T	Temperatura in uscita, posta pari alla temperatura dell'alimentazione	K
outSplit[2][nc]	Stage cut del componente j allo stream in uscita i, corrisponde alla variabile θ_i	-
outSplitTotal[2]	Resa di separazione per tutti i componenti	-

Tabella 4 Risultati relativi al modello Separator<2>

stageCutEst	stage cut di tentativo, corrisponde alla stima iniziale per la variabile Θ	-
Pretentate	Pressione del compartimento del retentato	Pa
stageCut	corrisponde alla variabile Θ	-
delta	Rapporto di pressione, corrisponde alla variabile δ	Pa/Pa
permeationFactor[n _c]	Fattore di permeazione di ciascun componente, corrisponde alla variabile R _i	-

Tabella 5 Risultati specifici al modello Membrane12Rtsc

Membrane12Cstr

Unità con connettività uno-due e fluidodinamica globale CSTR - è del tutto identica alla precedente Membrane12Rtsc, da cui differisce per una unica equazione (cioè la (26) ottenuta precedentemente), riportata in Listato 7.

```
outSplit[0][i] = One / ( One + ((One - stageCutEst) / delta ) * (One / stageCutEst + One / permeationFactor[i]) );
```

Listato 7 Codice C++ per l'equazione esplicita del modello Membrane12Cstr

Membrane22Rtsc

Unità con connettività due-due e fluidodinamica globale "RTSC", è implementata come classe derivata da MultiExchanger, il modello che rappresenta uno scambiatore di calore opzionalmente reattivo a $N \geq 2$ correnti, ponendo $N=2$.

Il trasferimento di materia tra le due correnti è simulato come se fosse una reazione di tipo MultiReactionTransfer, che coinvolge specie chimiche in fasi diverse.

I coefficienti theta[n_c] che sono in input al modello base MultiReactionTransfer vengono imposti in base ai bilanci alla membrana.

Le equazioni sono completamente esplicite e non è necessario risolvere iterativamente per la variabile Θ^* .

Le connessioni sono (vedi Figura 14):

- retein ovvero in1
- permin ovvero in2
- reteout ovvero out1
- permout ovvero out2.



Figura 14 Connettività per il modello Membrane22Rtsc

Le variabili in ingresso e i risultati, ambedue suddivisi tra i quelli propri di MultiExchanger e quelli specifici al modello Membrane22Rtsc sono mostrati rispettivamente nelle Tabella 6, Tabella 7, Tabella 8 e Tabella 9.

A	Area attiva della membrana e per lo scambio termico	m ²
---	---	----------------

Tabella 6 Variabili in ingresso relative al modello MultiExchanger

permeance[n _c]	Permeanza di ciascun componente, corrisponde alla variabile Q _i	$\frac{kmol}{s \cdot m^2 \cdot Pa}$
deltaPretentate	Perdita di carico lato retentato	Pa
deltaPpermeate	Perdita di carico lato permeato	Pa

Tabella 7 Variabili in ingresso specifiche al modello Membrane22Rtsc

Le equazioni esplicite (si noti l'assegnamento dei theta[i] basato sull'espressione (31)) sono mostrate direttamente nel codice nel Listato 8.

```

delta = (*inlets_[0]->Q("P") - deltaPretentate/2.0) / (*inlets_[1]->Q("P") -
deltaPpermeate/2.0);
for (int i=0; i < NCOMPONENTS; ++i) {
    permeationFactor[i] = permeance[i]*A*(inlets_[1]->Q("P") - deltaPpermeate/2.0)/N;
    lambda[i] = (*inlets_[1]->Q("Tphase.ndotcomps", i) + *inlets_[0]-
>Q("Tphase.ndotcomps", i)) / N;
    mrt_>theta[i] = (N * permeationFactor[i] * (delta * inlets_[0]->Q("Tphase.x", i)
- inlets_[1]->Q("Tphase.x", i)) + inlets_[1]->Q("Tphase.ndotcomps", i)) /
(*inlets_[0]->Q("Tphase.ndotcomps", i) + inlets_[1]->Q("Tphase.ndotcomps", i));
} // for each component
for (int j = 0; j < NCOMPONENTS; j++) {
    phases[1].ndotcomps[j] = outp[0]->flow(j) * theta[j] + outp[1]->flow(j) * (theta[j]
- One);
    phases[0].ndotcomps[j] = -phases[1].ndotcomps[j];
} // for each component j
stageCut.clear();
for (int i = 0; i < NCOMPONENTS; i++) {
    stageCut += lambda[i] * mrt_>theta[i];
} // for each component

```

Listato 8 Codice C++ per le equazioni esplicite del modello Membrane22Rtsc

multiReactions[0]->theta[n_c]	Vettore di stage cuts di ciascun componente, corrisponde allo stage-cut del singolo componente θ^*_i	-
-------------------------------	---	---

Tabella 8 Risultati relativi al modello MultiExchanger

Tavg	Temperatura media in ingresso basata sulla media su base molare tra permeato e retentato	K
stageCut	corrisponde alla variabile Θ^*	-
delta	Rapporto di pressione, corrisponde alla variabile δ	Pa/Pa
N	Portata molare totale delle due alimentazioni	kmol/s
permeationFactor[n_c]	Fattore di permeazione di ciascun componente, corrisponde alla variabile R_i	-
lambda[n_c]	Frazioni molari medie delle due alimentazioni	kmol/kmol

Tabella 9 Risultati specifici al modello Membrane22Rtsc

Membrane22Linear

Unità con connettività due-due e fluidodinamica globale lineare.

È molto simile alla precedente Membrane22Rtsc, da cui differisce perché le equazioni non sono completamente esplicite ed è quindi necessario risolvere iterativamente per la variabile Θ^* , che quindi appare tra i risultati (Tabella 10).

stageCutEst	stage cut di tentativo, corrisponde alla stima iniziale per la variabile Θ^*	-
-------------	---	---

Tabella 10 Risultati specifici al modello Membrane22Linear

Le equazioni esplicite sono identiche rispetto al modello Membrane22Rtsc, differisce unicamente quella per il calcolo dello stage-cut del singolo componente θ^*_i (che è basata sulla (36) ottenuta precedentemente) vedi Listato 9, mentre il codice per l'unica equazione implicita è riportato in Listato 10.

```
mrt_->theta[i] = (lambda[i] + *inlets_[0]->Q("Tphase.x", i) * (One-stageCutEst) -
(One-stageCutEst) * *inlets_[1]->Q("Tphase.x", i) / delta + 2.0 * *inlets_[1]-
>Q("Tphase.ndot") * *inlets_[1]->Q("Tphase.x", i) * (One-stageCutEst) / (N *
permeationFactor[i] * delta)) / (((One-stageCutEst) / delta) * (Quantity(2.0) /
permeationFactor[i] + One / stageCutEst) + One) * lambda[i]);
```

Listato 9 Codice C++ per l'equazione esplicita del modello Membrane22Linear

Listato 10 Codice C++ per l'equazione implicita del modello Membrane22Linear

6 Convalidazione

L'implementazione su LIBPF™ dei modelli di membrana è stata convalidata utilizzando come riferimento i dati di cinque casi reperiti in letteratura, di cui tre relativi alla separazione di CO₂ in scenari di *carbon capture post-combustion* e due per applicazioni di *upgrading* di biogas.

La *carbon capture post-combustion* è il recupero della CO₂ da una corrente composta primariamente da N₂, che si effettua per ridurre il contenuto di anidride carbonica rilasciata in atmosfera dai fumi di combustione provenienti da impianti per la produzione di energia.

Si tratta di un'applicazione analoga all'*upgrading* di biogas, per la quale sono presenti molti lavori in letteratura, anche supportati da esempi numerici che si prestano al confronto.

6.1 Ipotesi modellistiche

Le seguenti specie chimiche sono considerate: CO₂, CH₄, H₂O, N₂ e O₂.

Tutti i fluidi sono considerati in fase gas tranne nei condensatori dei compressori multi-stadio, dove viene calcolato l'equilibrio di fase vapore-liquido con la legge di Raoult.

Le miscele di gas sono considerate miscele ideali di gas perfetti, pertanto le composizioni volumetriche sono identiche con le composizioni molari.

Lo stato di riferimento per le funzioni di stato è il gas perfetto puro, P=1 atm, T= 25 °C.

I calori specifici dei gas ideali (nel limite di bassa pressione) sono tratti dalla raccolta DIPPR (Design Institute for Physical Properties) nella versione del Luglio 1993 riportata in estratto in [Perry1999] 2-198 passim.

Si assumono inoltre le condizioni STP (Standard Temperature & Pressure) in accordo con [Iupac1997]: temperatura 273,15 K e pressione 100 kPa = 22,71 kmol/ Nm³.

Infine, il potere calorifico inferiore del metano LHV[CH₄] è assunto pari a 802618 kJ/kmol = 35340,8 kJ/Nm³.

6.2 Caso a stadio singolo per post-combustion

Lo schema dell'impianto è riportato in Figura 15.

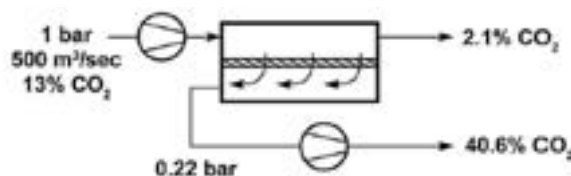


Figura 15 Schema a stadio singolo per post-combustion, tratto da [Merkel2010], Figura 7a

Secondo gli autori questi risultati sono per flusso in controcorrente senza *permeate sweep*; per confrontare i risultati sono stati messi a punto due modelli di questo sistema di separazione:

1. Merkel2010Fig7a con modello di membrana in *free flow* con miscelazione CSTR
2. Merkel2010Fig7aLinearCounterflow con modello a media lineare in controcorrente.

I dati principali in ingresso e in uscita sono riportati in Tabella 11 e in Tabella 12.

Grandezza	Valore
n_0	20,514 kmol s ⁻¹
$z[\text{CO}_2]$	0,13
P_1	1,1 / 1,0 bar
P_p	0,27 / 0,22 bar
A	6,8 10 ⁶ m ²
$Q[\text{CO}_2]$	1000 GPU
$Q[\text{N}_2]$	20 GPU

Tabella 11 Dati chiave in ingresso per lo schema a stadio singolo per post-combustion

Grandezza	Risultati articolo	Risultati LIBPF™ Merkel2010Fig7a (free flow)	Risultati LIBPF™ Merkel2010Fig7aLine arCounterflow
$x[\text{CO}_2]$	2,1 %	5,6 %	2,1%
$y[\text{CO}_2]$	40,6 %	33,5 %	39,4 %
Compressore	7,2 MW	7,41 MW	7,41 MW
Pompa a vuoto	38,8 MW	33,0 MW	38,8 MW
Energia totale	46 MW	40,4 MW	46,2 MW

Tabella 12 Risultati chiave per lo schema a stadio singolo per post-combustion

I dati mancanti sono stati qualificati come segue:

- Temperatura di ingresso 20°C
- Portata volumetrica in ingresso considerata alle condizioni di T e P di ingresso
- Soffiante C1 a stadio singolo, efficienza termodinamica = 70 %, efficienza meccanica = 95 %, efficienza elettrica = 98 %
- Pompa del vuoto C2 a tre stadi, efficienza termodinamica = 68,5 %, efficienza meccanica = 95 %, efficienza elettrica = 98 %, temperatura di refrigerazione tra gli stadi del compressore 40°C
- Perdita di carico lato retentato 100 hPa
- Perdita di carico lato permeato 50 hPa.

Il modello a media lineare in controcorrente riproduce in maniera soddisfacente i dati del riferimento. Il modello in *free flow* ha delle *performance* (in particolare relativamente alla *recovery*) notevolmente peggiori.

6.3 Caso a stadio singolo con permeate sweep per post-combustion

Lo schema dell'impianto è riportato in Figura 16.

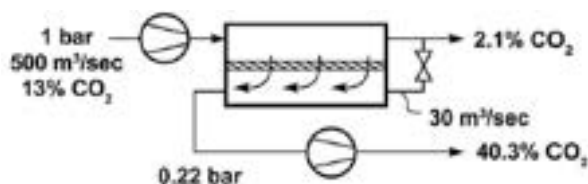


Figura 16 Schema a stadio singolo con permeate sweep per post-combustion tratto da [Merkel2010], Figura 7b

Secondo gli autori questi risultati sono per flusso in controcorrente con *permeate sweep*; per confrontare i risultati è stata realizzata una versione di questo modulo: Merkel2010Fig7bLinearCounterflow con modello a media lineare in controcorrente.

I dati in ingresso e i risultati principali sono riportati in Tabella 13 e in Tabella 14 rispettivamente.

Grandezza	Valore
n_0	20,514 kmol s ⁻¹
$z[\text{CO}_2]$	0,13
P_1	1,1 / 1,0 bar
P_p	0,27 / 0,22 bar
A	$4,3 \cdot 10^6 \text{ m}^2$
$Q[\text{CO}_2]$	1000 GPU
$Q[\text{N}_2]$	20 GPU

Tabella 13 Dati chiave in ingresso per lo schema a stadio singolo con permeate sweep per post-combustion

Grandezza	Risultati articolo	Risultati LIBPF™
$x[\text{CO}_2]$	2,1 %	2,5 %
$y[\text{CO}_2]$	40,6 %	39,4 %
Compressore	7,2 MW	7,36 MW
Pompa a vuoto	38,8 MW	37,8 MW
Energia totale	46 MW	45,14 MW

Tabella 14 Risultati chiave per lo schema a stadio singolo con permeate sweep per post-combustion

I dati mancanti sono stati qualificati come nel caso precedente tranne per:

- Soffiante C1 a tre stadi, efficienza termodinamica = 73 %, efficienza meccanica = 95 %, efficienza elettrica = 98 %, temperatura di refrigerazione tra gli stadi del compressore 40°C.

Come nel caso precedente i risultati si discostano in maniera marginale da quelli riportati del riferimento.

6.4 Caso a tre stadi per post-combustion

Il terzo caso studiato è raffigurato in Figura 17, è un impianto per la separazione di CO₂ da N₂.

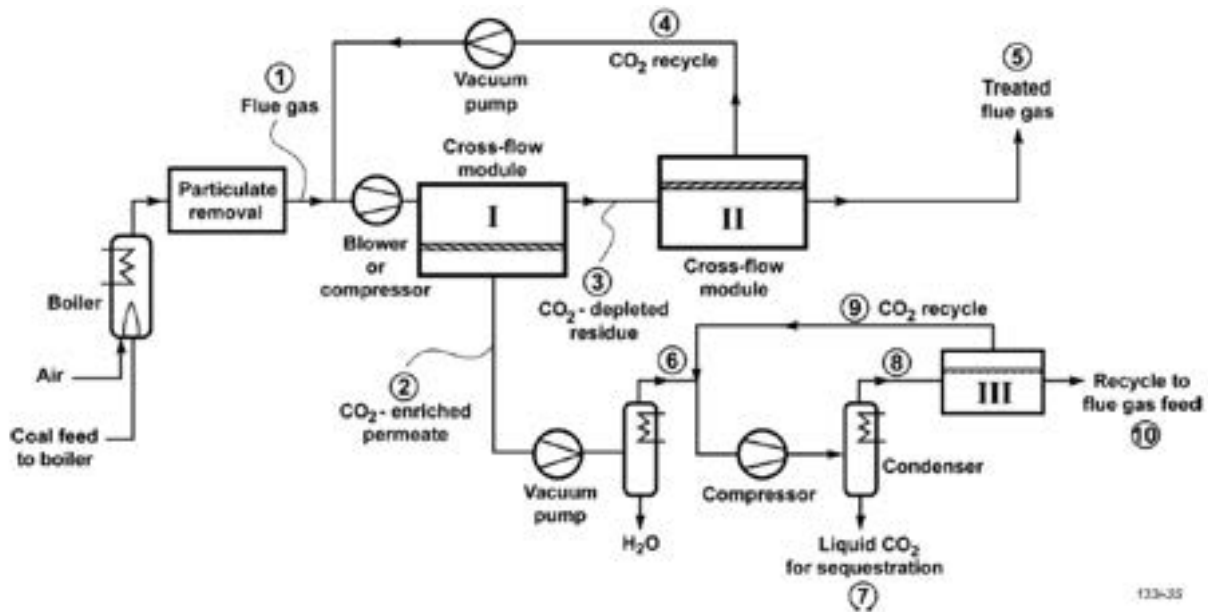


Figura 17 Schema a tre stadi per la separazione di CO₂ da N₂, corrispondente alla figura 11 in [Merkel2010]

L'impianto è costituito da due stadi in serie con riciclo mediante i quali si separa la CO₂ dall'N₂ con in parallelo uno stadio che utilizza il permeato del primo stadio e serve per ricavare CO₂ liquida e separare ancora N₂ da riciclare a monte del primo stadio.

Nel *flowsheet* Merkel2010Fig11 si è utilizzato per le tre unità a membrana il modello *free flow* con fluidodinamica globale CSTR MembraneMulti12<Membrane12Cstr>, senza considerare la parte a monte del primo compressore, ossia la combustione del carbone e la rimozione del particolato.

I dati in ingresso e i risultati principali sono riportati in Tabella 15 e in Tabella 16 rispettivamente.

Grandezza	Valore
n_0	20,514 kmol s ⁻¹
$z[\text{CO}_2]$	11,6%
$z[\text{N}_2]$	73%
$z[\text{O}_2]$	4,4%
$z[\text{H}_2\text{O}]$	11%
A	3 10 ⁶ m ²
Q[CO ₂]	1000 GPU
$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	50

Tabella 15 Dati chiave in ingresso per lo schema a tre stadi per post-combustion

Grandezza	Risultati articolo	Risultati LIBPF™
$x[\text{CO}_2]$ corrente 5	1,8%	1,91%
$x[\text{CO}_2]$ corrente 2	50%	50,6%
$x[\text{H}_2\text{O}]$ corrente 2	29%	18%
$x[\text{CO}_2]$ corrente 4	24%	22,4%
$x[\text{CO}_2]$ corrente 6	70%	61,7%
Recovery CO ₂	90%	88,5%
Purity CO ₂	95%	97,8%
Consumo totale di energia per compressioni	131 MW	161 MW

Tabella 16 Risultati chiave per lo schema a tre stadi per post-combustion

I dati mancanti sono stati qualificati come segue:

- Temperatura di ingresso 20 °C
- Portata volumetrica in ingresso considerata alle condizioni di T e P di ingresso
- Compressori e pompe del vuoto C1, C2 e C3 a tre stadi, efficienza termodinamica = 80 %, efficienza meccanica = 95 %, efficienza elettrica = 98 %, temperatura di refrigerazione tra gli stadi del compressore 40 °C
- Pressione di mandata di C1 220 kPa
- Perdita di carico lato retentato 100 hPa
- Perdita di carico lato permeato 50 hPa
- Permeanza dell'acqua 20000 GPU
- Ripartizione delle superfici tra i tre moduli: GM1 35 %, GM2 65 % e GM3 0,03%.

In questo caso il *matching* è imperfetto nonostante si sia cercato di ottimizzare le efficienze dei compressori. La pubblicazione sembra promuovere come più attrattiva questa tecnologia.

6.5 Caso a doppio stadio per l'upgrading di biogas con membrane a trasporto facilitato

L'esempio (Figura 18) è riferito ad un impianto completo a doppio stadio per l'upgrading di biogas con membrane a trasporto facilitato a geometria *hollow fiber*.

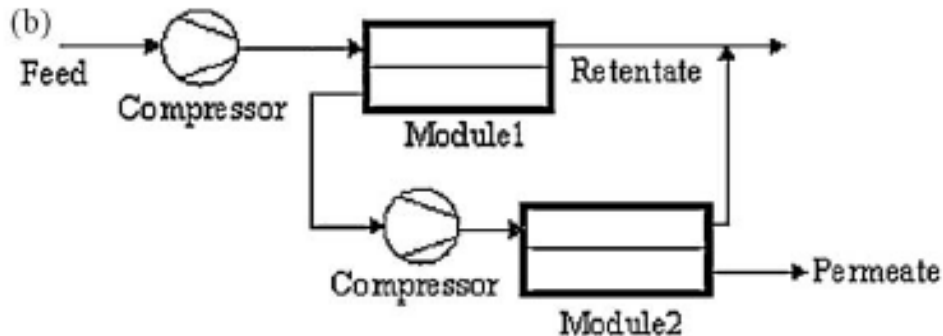


Figura 18 Schema a doppio stadio per l'upgrading di biogas con membrane a trasporto facilitato tratto dalla figura 6b di [Deng2010]

Va sottolineato che per le membrane a trasporto facilitato non è fisicamente corretto applicare l'equazione (5), che si può considerare valida solo nel senso di una linearizzazione in un certo range di condizioni operative; il caso è stato comunque trattato per l'interesse applicativo.

Nel *flowsheet* Deng2010Fig6b, si è utilizzato per le due unità a membrana il modello *free flow* con fluidodinamica globale CSTR MembraneMulti12<Membrane12Cstr>, mentre nel riferimento è stato usato un modello in contro-corrente implementato nello strumento di simulazione in-house ChemBrane integrato all'interno di un ambiente di simulazione di processo commerciale; tale strumento ha la particolarità di calcolare le proprietà dei fluidi con un'equazione di stato cubica.

I dati in ingresso e i risultati principali sono riportati in Tabella 17 e in Tabella 18 rispettivamente.

Grandezza	Valore
n_0	1000 Nm ³ /h = 0,01223 kmol/s
$z[\text{CO}_2]$	0,35
$z[\text{CH}_4]$	0,65
P_{in}	1,2 bar
P_{R}	20 bar
A	1167 m ²
$Q[\text{CO}_2]$	100 GPU
$Q[\text{CH}_4]$	3,33 GPU

Tabella 17 Dati chiave in ingresso per lo schema a doppio stadio per l'upgrading di biogas

Grandezza	Risultati articolo	Risultati LIBPF™
Purity metano	98 %	98,0%
Recovery metano	97,3 %	95,2%
Consumo totale di energia per compressioni	220 kW	217 kW

Tabella 18 Risultati chiave per lo schema a doppio stadio per l'upgrading di biogas

I dati mancanti sono stati qualificati come segue:

- Compressori e pompe del vuoto C1 e C2 a tre stadi, temperatura di refrigerazione tra gli stadi del compressore 40°C
- Perdita di carico lato retentato 0 hPa
- Perdita di carico lato permeato 0 hPa
- Ripartizione delle superfici tra i due moduli: MODULE1 79%, MODULE2 21 %.

La concordanza con i risultati del riferimento è buona, non ostante il diverso modello usato per la fluidodinamica globale e la differente equazione di stato usata per i gas.

6.6 Caso a doppio stadio per l'upgrading di biogas

È stato infine trattato uno schema di un processo di *upgrading* di biogas a doppio stadio con ricircolo, Figura 19.

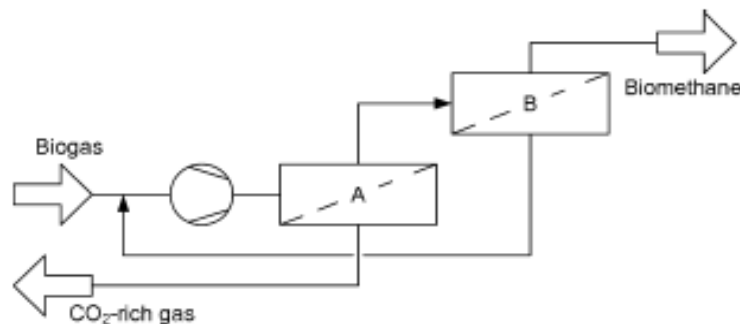


Figura 19 Schema di upgrading di biogas a doppio stadio con ricircolo, tratto dalla figura 2 di [Makaruk2010]

Di questo modello sono state realizzate due versioni entrambe in *free-flow*, una con miscelazione “RTSC” (Makaruk2010 Fig2FreeFlowRtsc) e l'altra con miscelazione CSTR (Makaruk2010 Fig2FreeFlowCstr).

I dati in ingresso e i risultati principali sono riportati in Tabella 19 e in Tabella 20 rispettivamente.

Grandezza	Valore
n_0	1000 Nm ³ /h = 0,01223 kmol/s
$z[\text{CO}_2]$	0,4
$z[\text{CH}_4]$	0,6
P_{in}	1 bar
P_{out}	10 bar
A	2800 m ²
Area ratio = A_2 / A_1	4
$Q[\text{CO}_2]$	100 GPU
$\alpha[\text{CH}_4/\text{CO}_2]$	35

Tabella 19 Dati chiave in ingresso per lo schema di upgrading di biogas a doppio stadio con ricircolo

Grandezza	Risultati articolo	Risultati LIBPF™, Makaruk2010 Fig2FreeFlow Rtsc	Risultati LIBPF™, Makaruk2010 Fig2FreeFlow Cstr
Purity metano	98 %	98,6 %	97,1 %
Recovery metano	98 %	95,3 %	95,2 %
Consumo totale di energia per compressioni	160 kW	155 kW	157 kW

Tabella 20 Risultati chiave per lo schema di upgrading di biogas a doppio stadio con ricircolo

Sono state effettuate delle analisi di sensitività per studiare l'andamento della *recovery* e del consumo energetico specifico in funzione dell'area ratio (il rapporto tra la seconda e la prima area) tra 0,04 e 40 e per valori di selettività di 20, 35 e 50. Il grafico ottenuto (Figura 20) rispecchia l'andamento e i valori di quello analogo (Figura 21) presente nel riferimento [Makaruk 2010].

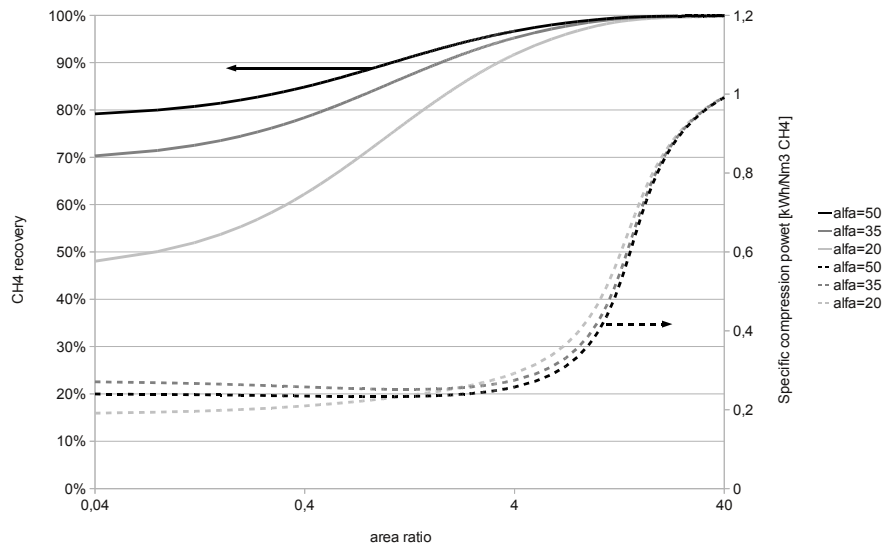


Figura 20 Analisi di sensitività della recovery e del consumo energetico specifico in funzione all'area ratio e della selettività: risultati LIBPF™

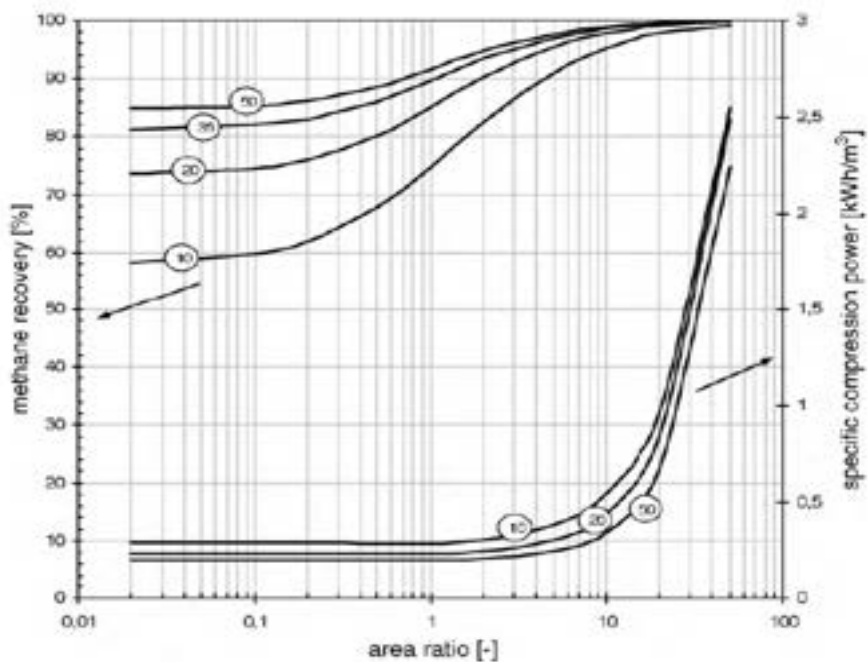


Figura 21 Analisi di sensitività della recovery e del consumo energetico specifico in funzione all'area ratio e della selettività: risultati del riferimento [Makaruk2010]

A differenza del riferimento, non è stato possibile ottenere la convergenza per selettività pari a 10. I risultati del modello realizzato con LIBPF™ sono solo lievemente peggiori al punto nominale, mentre vi è una forte discrepanza per bassi valori di recupero e per il consumo specifico ad alti area ratio. Queste ultime potrebbero essere dovute a differenti ipotesi relative alla modellazione del compressore.

7 Applicazione

Dopo aver convalidato i modelli, si può procedere alla loro applicazione al processamento del biometano, prima per quanto riguarda il processo convenzionale di conversione del biometano a energia elettrica preso come riferimento (*benchmark*), quindi per il processo innovativo di upgrading.

7.1 Limiti di batteria

Pressione ambiente: 1 atm.

Temperatura ambiente: 20°C.

Temperatura del biogas: 40°C.

Pressione di consegna del metano upgradato pari a 2500 kPa g.

Pressione di ammissione del biogas dal digestore pari a 20 kPa g.

Pressione di ammissione del biogas al motore a combustione interna pari a 20 kPa g.

Specifiche del biogas upgradato:

- *dew-point* dell'acqua -5°C @7000 kPa g equivalente a 60 ppm v/v
- CO₂ < 3% v/v

7.2 Processo benchmark

Il *benchmark* fa riferimento ad una tecnologia convenzionale per la produzione locale di energia elettrica dove il biogas anaerobico viene alimentato grezzo ad un motore a combustione interna (ICE).

Lo schema dell'impianto di riferimento è mostrato in Figura 22.

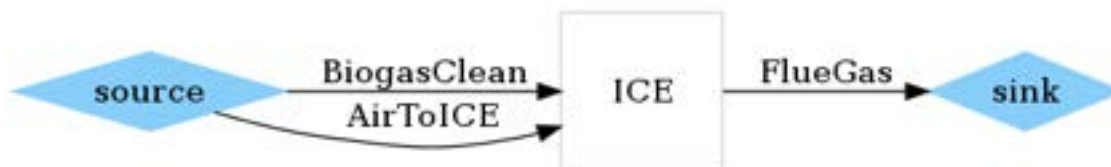


Figura 22 Processo benchmark: schema

La taglia di riferimento è fissata pari della potenza nominale di 1 MW [Monteleone2011], la portata dell'aria è fissata in modo da mantenere una frazione massica residuale di ossigeno in FlueGas pari a 1%.

La potenza termica disponibile è calcolata ipotizzando che i fumi vengano scaricati all'atmosfera alla temperatura di 80 °C.

I restanti dati chiave in ingresso sono riportati in Tabella 21 e in Tabella 22, mentre i risultati chiave sono in Tabella 23.

Grandezza		Valore
portata molare		530 Nm ³ /h
frazioni molari	CH ₄	55 %
	CO ₂	40 %
	H ₂ O	5 %
Pressione		120 kPa
Temperatura		40 °C

Tabella 21 Processo benchmark: corrente di biogas grezzo dal digestore

Specie	Frazione molare
O ₂	20,37 %
N ₂	76,60 %
H ₂ O	3,00 %
CO ₂	0,03 %

Tabella 22 Processo benchmark: composizione assunta per l'aria atmosferica

Grandezza	Valore	Unità di misura	Descrizione
LHV _{in}	2860,53	kW	Potenza termica in ingresso su base Potere Calorifico Inferiore
ICE:W _t	2780,28	kW	Potenza termica effettivamente disponibile (in base alla temperatura di scarico fumi)
ICE:W _e	973,099	kW	Potenza elettrica netta generata
eta _{Lhv}	34,1 %		Resa elettrica su base Potere Calorifico Inferiore

Tabella 23 Processo benchmark: risultati chiave

7.3 Processo di upgrading

Lo schema dell'impianto innovativo proposto nell'ambito del presente progetto (Figura 23) prevede l'upgrade del biogas con un processo a due stadi a media pressione ed il bypass di una frazione del biogas grezzo che viene inviata insieme al permeato al motore a combustione interna.

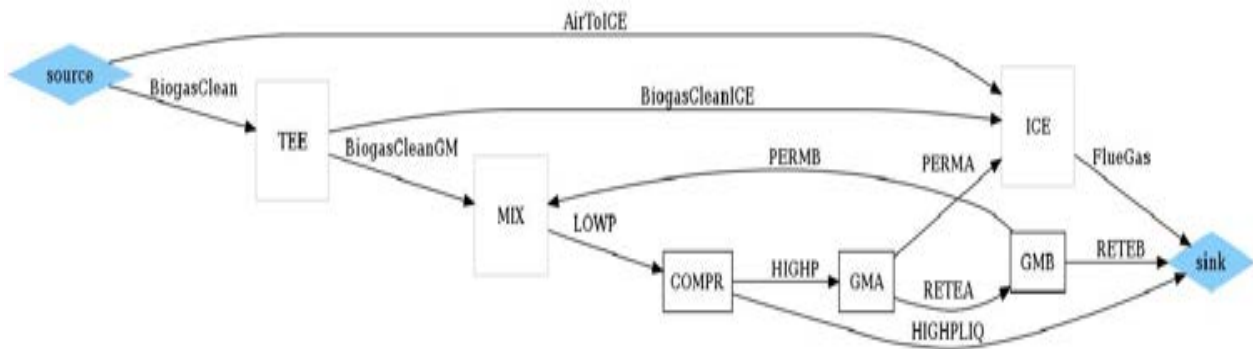


Figura 23 Processo di upgrading: schema

Per fissare le proprietà delle membrane, si sono assunti dei valori ragionevoli ancorché non supportati ad oggi da misure sperimentali dirette su scala industriale.

Per quanto riguarda la permeanza dell'anidride carbonica, i valori di permeabilità di [UniBo2011] a pressione 3 bar e temperatura 35°C, convertiti a permeanza sulla base di uno spessore del film di 10 µm, sono confrontati con quelli più recenti pubblicati dai vari gruppi nella tabella.

Fonte	Tipologia di membrana	Permeanza	
		GPU	kmol/m ² /s/Pa
[UniBo2011]	Matrimid	19	6,1E-012
[Yave2010]	PEO-PBT a film sottile	120	7,3E-10
[Merkel2010]	membrana MTR Polaris	54	3,3E-10
[Deng2010]	PVAm/PVA	11	6,7E-11

Tabella 24 Confronto tra i valori di permeanza di vari riferimenti

In base al riferimento [Merkel2010] e anche sulla base dei risultati per membrane polimeriche resi disponibili dai partner [UniBo2011], non sembra essere raggiungibile una selettività CO₂ / CH₄ maggiore di 40. Per la permeanza dell'acqua, essa è stata supposta pari al 150% della permeanza dell'anidride carbonica.

I dati in ingresso e i risultati principali sono riportati in Tabella 25 e in Tabella 26 rispettivamente.

Grandezza	Valore	Unità di misura	Descrizione
A	250	m ²	Area totale attiva
Pin	120	kPa	Pressione del biogas grezzo
Pout	2500	kPa	Pressione del biogas dopo l'upgrading
alfa	35		Selettività CO ₂ contro CH ₄ della membrana
areaRatio	1		Rapporto tra le aree A2 e A1
splitToIce	0,2		Frazione del biogas grezzo che bypassa l'impianto di upgrading per procedere direttamente all'ICE
COMPR.T	313,15	K	Temperatura degli intercooler
COMPR.etaE	1		Efficienza elettrica per tutti gli stadi
COMPR.etaM	0,9		Efficienza meccanica per tutti gli stadi
COMPR.theta	0,8		Efficienza termodinamica per tutti gli stadi
GMA / GMB.deltaPretentate	50000	kPa	Perdita di carico lato retentato
GMA / GMB.permeance[0]	3,348e- 11	kmol m ⁻¹ kg ⁻¹ s	Permeanza per CO ₂
GMA / GMB.permeance[2]	5,022e- 11	kmol m ⁻¹ kg ⁻¹ s	Permeanza per H ₂ O
ICE.eta	35 %		Resa elettrica

Tabella 25 Processo di upgrading: dati chiave in ingresso

Grandezza	Valore	Unità di misura	Descrizione
LHV _{in}	2860	kW	Potenza termica in ingresso su base Potere Calorifico Inferiore
power	131	kW	Potenza elettrica netta generata
powerConsumption	73	kW	Consumi per compressioni
powerProduced	204	kW	Potenza elettrica lorda generata
purity[0]	2,19 %		Purezza CO ₂
purity[1]	97,79 %		Purezza CH ₄
purity[2]	0,02 %		Purezza H ₂ O
recoveryMembrane[0]	2,82 %		Recupero CO ₂ per la membrana
recoveryMembrane[1]	91,71 %		Recupero CH ₄ per la membrana
recoveryMembrane[2]	0,25 %		Recupero H ₂ O per la membrana
recoveryTotal[0]	2,25 %		Recupero CO ₂ d'impianto
recoveryTotal[1]	73,37 %		Recupero CH ₄ d'impianto
recoveryTotal[2]	0,20 %		Recupero H ₂ O d'impianto

Tabella 26 Processo di upgrading: risultati chiave

Si noti come la frazione molare di acqua nel metano upgradato (243 ppm v/v) non soddisfi la specifica sull'acqua (60 ppm v/v), per contro la specifica sull'anidride carbonica è soddisfatta.

7.4 Parametri di performance

Le prestazioni del processo sono state valutate sulla base dei parametri standard proposti in [Turchetti2011]:

- Recupero (\mathcal{R}), si può rilevare dalla Tabella 26 come:

$$\mathcal{R} = \text{recoveryTotal}[1] = 73,37 \%$$

- Purezza (\mathcal{P}), si può rilevare dalla Tabella 26 come:

$$\mathcal{P} = \text{purity}[1] = 97,79 \%$$

- Consumo energetico specifico normalizzato (\mathcal{E}), si può ottenere dalla Tabella 26 come:

$$\mathcal{E} = \text{powerConsumption} / (\text{LHV}_{in} * \text{recoveryTotal}[1]) = 3,48\%$$

Evidentemente un processo di *upgrading* può essere progettato ovvero esercito in diversi modi, favorendo la purezza a scapito del recupero oppure massimizzando ambedue a scapito del consumo energetico specifico. I parametri di performance proposti in [Turchetti2011] sono quindi

parametri **primari** nel senso che possono essere oggetto di compromessi (*trade-offs*) in una direzione o nell'altra.

Il parametro di performance proposto in [Greppi 2011b] tenta di riassumere ulteriormente la *performance*, definendo un parametro **secondario** che permetta il confronto tra processi impostati secondo criteri diversi, facendo riferimento al processo *benchmark*. Tale parametro è il *Relative Power Gain* su base elettrica (RPG_{el}), definito come il beneficio della tecnologia innovativa rispetto al *benchmark*, assumendo che il metano upgradato venga destinato alla produzione di energia elettrica.

Il calcolo dell'RPG_{el} avviene secondo l'espressione:

$$RPG_{el} = \frac{P_{remote} + P_{local}}{P_{local,0}} - 1$$

etaRemote = 55%	efficienza di una centrale termoelettrica remota con <i>best-of-class</i>
Benchmark.etaLhv = 35%	efficienza del motore a combustione interna
Premote = Upgrading.LHVin * Upgrading.recoveryTotal[1] * etaRemote	energia elettrica prodotta dal metano upgradato nella centrale termoelettrica remota
Plocal = Upgrading.power	energia elettrica prodotta localmente, al netto dell'energia elettrica necessaria al funzionamento dell'impianto di separazione
Plocal0 =Upgrading.LHVin * Benchmark.etaLhv	energia elettrica che avrebbe prodotto localmente in ogni caso il biogas nel motore a combustione interna se non fosse stato upgradato

Tabella 27 Calcolo del Relative Power Gain

Sostituendo i valori (Tabella 27) si ottiene:

$$RPG_{el} = 28,4 \%$$

8 Conclusioni

Sulla base della *review* dei modelli di sistemi a membrane reperibili in letteratura [Greppi2011a] sono stati formulati ed implementati modelli a parametri concentrati ed a parametri distribuiti per la simulazione di sistemi di separazione gas con membrane basati sull'espressione lineare del trasporto di materia (modello soluzione-diffusione). Tali modelli sono stati convalidati sulla base di dati pubblicati nella letteratura relativi alla separazione dell'anidride carbonica con membrane polimeriche, per verificare l'implementazione su applicazioni simili a quella d'interesse.

Passando all'applicazione specifica dell'upgrading del biometano, è stato simulato uno schema impiantistico preliminare compatibile con la taglia di riferimento, basato su un processo a due stadi con un solo compressore. I valori di permeanza sono stati ipotizzati.

Si osserva che l'impianto soddisfa la specifica sull'anidride carbonica nel biogas upgradato, ma non quella sull'acqua anche, se tutti i risultati saranno comunque da verificare sulla scorta di valori sperimentali sulle permeanze. Inoltre sarà necessario completare l'impianto prevedendo altri step processistici necessari, quali la rimozione dell' H_2S , che non è stato considerato in questa sede.

I parametri di *performance* per lo schema proposto, calcolati dai risultati della simulazione sono:

- Recupero $\mathcal{R} = 73,37\%$
- Purezza $\mathcal{P} = 97,79\%$
- Consumo energetico specifico normalizzato $\mathcal{E} = 3,48\%$
- Relative Power Gain su base elettrica $RPG_{el} = 28,4\%$

valori che confermano l'interesse per la tecnologia di upgrading basata su membrane, a patto che i valori di permeanza ipotizzati siano effettivamente realizzabili con materiali dal costo e dalla durabilità compatibili con l'applicazione.

I modelli realizzati sono flessibili e possono essere riutilizzati nelle fasi successive del progetto, per fornire un efficace supporto modellistico alle attività sperimentali e di progettazione:

- per l'interpretazione delle misure sperimentali e l'identificazione dei parametri fenomenologici;
- per estrapolare i risultati delle misure su piccola scala e prevedere i parametri di *performance* dei materiali quando estrapolati alla scala impiantistica reale;
- per simulare versioni diverse o più complesse dello schema impiantistico di *upgrading*, con più stadi di compressione, ricicli interni, separazioni di fase, etc;
- per valutare la sensibilità dell'impianto alle variazioni di composizione e portata del biogas grezzo, e della pressione di consegna del metano upgradato.

Per approfondire il dettaglio dei modelli, si potrà inoltre valutare se sia necessario includere:

- correlazioni sperimentali per la dipendenza della permeabilità da temperatura, pressioni e composizione per superare i limiti dell'espressione lineare utilizzata (5) per il trasporto dei componenti attraverso la membrana, basata sul meccanismo di soluzione-diffusione;
- gli effetti di *permeate back-pressure* per i sistemi *free-flow*;
- gli effetti termici dovuti all'espansione che avviene attraverso la membrana;
- la dipendenza delle perdite di carico dalla portata;

- gli effetti di miscela in fase gas, tramite l'impiego di un'equazione di stato per il calcolo delle caratteristiche volumetriche e dei coefficienti di fugacità in fase gas (probabilmente necessario se sono confermate pressioni operative superiori a 15 - 25 bar).

9 Indice delle figure

Figura 1 Rappresentazione schematica di una membrana con connettività uno-due.....	4
Figura 2 Rappresentazione schematica di una membrana con connettività due-due.....	6
Figura 3 Composizioni efficaci secondo l'approccio Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR) per una membrana discretizzata come quattro unità a parametri concentrati	9
Figura 4 Composizioni efficaci secondo l'approccio "RTSC" ovvero CSTR inverso, per una membrana discretizzata come quattro unità a parametri concentrati	9
Figura 5 Composizioni efficaci secondo l'approccio lineare per una membrana discretizzata come quattro unità a parametri concentrati.....	10
Figura 6 Fluidodinamica globale Co-current	17
Figura 7 Fluidodinamica globale Counter-current.....	18
Figura 8 Fluidodinamica globale Cross-flow.....	18
Figura 9 Screenshot dall'interfaccia utente di LIBPF™	19
Figura 10 Connettività interna per un'istanza di modello di tipo MembraneMulti12<>	21
Figura 11 Connettività interna di un'istanza di modello del tipo MembraneMulti22*Coflow....	21
Figura 12 Connettività interna di un'istanza di modello del tipo MembraneMulti22RtscCounterflow	21
Figura 13 Connettività per il modello Membrane12Rtsc.....	24
Figura 14 Connettività per il modello Membrane22Rtsc.....	27
Figura 15 Schema a stadio singolo per post-combustion, tratto da [Merkel2010], Figura 7a	29
Figura 16 Schema a stadio singolo con permeate sweep per post-combustion tratto da [Merkel2010], Figura 7b	31
Figura 17 Schema a tre stadi per la separazione di CO ₂ da N ₂ , corrispondente alla figura 11 in [Merkel2010].....	32
Figura 18 Schema a doppio stadio per l'upgrading di biogas con membrane a trasporto facilitato tratto dalla figura 6b di [Deng2010].....	34
Figura 19 Schema di upgrading di biogas a doppio stadio con ricircolo, tratto dalla figura 2 di [Makaruk2010].....	35
Figura 20 Analisi di sensitività della recovery e del consumo energetico specifico in funzione all'area ratio e della selettività: risultati LIBPF™.....	37
Figura 21 Analisi di sensitività della recovery e del consumo energetico specifico in funzione all'area ratio e della selettività: risultati del riferimento [Makaruk2010].....	37
Figura 22 Processo benchmark: schema	38
Figura 23 Processo di upgrading: schema.....	40

10 Indice delle tabelle

Tabella 1 Classi C++ per i modelli a parametri concentrati.....	20
Tabella 2 Classi C++ per i modelli a parametri distribuiti	20
Tabella 3 Variabili in ingresso per il modello Membrane12Rtsc	24
Tabella 4 Risultati relativi al modello Separator<2>	25
Tabella 5 Risultati specifici al modello Membrane12Rtsc	26
Tabella 6 Variabili in ingresso relative al modello MultiExchanger.....	27
Tabella 7 Variabili in ingresso specifiche al modello Membrane22Rtsc	27
Tabella 8 Risultati relativi al modello MultiExchanger	28
Tabella 9 Risultati specifici al modello Membrane22Rtsc	28
Tabella 10 Risultati specifici al modello Membrane22Linear	28
Tabella 11 Dati chiave in ingresso per lo schema a stadio singolo per post-combustion	30
Tabella 12 Risultati chiave per lo schema a stadio singolo per post-combustion.....	30
Tabella 13 Dati chiave in ingresso per lo schema a stadio singolo con permeate sweep per post-combustion.....	31
Tabella 14 Risultati chiave per lo schema a stadio singolo con permeate sweep per post-combustion.....	31
Tabella 15 Dati chiave in ingresso per lo schema a tre stadi per post-combustion.....	33
Tabella 16 Risultati chiave per lo schema a tre stadi per post-combustion	33
Tabella 17 Dati chiave in ingresso per lo schema a doppio stadio per l'upgrading di biogas.....	34
Tabella 18 Risultati chiave per lo schema a doppio stadio per l'upgrading di biogas.....	35
Tabella 19 Dati chiave in ingresso per lo schema di upgrading di biogas a doppio stadio con ricircolo	36
Tabella 20 Risultati chiave per lo schema di upgrading di biogas a doppio stadio con ricircolo ..	36
Tabella 21 Processo benchmark: corrente di biogas grezzo dal digestore	39
Tabella 22 Processo benchmark: composizione assunta per l'aria atmosferica	39
Tabella 23 Processo benchmark: risultati chiave	39
Tabella 24 Confronto tra i valori di permeanza di vari riferimenti	40
Tabella 25 Processo di upgrading: dati chiave in ingresso	41
Tabella 26 Processo di upgrading: risultati chiave.....	42
Tabella 27 Calcolo del Relative Power Gain	43

11 Indice dei listati

Listato 1 Codice C++ per la creazione delle unità in LIBPF™ GASMEN.....	22
Listato 2 Codice C++ per la connessione delle unità in LIBPF™ GASMEN	22
Listato 3 Codice C++ per l'impostazione dell'alimentazione in LIBPF™ GASMEN.....	23
Listato 4 Codice C++ per l'impostazione delle condizioni operative delle unità in LIBPF™ GASMEN	23
Listato 5 Codice C++ per le equazioni esplicite del modello Membrane12Rtsc.....	25
Listato 6 Codice C++ per l'equazione implicita del modello Membrane12Rtsc.....	25
Listato 7 Codice C++ per l'equazione esplicita del modello Membrane12Cstr	26
Listato 8 Codice C++ per le equazioni esplicite del modello Membrane22Rtsc.....	27
Listato 9 Codice C++ per l'equazione esplicita del modello Membrane22Linear	28
Listato 10 Codice C++ per l'equazione implicita del modello Membrane22Linear	29

12 Simbologia

A	Area della membrana	m ²
A _{CP}	Area critica di completa permeazione	m ²
\mathcal{E}	Consumo energetico specifico normalizzato ovvero quantità di energia necessaria per ottenere un'unità di metano upgradato, ottenuta dividendo il consumo energetico specifico per il potere calorifico su base LHV del metano	J/J
F	Portata molare del trasferimento di materia dal comparto ad alta pressione al comparto a bassa pressione	kmol/s
N	Portata totale in ingresso nella sotto-unità (15)	kmol/s
n _c	Numero di componenti	-
n ₀	Portata molare in ingresso al comparto ad alta pressione (miscela di gas da separare)	kmol/s
n _P	Portata molare in uscita dal comparto a bassa pressione (permeato)	kmol/s
n _{PS}	Portata molare in ingresso al comparto a bassa pressione (permeate sweep)	kmol/s
n _R	Portata molare in uscita dal comparto ad alta pressione (retentato)	kmol/s
P	Pressione efficace (media) dal lato del retentato (4)	Pa
p	Pressione efficace (media) del lato del permeato	Pa
\mathcal{P}	Purezza ovvero frazione molare del metano nel biogas trattato	-
P _I	Pressione in ingresso al comparto ad alta pressione (miscela di gas da separare)	Pa
P _P	Pressione in uscita dal comparto a bassa pressione (permeato)	Pa
P _{PS}	Pressione in ingresso al comparto a bassa pressione (permeate sweep)	Pa
P _R	Pressione in uscita dal comparto ad alta pressione (retentato)	Pa
Q _i	Permeanza del componente i-esimo	$\frac{kmol}{s \cdot m^2 \cdot Pa}$
R	Fattore di permeazione del singolo componente (13.A)	-
R*	Fattore di permeazione con permeate sweep (13.B)	-
\mathcal{R}	Recupero ovvero rapporto tra la quantità di metano nel biogas trattato e quella introdotta nel processo attraverso il biogas grezzo	-
v _i	Frazioni molari del trasferimento di materia dal comparto ad alta pressione al comparto a bassa pressione	kmol/kmol
w _i	Frazioni molari in ingresso al comparto a bassa pressione (permeate sweep)	kmol/kmol
x _i	Frazioni molari in uscita dal comparto ad alta pressione (retentato)	kmol/kmol
X _i	Frazioni molari efficaci (in base alla definizione di media usata) dei componenti lato retentato	kmol/kmol
y _i	Frazione molare dei componenti del permeato	
Y _i	Frazioni molari efficaci (in base alla definizione di media usata) dei	kmol/kmol

	componenti lato permeato	
z_i	Frazioni molari in ingresso al comparto ad alta pressione (miscela di gas da separare)	kmol/kmol

Lettere greche:

$\alpha_{i,j}$	Selettività o fattore di separazione tra due fluidi per una membrana (18)	-
δ	Rapporto tra le pressioni efficaci (12)	Pa/Pa
δ_{CP}	Rapporto critico di completa permeazione	Pa/Pa
λ_i	Frazione molare media alimentata per il singolo componente, per semplificare la formulazione nel caso in presenza di permeate sweep (16)	kmol/kmol
Θ	Stage-cut complessivo (7)	-
Θ^*	Analogo dello stage-cut complessivo nel caso di presenza di permeate sweep (7.B)	-
θ_i	Stage-cut del singolo componente (10.A)	-
θ^*_i	Analogo dello stage-cut del singolo componente nel caso di presenza di permeate sweep (10.B)	-

13 Riferimenti

- [Davis2002] R. A. Davis, Simple Gas Permeation and Pervaporation Membrane Unit Operation Models for Process Simulators, *Chemical Engineering & Technology*, Volume 25, Issue 7 (717–722) July 2002, doi: 10.1002/1521-4125(20020709)25:7<717::AID-CEAT717>3.0.CO;2-N
- [Deng2010] Liyuan Deng, May-Britt Hägg, Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO₂ facilitated transport membrane, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 638–646, doi: 10.1016/j.ijggc.2009.12.013
- [Greppi2006] Paolo Greppi “LIBPF: a Library for Process Flowsheeting in C++” October 2006, EMSS2006 - 2nd European Modeling and Simulation Symposium Barcelona, Spain.
- [Greppi2007] Paolo Greppi, Barbara Bosio, Elisabetta Arato “Object-oriented modelling applied to hybrid unit operations” June 2007, ICheaP-8
- [Greppi2008] Greppi P., Bosio B, Arato E. (2008). A steady-state simulation tool for MCFC systems suitable for on-line applications. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*. vol. 33, pp. 6327-6338 ISSN: 0360-3199. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.018
- [Greppi2011a] P. Greppi, E. Arato, B. Bosio, Rapporto PERT1 “Analisi dei modelli di sistemi a membrane reperibili in letteratura”, Marzo 2011
- [Greppi2011b] P. Greppi, E. Arato, B. Bosio, Rapporto PERT2 “Proposta di una metodologia di confronto delle tecnologie”, Marzo 2011
- [ISO2003] ISO/IEC 14882:2003, Programming languages – C++
- [Iupac1997] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed., 1997
- [Makaruk2010] A. Makaruk, M. Miltner, M. Harasek, Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute, *Separation and Purification Technology* 74 (2010) 83–92, doi: 10.1016/j.seppur.2010.05.010
- [Merkel2010] Tim C. Merkel, Haiqing Lin, Xiaotong Wei, Richard Baker, Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *Journal of Membrane Science* 359 (2010) 126–139, doi: 10.1016/j.memsci.2009.10.041
- [Monteleone2011] Giulia Monteleone, Caratteristiche richieste dal sistema di arricchimento in gas metano del biogas, Gennaio 2011
- [Perry1999] Robert H Perry, Don W Green, James O Maloney “Perry's Chemical Engineers' Handbook”, 7th ed. McGraw-Hill 1999.
- [Pert2010] Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e UNIGE, DICAT, gruppo PERT, per una attività di ricerca dal titolo: “Modellizzazione di Sistemi a Membrane per la Separazione di CO₂ da Biogas” Settembre 2010
- [Snam2011] SNAM-Codice di Rete-Qualità del gas, aggiornato all'11 gennaio 2011
- [Turchetti2011] L. Turchetti, M.C. Annesini, “Stato dell'arte sui processi di upgrading del biogas non basati su operazioni con membrane”, Marzo 2011
- [UniBo2011] Risultati sperimentali relativi alle membrane in Matrimid, 2 Agosto 2011
- [Yave2010] Wilfredo Yave, Anja Car, Jan Wind and Klaus-Viktor Peinemann, Nanometric thin film membranes manufactured on square meter scale: ultra-thin films for CO₂ capture, *Nanotechnology* 2010, Volume 21, Number 39, doi: 10.1088/0957-4484/21/39/395301