

PREPARO DE MEMBRANAS CATALÍTICAS PARA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE GÁS NATURAL E ETANOL¹

Márcia Giardinieri de Azevedo²
Helen Conceição Ferraz²
Cristiano Piacsek Borges²
Vera Maria Martins Salim²

Resumo

A utilização de reatores à membrana nas reações em fase gasosa, alternativamente aos modelos convencionais para a produção de hidrogênio, é de grande interesse científico e tecnológico. Busca-se o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais eficientes e, em especial, de membranas com melhores propriedades de transporte de gases. Neste trabalho, foi investigada a produção de membranas poliméricas do tipo fibras ocas, as quais foram posteriormente pirolisadas e destinadas ao preparo de membranas catalíticas seletivas. As membranas foram preparadas pelo processo de inversão de fase, utilizando-se poli(éter imida) como polímero base e poli(vinil pirrolidona) como modificador de viscosidade. A obtenção das membranas de carbono constituiu-se de uma etapa inicial de oxidação das membranas secas, seguida da pirólise propriamente dita, em um reator de quartzo. Os polímeros precursores e as membranas poliméricas foram caracterizados por análise térmica. As morfologias das fibras poliméricas e de carbono foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. As propriedades de transporte das fibras foram determinadas em uma célula de permeação de gases. As fibras poliméricas obtidas apresentaram morfologia caracterizada pela ausência de macrovazios e presença de microporos interconectados. Os testes de permeabilidade gasosa a N₂ e CO₂ permitiram avaliar a existência de defeitos. As fibras de carbono apresentaram morfologia característica, com aparente resistência mecânica.

Palavras-chave: Membrana de carbono; Membrana catalítica; Poli(éter imida).

Abstract

The use of membrane reactors for hydrogen production, coupling, this way, the production and separation in a single step, has increased in scientific and technologic importance. The main challenge in this field is to develop catalytic systems more efficient as well as membranes with more suitable gas transport properties. In this work, it was investigated the production of polymeric hollow fibers for preparation of carbon membranes by pyrolysis and further deposition of an active phase to produce catalytic membranes. Precursor membranes were prepared by phase inversion process, using polyetherimide as base polymer and polyvinyl pyrrolidone as macromolecular additive. Carbon membranes were obtained by pyrolysis in a quartz reactor, after an oxidation initial step. Polymeric and carbon membranes were both analyzed by electronic scanning microscopy and permeability tests. The hollow fibers presented a morphology characterized by absence of macrovoids and prevalence of interconnected pores. N₂ and CO₂ permeability made possible the detection of defects. Carbon membranes presented a typical morphology, with an apparent mechanical resistance, ideal for the intended use as catalyst in natural gas reforming.

Key words: Carbon membrane; Catalytic membrane; Polyetherimide

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ, D.Sc

INTRODUÇÃO

A necessidade do uso racional dos recursos naturais tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias, em particular, no campo da geração de energia. A utilização de hidrogênio, com seu elevado conteúdo energético, representa uma alternativa que desperta crescente interesse e em torno da qual muitas pesquisas tem sido conduzidas. Hidrogênio pode ser obtido por diversos métodos, como através do uso de reatores catalíticos. Para minimizar os custos e aumentar a eficiência desses processos, tem-se investigado o uso de reatores assistidos por membranas, nos quais as etapas de produção e separação estão acopladas,⁽¹⁾

Membranas adequadas a este fim devem apresentar uma elevada resistência térmica, já que, em geral, as reações ocorrem em temperaturas superiores a 200°C.⁽²⁾ Desta forma, grande esforço tem sido despendido no sentido de desenvolver membranas com propriedades mecânicas e de transporte adequadas, com distribuição de poros uniforme e ausência de defeitos. As alternativas para obtenção de membranas com tais propriedades incluem o uso de óxidos inorgânicos, metais e carbono.

Membranas de carbono apresentam algumas características desejáveis: permitem atingir separações de misturas de gases com diâmetros moleculares semelhantes; suas propriedades de transporte não são afetadas pelas condições ou tempo de operação; resistência mecânica e estabilidade térmica, mesmo em temperaturas tão elevadas quanto 1000 °C.⁽³⁾ Koresh e Soffer⁽⁵⁾ foram os primeiros a preparar membranas de carbono através da pirólise de materiais orgânicos termoestáveis e esta continua sendo sua principal forma de obtenção.

A seleção do polímero precursor, bem como das condições da pirólise são os fatores que mais influenciam as características finais da membrana.⁽⁶⁾ Os polímeros mais utilizados são álcool polifurfurílico, cloreto de polivinilideno, celulose, resinas fenólicas, poliácridonitrila, poliiimidas e poliéterimidas. As poliiimidas apresentam elevada temperatura de transição vítrea e excelente estabilidade mecânica, dando origem a membranas de carbono com elevada termoresistência, sendo, por isso, largamente empregadas.⁽⁷⁾ A polivinilpirrolidona (PVP) tem sido utilizada como aditivo visando controlar o tamanho e a interconectividade dos poros da membrana polimérica e da membrana de carbono. Neste último caso, tal efeito pode ser atribuído à diferença entre a degradação térmica do polímero base e do PVP, que leva à formação de poros durante a pirólise.⁽⁷⁾

Em um trabalho anterior do grupo⁽⁸⁾ foram preparadas fibras ocas de carbono à base de poli(éter imida) a fim de estudar a influência dos parâmetros do processo de pirólise sobre a morfologia da membrana carbonizada. Neste trabalho, pretende-se continuar o estudo, analisando-se a influência das condições de síntese da membrana polimérica sobre as propriedades finais da membrana de carbono.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: Poli(éter imida) - PEI (Ultem, G.E.), poli(vinil pirrolidona) – PVP K90 (Fluka), N-metil-2-pirrolidona, NMP (Aldrich), etanol e hexano (Vetec).

Preparo das membranas de fibra oca: Membranas na forma de fibras ocas foram preparadas por fiação úmida, empregando-se uma extrusora através da qual eram bombeados o líquido interno e a solução polimérica. A composição da solução foi fixada em 17% de PEI e 13% de PVP, utilizando-se NMP como solvente, com base

em resultados anteriores.⁽³⁾ A PVP, além de permitir o controle do tamanho de poros da membrana, como comentando anteriormente, torna a viscosidade da solução polimérica adequada à extrusão. Como líquido interno utilizou-se água destilada ou uma solução com 10% de H₂O e 90% de NMP. Água destilada foi utilizada no banho externo de precipitação. A distância entre a saída da extrusora e o banho externo de precipitação (ou “gap”) foi variada entre e 15 cm, visando avaliar seu efeito sobre a membrana. As fibras nascentes eram mantidas em água a 60 °C e secas pelo método de troca de solventes para evitar colapso dos poros. Por este método, as membranas são imersas primeiro em etanol por 2 horas, e depois em n-hexano, por mais 2 h, após as quais são deixadas expostas ao ambiente para evaporação do solvente residual e completa secagem.

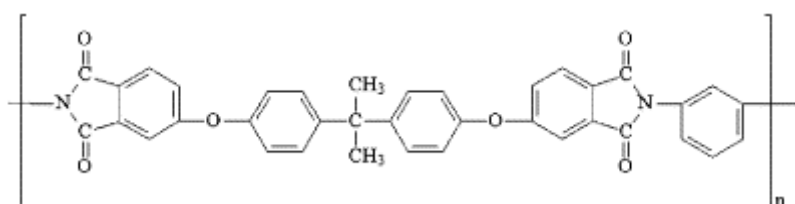
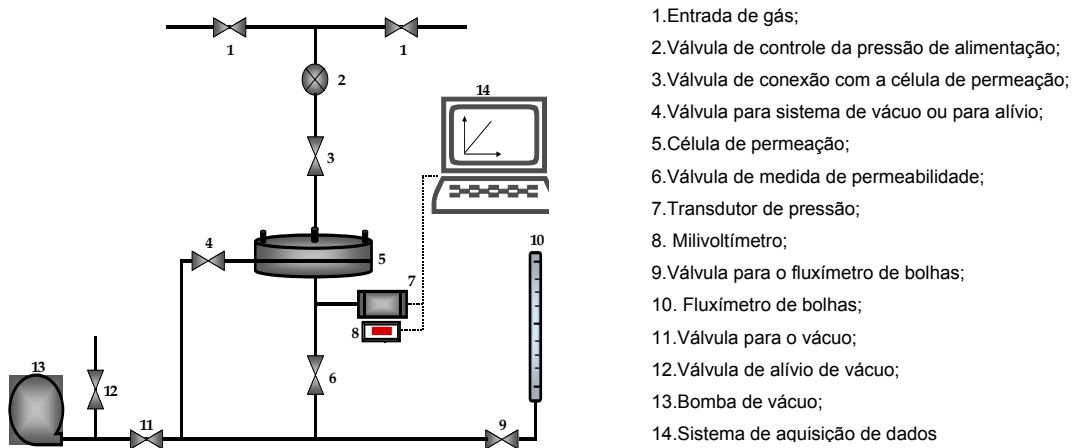


Figura 1. Estrutura Química da poli(éter imida)

Pirólise das membranas: A pirólise das membranas de PEI foi conduzida em um reator tubular de quartzo, de 50 cm de comprimento e 2,6 cm de diâmetro interno, o qual foi inserido em um forno cilíndrico com controle de temperatura e entrada de gases (N₂ ou ar) com vazão ajustada por um rotâmetro. As condições de pirólise foram otimizadas anteriormente.⁽³⁾ Primeiro as fibras eram submetidas a uma etapa de estabilização em atmosfera oxidante e temperaturas mais baixas, a fim de permitir a formação de grupos químicos que estabilizam a estrutura da membrana para suportar a etapa seguinte, de temperaturas mais elevadas. O processo de pirólise envolveu os seguintes passos: aquecimento do reator de 30 °C até 400 °C, sob fluxo de ar (30 ml/min) a uma taxa de 6°C/min; estabilização das fibras a 400 °C por 60 min; aquecimento do reator de 400 °C até 800 °C sob fluxo de N₂ (30 ml/min) a uma taxa de 7°C/min, manutenção da temperatura em 800 °C por X min; resfriamento gradativo até a temperatura ambiente em atmosfera de N₂.

Caracterização das membranas pirolisadas, poliméricas e dos polímeros precursores: A estabilidade térmica foi caracterizada em equipamento de análise térmica (TG7, Perkin Elmer) sob fluxo de N₂ e aquecimento de 10°C/min até 800°C. As morfologias das fibras poliméricas e de carbono foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, (Jeol, JSM-5300). No preparo da amostras para observação ao microscópio, as membranas foram fraturadas após imersão em banho de nitrogênio líquido, a fim de se evitar a deformação da estrutura, e metalizadas com ouro (Jeol, JFC-1500).

As propriedades de transporte gasoso e seletividade das membranas foram determinadas com gases puros em equipamento de permeação apropriado (Figura 2), estabelecendo-se um diferencial de pressão através da membrana e medindo-se a quantidade permeada por unidade de tempo, como descrito anteriormente.⁽⁹⁾



1. Entrada de gás;
2. Válvula de controle da pressão de alimentação;
3. Válvula de conexão com a célula de permeação;
4. Válvula para sistema de vácuo ou para alívio;
5. Célula de permeação;
6. Válvula de medida de permeabilidade;
7. Transdutor de pressão;
8. Milivoltímetro;
9. Válvula para o fluxímetro de bolhas;
10. Fluxímetro de bolhas;
11. Válvula para o vácuo;
12. Válvula de alívio de vácuo;
13. Bomba de vácuo;
14. Sistema de aquisição de dados

Figura 2: Sistema de permeação gasosa. ⁽⁹⁾

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito das condições de síntese da membrana, em particular, do líquido interno utilizado na extrusão, pode ser visto na Figura 3. Em geral, a presença de água pura com líquido interno promove uma precipitação instantânea, pelo maior fluxo de saída do solvente (NMP), promovendo uma densificação da estrutura, e podendo favorecer a formação de macrovazios. Por outro lado, quando se empregam elevadas concentrações de solvente (90% de NMP) no líquido interno, existe uma tendência ao atraso da precipitação, reduzindo a resistência à transferência de massa entre o líquido interno e a solução polimérica, e dando origem a uma matriz microporosa (Figuras A.2 a D.2). No entanto, não houve diferenças significativas na morfologia final das membranas quando se utilizou água ou uma solução água/NMP na proporção 10/90 % m/m, provavelmente porque a quantidade de água presente na solução ainda foi suficiente para promover uma precipitação instantânea e uma densificação na superfície externa da fibra.

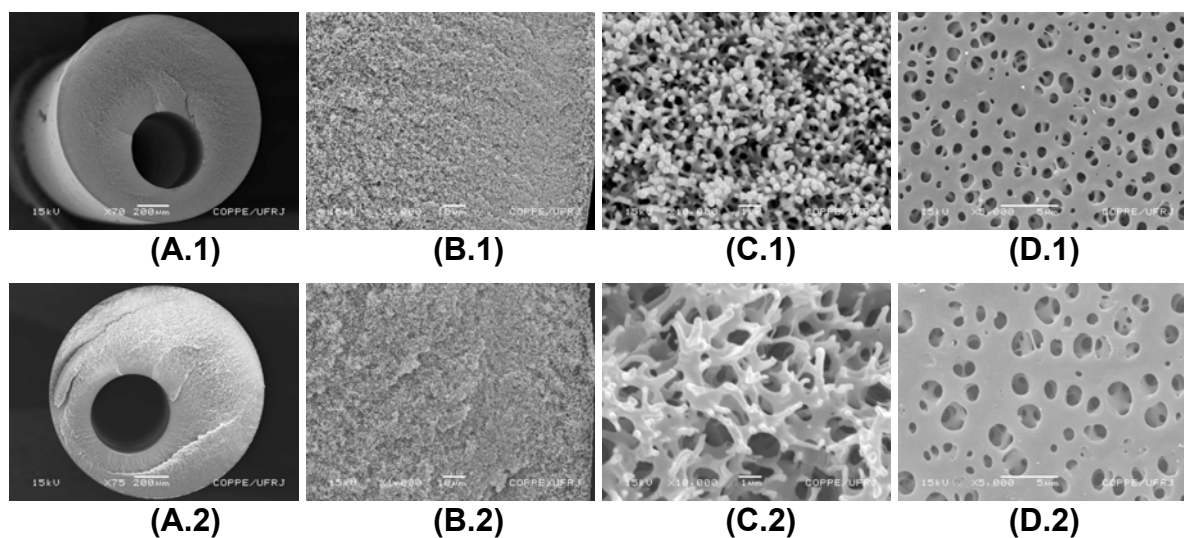


Figura 3. Fotomicrografias das fibras ocas de PEI/PVP (17/13): letras: (A) seção transversal, próxima à superfície externa, (C) detalhe da região central (D) superfície externa. números: (1) líquido interno = H₂O, (2) líquido interno = H₂O/NMP (10/90)

Analisando-se as propriedades de transporte (Tabela 1), observa-se que as permeabilidades ao N₂ e ao CO₂ das fibras produzidas tanto com H₂O quanto com H₂O/NMP como líquido interno foram equivalentes. Além disso, os valores de seletividade foram próximos à unidade, indicando a existência de defeitos na membrana.

Tabela 1. Permeabilidade e seletividade ideal das fibras ocas:

Condição	Líquido interno	Permeabilidade PN ₂ (GPU)	Permeabilidade CO ₂ (GPU)	Seletividade $\alpha = P_{CO_2}/P_{N_2}$
2	H ₂ O	59,3	48,2	0,81
3	H ₂ O/NMP	38,4	37,0	0,96

Solução = PEI/PVP/NMP (17/13/70) %m/m

GPU (GPU - "gas permeation unit", 1 GPU = 10⁻⁶ cm³(CNTp)/cm².s¹.cmHg)

Distância extrusora-banho (gap) = 8 cm

Outra condição de síntese estudada foi a distância entre a saída da extrusora e o banho de precipitação ("gap"). A Figura 4 mostra as fotomicrografias obtidas quando se variou o "gap" de 0 a 15 cm. Como pode ser observado na Figura (A.2), ocorreu uma deformação do perímetro interno da fibra, devido à precipitação instantânea na superfície externa e à expansão visco-elástica da solução na saída da extrusora, fenômeno denominado "die-swell". Quando a precipitação é mais lenta, o que ocorre na fibra da Figura 4 (A.1), há uma melhor acomodação das tensões, o que reduz esse efeito. Para o "gap" de 0 cm, a fibra formada apresentou defeitos pronunciados no seu diâmetro interno e uma superfície externa sem poros aparentes, devido à precipitação instantânea pela imersão imediata no banho externo.

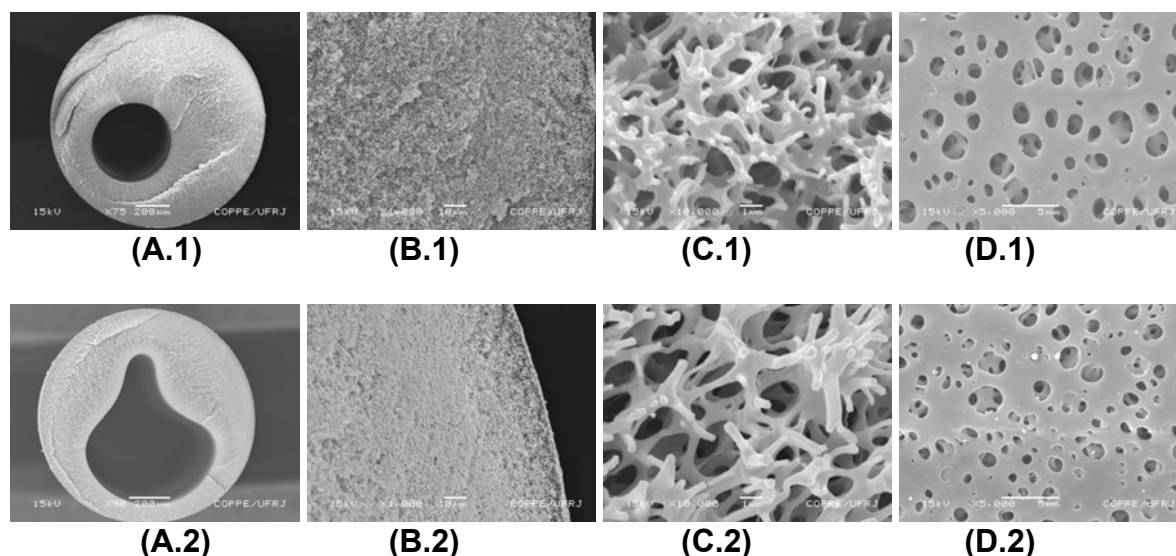


Figura 4. Fotomicrografias das fibras ocas de PEI/PVP (17/13): letras: (A) seção transversal (B) próxima à superfície externa, (C) detalhe da região central (D) superfície externa. números: (1) Gap = 8 cm (2) Gap = 15 cm.

Os dados de permeabilidade, apresentados na Tabela 2, mostram que os valores de permeabilidade obtidos estão na faixa adequada à separação de gases, enquanto as seletividades ao CO₂, variando de 0,5 a 1, indicam a existência de algum tipo de defeito na membrana.

Tabela 2. Permeabilidade e seletividade ideal das fibras ocas:

Condição	Gap (cm)	Permeabilidade PN ₂ (GPU)	Permeabilidade PCO ₂ (GPU)	Seletividade $\alpha = \text{PCO}_2 / \text{PN}_2$
3	8	38,4	37,0	0,96
4	15	199,3	175,5	0,88
6	0	41,7	21,8	0,52

Solução = PEI/PVP/NMP 17/13/70

Líquido interno = H₂O/NMP 10/90

GPU (GPU - "gas permeation unit", 1 GPU = 10⁻⁶ cm³(CNTP)/cm².s¹.cmHg)

A Figura 5 (A.1) mostra a micrografia de uma fibra pirolisada obtida a partir de uma membrana polimérica da Figura 4 (A.1). Após pirólise das precursoras poliméricas, as fibras de carbono obtidas apresentavam morfologia característica, tipo grafite, com significativa redução da porosidade. Quando as membranas que apresentavam defeitos aparentes, como a da Figuras 4 (A.2), foram pirolisadas, as membranas resultantes (Figuras 5 (A.2) e (B.2)) também exibiam estrutura defeituosa e inadequada à utilização na etapa posterior de catálise.

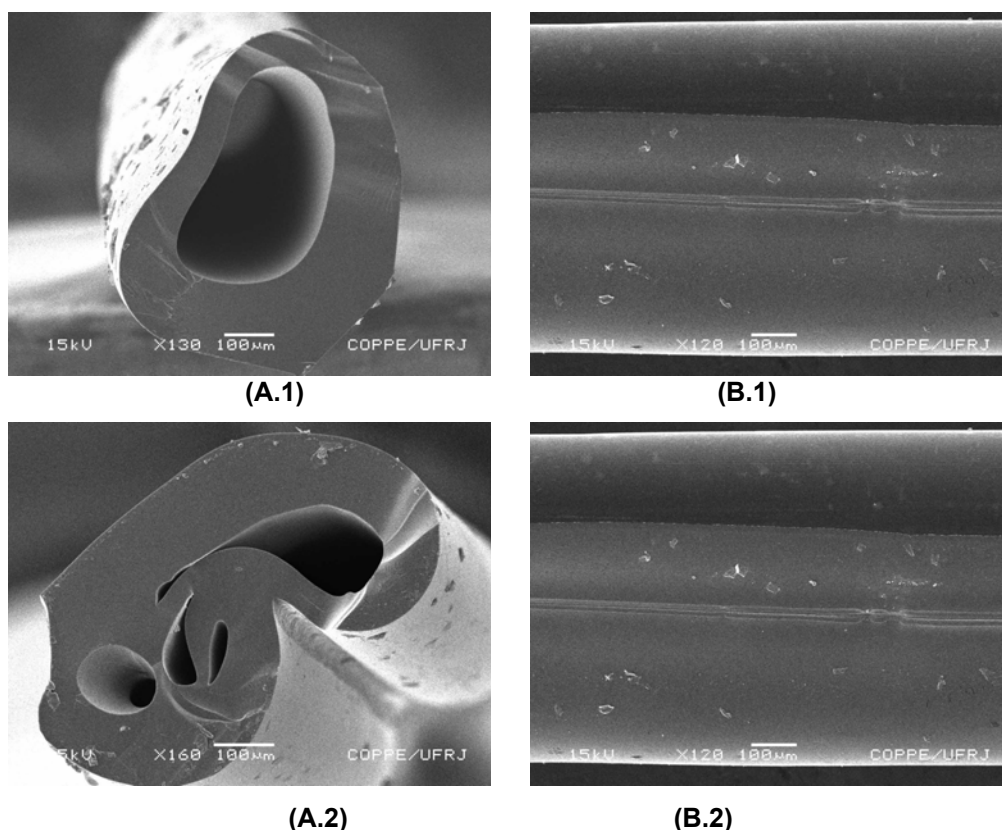


Figura 5. Fotomicrografias das fibras ocas pirolisadas: letras: (A) seção transversal; (B) superfície externa. números: (1) Gap = 8 cm (2) Gap = 0cm

Os valores de permeabilidade obtidos para a membrana 5 (A.1) confirmam uma densificação da sua estrutura após a pirólise, e são considerados ainda inadequados à utilização na etapa futura de produção do hidrogênio, quando maiores valores de permeabilidade são exigidos a fim de deslocar o equilíbrio da reação de obtenção. O fato de as membranas apresentarem maior permeabilidade ao N₂ indica que o mecanismo que regula o transporte é determinado pelo tamanho da molécula

permeante, o que é desejável para a separação do H₂. Entretanto, novas condições de síntese estão sendo investigadas visando obter membranas mais eficientes.

Tabela 3. Permeabilidade e seletividade ideal das fibras ocas:

Condição	Gap (cm)	Permeabilidade PN ₂ (GPU)	Permeabilidade CO ₂ (GPU)	Seletividade $\alpha = \text{PCO}_2 / \text{PN}_2$
3	8	0,5	nd	-
4	15	8,3	1,2	0,15
6	0	37,2	8,3	0,22

nd = não determinada dentro da sensibilidade do equipamento

CONCLUSÕES

Fibras ocas obtidas pela extrusão de uma solução polimérica de poli(éter-imida) contendo polivinilpirrolidona como aditivo macromolecular apresentaram morfologia adequada para produção de membranas de carbono. Dentre as condições investigadas, a utilização de uma solução H₂O/NMP na proporção 10/90 % m/m como líquido interno e de um “gap” de 8 cm para extrusão deu origem a membranas precursoras com melhores características morfológicas e de transporte de gás. Os mecanismos que levam à sinterização da membrana de carbono e sua correlação com as variáveis de síntese da precursora estão sendo melhor investigados a fim de otimizar a obtenção de uma membrana catalítica adequada à separação do hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- 1 Armor, JN., Membrane catalysis: where is it now, what needs to be done? Catal. Today, 1995, 25, 199-207
- 2 Barbosa-Coutinho, E., Membranas Catalíticas para a geração de hidrogênio, Tese de D.Sc., Rio de Janeiro, PEQ/COPPE/UFRJ, 2004.
- 3 Kim, YK, Park, HB, Lee, YM, Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gás separation properties. JMS, 243, 9-17, 2004
- 4 Barbosa-Coutinho, E., Salim, V.M.M., Borges, C.P., Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide, Carbon, 41, 1707-1714, 2003
- 5 Koresh, J. E., Soffer, A., Molecular Sieve Carbon Permselective Membrane. Part I. Presentation of a New Device fo Gas Mixture Separation. Sep. Sci. Technol., 18, 723-734, 1983.
- 6 Steel, K.M., Koros, W.J., An Investigation of the effects of pyrolysis parameters on gás separation properties of carbon materials, Carbon, 2005, 43, 1843-1856
- 7 Jones CW, Koros WJ, Carbono molecular sieve gás separation membranes. I. Preparation and characterization base don polyimide precursors. Carbon, 32, 1419-1425.
- 8 Kim, YK, Park, HB, Lee, YM, Gás separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimide/polyvinylpyrrolidone blends: effect of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone. JMS, 251, 159-167, 2005
- 9 Bastos, M.G., Tese de D.Sc., Rio de Janeiro, PEQ/COPPE/UFRJ, 2005.