

Maria do Carmo Rangel

Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia - Campus Universitário de Ondina - Federação - 40 170-280 - Salvador - BA

Recebido em 18/4/96; aceito em 23/1/97

INORGANIC MEMBRANES AND CATALYTIC REACTORS. Membrane reactors are reviewed with emphasis in their applications in catalysis field. The basic principles of these systems are presented as well as a historical development. The several kinds of catalytic membranes and their preparations are discussed including the problems, needs and challenges to be solved in order to use these reactors in commercial processes. Some applications of inorganic membrane reactors are also shown. It was concluded that these systems have a great potential for improving yield and selectivity of high temperature catalytic reactions. However, it is still an emerging technology with a need for a lot of fundamental research; several challenges should be overcome for the successful commercial application of these systems.

Keywords: membrane reactors; inorganic membranes; catalytic membranes.

1. INTRODUÇÃO

Muitas reações catalíticas, de uso industrial, apresentam conversões relativamente baixas, devido a limitações de equilíbrio termodinâmico. Exemplos típicos são a desidrogenação do etano para formar etileno, com conversões de 30% em moles, a 973K¹ e a desidrogenação do etilbenzeno para formar estireno, uma reação endotérmica, com valores da ordem de 55%². Em vários outros sistemas, a conversão é limitada pela baixa seletividade, pela ocorrência de reações paralelas, ou pela cinética lenta da reação principal. Isto ocorre com a oxidação do metano para formar metanol¹: os altos valores de temperatura e pressão, necessários para produzir conversões aceitáveis, freqüentemente criam complicações técnicas, além de exigirem processos e equipamentos de custo elevado e/ou catalisadores especiais. Os reatores de membranas catalíticas, operando a temperaturas elevadas, combinam simultaneamente as etapas de reação e separação, numa única unidade de operação e representam uma alternativa conveniente para solucionar esses problemas, em um grande número de reações industriais.

A tecnologia dos reatores de membrana só alcançou o nível de comercialização nos últimos anos e, mesmo assim, limitada à área de biotecnologia. Nesse campo, são encontradas as mais antigas aplicações, incluindo a hidrólise de proteínas, a sacarificação da celulose³, a formação da maltose a partir do amido⁴ e a degradação da pectina⁵. Os reatores usados nesses processos, conduzidos a baixas temperaturas e catalisados por enzimas, continham membranas orgânicas porosas, como cloreto de polivinila, cuja utilização é limitada a temperaturas inferiores a 373K.

A restrição do uso dos reatores de membrana à área de biotecnologia é consequência da baixa resistência térmica e química das membranas orgânicas, tornando o seu uso inadequado em outras reações industrialmente importantes, tanto em fase líquida como gasosa, envolvendo altas temperaturas ou ambientes corrosivos. Entretanto, nos últimos anos, a obtenção de membranas inorgânicas, capazes de suportar condições mais severas de temperatura e pressão, abriu novas possibilidades de aplicações dos reatores de membrana, em processos petroquímicos. Devido à capacidade, em potencial, desses sistemas aumentarem a produtividade e seletividade dos processos catalíticos, se espera que eles causem um impacto econômico, associado principalmente à eliminação da etapa de separação dos

produtos. Além disso, os reatores de membrana permitem o uso de temperaturas de operação mais baixas, levando a uma redução no consumo de energia, usualmente responsável pela maior parcela nos custos de produção⁶. Uma vantagem adicional desses sistemas está relacionada à segurança: para reações altamente exotérmicas, como a combustão, oxidação ou hidrogenação, por exemplo, a adição cuidadosa de um dos reagentes (como o oxigênio ou hidrogênio) minimiza a chance de uma súbita geração de energia³.

Em processos catalíticos industriais, a membrana pode ser ativa ou atuar como suporte da fase ativa; pode, ainda, ser empregada como uma barreira de separação, como por exemplo no encapsulamento das pastilhas de catalisadores (*pellets*), para aumentar a velocidade da reação⁶.

Entretanto, o uso desses sistemas ainda não atingiu o nível de comercialização, estando o sucesso dessa implementação principalmente relacionado a: (i) alta permeabilidade das espécies de interesse; (ii) elevada razão área superficial/volume; (iii) estabilidade mecânica e química; (iv) baixo custo e (v) atividade e seletividade catalíticas favoráveis.

2. PRINCÍPIOS BÁSICOS DOS REATORES DE MEMBRANA

A limitação da conversão, imposta pelo equilíbrio de uma reação, pode ser superada criando-se um distúrbio que possa perturbar essa condição, por exemplo, provocando uma deficiência de reagentes ou produtos. Quando um ou todos os produtos, mas não os reagentes, são removidos através de uma membrana, a reação é deslocada através dela, em direção à formação dos produtos. Portanto, a permeabilidade seletiva da membrana pode aumentar a conversão da reação. Isto torna possível se alcançar conversões mais altas, a temperaturas de operação mais baixas, ou deslocar uma reação termodinamicamente desfavorável até o final. A seletividade de um ou mais produtos desejados pode também ser aumentada pela capacidade da membrana em separar os componentes do sistema.

Considerando que um dos produtos (por exemplo, C), em contato com uma certa quantidade não-convertida dos reagentes, possa levar à formação de algum intermediário indesejável, a remoção imediata de C, através da membrana, pode reduzir ou eliminar a possibilidade de reações paralelas.

A figura 1 ilustra algumas das configurações que podem ser usadas no controle das reações químicas⁷. No Reator I, os produtos

são seletivamente removidos da mistura reacional, levando a conversões mais altas, pelo deslocamento do equilíbrio e maiores seletividades, pela remoção de produtos intermediários desejados, de maior valor comercial. No Reator II podem ser conduzidas reações em que, por razões de exotermicidade ou seletividade, os reagentes não podem ser alimentados numa mesma corrente; neste caso, a membrana seletiva controla a vazão de entrada de um dos componentes, ao longo de todo o reator. A configuração III permite a separação direta da mistura reacional, no próprio ambiente do reator, sem necessidade de trocadores de calor ou outros acessórios, reduzindo o tamanho e o custo do equipamento. O Reator IV é um exemplo de reação acoplada: no catalisador mais interno, ocorre uma reação endotérmica, por exemplo, a produção de hidrogênio, que permeia seletivamente através da membrana até o catalisador mais externo, onde reage exotermicamente com o reagente alimentado, por exemplo, via uma reação de oxidação. O calor produzido por essa reação é transferido, por condução, através da membrana, sendo usado no processo endotérmico. Essa última configuração pode ser usada para produzir eletricidade, em células combustíveis, combinando-se a reforma a vapor com a oxidação de hidrogênio. Em todos os casos, a membrana pode ser o catalisador ou servir de suporte para a fase ativa.

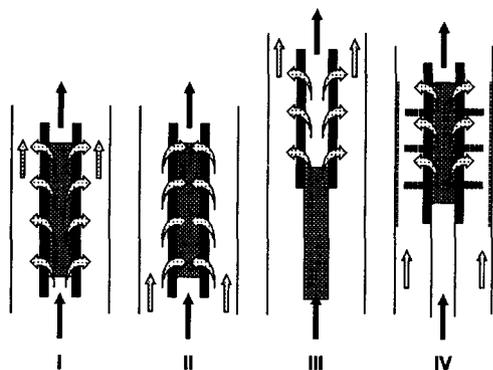


Figura 1. Algumas configurações dos reatores catalíticos de membrana⁷.

3. HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DOS REATORES DE MEMBRANAS INORGÂNICAS

As primeiras aplicações tecnológicas desses sistemas, na área de catálise, envolveram membranas porosas de vidro. Em 1981, Kameyama e col.⁸ utilizaram tubos de vidro porosos Vycor no estudo da decomposição do ácido sulfídrico, sendo observadas conversões tão altas como o dobro do valor do equilíbrio. Desde então, as membranas de vidro foram usadas em outras reações, como a desidrogenação do cicloexano, sobre catalisadores à base de platina⁹.

Até o início da década de 90, a maior parte da literatura, referente aos reatores de membrana, era principalmente de origem japonesa e soviética e envolvia o uso de paládio ou ligas desse metal com rutênio, níquel e vários outros elementos dos grupos VI a VII, além de membranas de óxidos de titânio, zircônio ou alumínio revestidas com paládio. A literatura soviética era particularmente expressiva nessa área, incluindo um grande número de estudos de reações, tais como a desidrogenação do cicloexano, 1,2-cicloexanodiol, álcool iso-propílico e n-heptano, hidrogenação do acetileno e do ciclopentadieno, reforma a vapor do metano, hidrodesalquilação do 1,4- e 1,5-dimetilnaftaleno e a produção de muitos outros produtos químicos^{3, 10}. A partir de 1993, observou-se um crescente interesse pelo tema e uma conseqüente diversificação na produção dos trabalhos, notando-se uma liderança da França, seguida dos Estados Unidos e Japão. Esses estudos incluem reatores de membrana destinados às reações de

desidrogenação¹¹⁻¹⁴, acoplamento oxidativo do metano^{15,16}, oxidação do propeno¹⁷ e de álcoois¹⁸, hidrogenação do nitrobenzeno em fase líquida¹⁹, esterificação do ácido oleico e metanol²⁰ e desidratação do 1-butanol⁷. Outros trabalhos abordam aspectos como perdas de carga em reatores de membrana²¹, controle das propriedades de transporte em reatores de membranas microporosas para aumentar a conversão²² e tratamento teórico dos limites de conversão de reações de desidrogenação em reatores de membranas de paládio¹².

O uso freqüente desse material baseia-se no fato do paládio ser altamente permeável ao hidrogênio, mas virtualmente impermeáveis a outros gases e líquidos. O desenvolvimento desses sistemas teve um papel significativo na melhoria e popularização do conceito de reatores de membrana. Entretanto, os fluxos inerentemente baixos através da membrana, combinados com o seu alto custo e o fenômeno de sinterização, quebra e fadiga do metal, limitaram a aplicação industrial desses sistemas. Alguns dos primeiros reatores de membrana envolveram também o uso de materiais não-porosos como óxidos de zircônio contendo prata e óxido de cálcio. Várias reações, principalmente de oxidação parcial, foram testadas com sucesso²³.

Os reatores catalíticos operando a altas temperaturas, com membranas cerâmicas porosas, foram desenvolvidos mais tarde. Um dos primeiros trabalhos foi publicado por Davidson e Salim²⁴, em 1988, seguido de uma patente do mesmo grupo²⁵, em que foi avaliado o uso de aluminas anódicas em reatores catalíticos, para diversas reações de desidrogenação. As membranas disponíveis, entretanto, possuíam baixa resistência mecânica inviabilizando a sua aplicação industrial.

Em 1991, Zaspalis e col., numa série de publicações envolvendo membranas de óxidos de alumínio e titânio, preparadas pelo método sol-gel²⁶⁻²⁹, mostraram outros aspectos importantes, como o uso de reatores de membrana para evitar a desativação do catalisador e a necessidade de se manter a perda de carga, através da membrana, para evitar a saída do reagente.

Na tentativa de aumentar a eficiência desses sistemas, muitas configurações foram testadas em relação às reações de desidrogenação. Okubo e col.³⁰ propuseram o uso de um sistema híbrido, consistindo de um reator de leito empacotado convencional, seguido de um reator de membrana. Um outro tipo de reator, contendo uma membrana assimétrica de alumina com partículas de hematita suportadas, foi usado por Wu e col.³¹ na desidrogenação do etilbenzeno para produzir estireno, em que foi observado um aumento na conversão de cerca de 15%, em relação aos processos convencionais. Em estudos posteriores, Yang e col.³² mostraram que a eficiência desses sistemas está relacionada à configuração do reator, temperatura, vazão do gás de purga e área de permeação da membrana. Outros estudos foram conduzidos por Champagnie e col.³³ usando um sistema operando numa configuração de fluxo transversal e em contracorrente; foram observadas conversões de até seis vezes maiores que os valores de equilíbrio. Entretanto, num trabalho posterior, o mesmo grupo¹ reconheceu a dificuldade de modelar o reator nessa configuração e propuseram o modo de fluxo concorrente.

Em 1994, Chai e col.³⁴, em estudos com membranas de alumina contendo rutênio, paládio, ródio ou platina, comprovaram a superioridade do método sol-gel na obtenção de membranas com maiores permeabilidades seletivas ao hidrogênio. Esses sistemas foram testados na reforma de metano, em presença de vapor, na faixa de 573 a 773K, obtendo-se conversões correspondentes ao dobro do valor no equilíbrio, em um reator de leito empacotado, como resultado da remoção de hidrogênio.

Entretanto, o alto custo do paládio ainda inviabiliza a aplicação comercial desses sistemas. Numa tentativa de resolver esse problema, Kikuchi e col.³⁵⁻³⁸ desenvolveram membranas finas, à base de paládio e paládio-prata, suportadas em substratos cerâmicos porosos de vidro ou alumina, que apresentaram permeabilidade superior às comerciais. Usando essas membranas combinadas com níquel, esses autores mostraram que a reação

pode ser deslocada ainda mais, em relação ao equilíbrio; entretanto, foram observados problemas de resistência térmica e mecânica do substrato. Para superar essa dificuldade, Shu e col.³⁹ prepararam membranas finas à base de paládio suportadas num substrato poroso de aço inoxidável, obtendo um aumento significativo da conversão, como consequência da maior permeabilidade do hidrogênio.

As membranas à base de óxidos do tipo perovskitas (ABO_2) também foram testadas em reatores, no acoplamento oxidativo do metano⁴⁰; as conversões encontradas foram baixas, mas o estudo permitiu esclarecer muitos aspectos do mecanismo da reação.

Uma importante aplicação dos reatores de membrana foi posteriormente apresentada por Maier e col.⁴¹, destacando a possibilidade de se usar sistemas microporosos para aumentar a resistência dos catalisadores ao envenenamento por impurezas.

4. TIPOS DE MEMBRANAS CATALÍTICAS

Para que possam atuar nos reatores, as membranas devem possuir permeabilidade seletiva, estabilidade térmica e termodinâmica e permitir fluxos que sejam compatíveis com as taxas de conversão das reações catalíticas. A termoestabilidade é apresentada apenas pelos materiais inorgânicos, incluindo carbono, desde que as membranas poliméricas estão limitadas a aplicações a temperaturas na faixa de 400-500K.

As membranas inorgânicas podem ser divididas em densas e porosas e as últimas em assimétricas e simétricas. Esses sistemas têm sido extensivamente estudados, visando a sua aplicação em reatores. As membranas porosas possuem baixa seletividade para a separação do hidrogênio, já que esse mecanismo é baseado na difusão de Knudsen, comparada com as membranas densas que apresentam alta seletividade para a permeação do hidrogênio, devido ao fato do transporte ocorrer por difusão-solução. A membrana metálica, entretanto, permite apenas um baixo fluxo de hidrogênio, como resultado da espessura exigida para a durabilidade mecânica. Os sistemas comerciais à base de paládio possuem usualmente espessuras da ordem de 150 μm , de modo que a permeação do hidrogênio é lenta³⁸.

Certos gases como hidrogênio e oxigênio são seletivamente transportados pelas membranas densas, através de um mecanismo de difusão. A alta seletividade desses sistemas torna-os adequados para o uso em reatores, mas a baixa permeabilidade e problemas de estabilidade são problemas que ainda dificultam uma aplicação comercial. Em contraste, as membranas micro e mesoporosas podem apresentar altas permeabilidades, seletividades e estabilidade. Todavia, isto exige uma estrutura porosa bastante uniforme e pequena espessura, sem a presença de defeitos.

4.1. Membranas Densas

A membrana de paládio foi a primeira a ser bem estudada e amplamente documentada, desde que Thomas Graham⁴² observou que o paládio metálico podia permear uma grande quantidade de hidrogênio.

A maior parte da literatura nessa área, incluindo patentes, relata os resultados de grupos da União Soviética, França, Estados Unidos e Japão. Gryaznov e col.^{3,10}, por exemplo, utilizaram a propriedade de semipermeabilidade do paládio e suas várias ligas na aplicação em reações de hidrogenação (ou hidrodealkilação) e desidrogenação. Embora existam alguns exemplos de processos comerciais envolvendo membranas à base de paládio, não há ainda a prática industrial em larga escala.

Além do paládio e suas ligas, outros materiais inorgânicos apresentam permeabilidade seletiva aos gases, como a prata e o óxido de zircônio, que são permeáveis apenas ao oxigênio.

Os materiais comumente usados para a obtenção de membranas

densas incluem metais ou ligas metálicas (paládio, prata, níquel e suas ligas) e, mais recentemente, cerâmicas densas (óxidos de zircônio estabilizadas e óxidos do tipo perovskitas, entre outros).

Em contraste com as membranas orgânicas não-porosas, as de paládio ou outras membranas inorgânicas densas, não têm sido usadas em processos convencionais de separação, provavelmente devido à sua baixa permeabilidade e alto custo. Elas têm sido estudadas principalmente no contexto dos reatores de membranas.

4.2 Membranas Porosas

Diversos materiais inorgânicos têm sido usados como precursores de membranas porosas: óxido de titânio, alumínio, zircônio, silício, magnésio, cromo e estanho e ligas ou metais de transição ou amorfos. Outros materiais foram estudados por diversos pesquisadores com o fim de preparar membranas com poros pequenos. As peneiras moleculares de carbono, com poros de diâmetro de 0,5 a 1nm foram obtidas pela pirólise controlada de polímeros⁴³. Foram feitas tentativas para preparar membranas zeolíticas pela reação direta do silicato de sódio com hidróxido de potássio na superfície da alumina porosa sinterizada, para formar o sol, seguido do tratamento hidrotermal⁴⁴. Recentemente, as polifosfazenas (uma família de polímeros possuindo ligações retroativas nitrogênio/fósforo em vez de ligações carbono retroativas) foram também estudadas como precursoras de membranas⁴⁵.

As membranas simétricas e assimétricas são definidas pela estrutura porosa. As primeiras apresentam poros numa estreita faixa de tamanhos (por exemplo, membranas de vidro), enquanto as outras mostram variações ao longo da estrutura. Essas mudanças podem ser graduais, resultando em poros de forma cônica; em outros casos, as membranas consistem de várias camadas com uma redução do tamanho dos poros em cada camada. A existência de múltiplas camadas evita a penetração do precursor, pela camada superior, para dentro dos poros largos do suporte, podendo essas membranas se apresentarem densas em sua camada superior; neste caso, elas são chamadas membranas compostas³⁸.

As membranas porosas estão sendo aplicadas em diversas áreas, devido à sua permeabilidade mais elevada e custo mais baixo, quando comparadas às densas. Na tecnologia atual, a estrutura desejada de poros determina a escolha do método de preparação ou fabricação.

Devido à estrutura cristalina compacta das membranas inorgânicas, elas são inerentemente estáveis num intervalo mais amplo de temperatura e pH que as membranas orgânicas. Isto é particularmente válido para as membranas cerâmicas. Do ponto de vista termodinâmico, a cerâmica mais estável será aquela com a maior energia livre de formação negativa. Portanto, as mais estáveis são aquelas à base de óxido de ítrio e de tório. Os óxidos de alumínio, berílio, magnésio e zircônio estabilizados são também conhecidas pela sua estabilidade química.

Entretanto, em aplicações em que o ambiente, ou a limpeza da membrana, exigem contatos prolongados entre produtos corrosivos, tais como ácidos ou bases fortes, deve-se considerar a consequência de um possível ataque químico. Várias membranas cerâmicas, por exemplo, possuem diferentes graus de resistência, dependendo do valor do pH, material da fase específica da membrana, porosidade, tempo de contato e temperatura³.

Quando as membranas inorgânicas são usadas a altas temperaturas, podem ocorrer mudanças de fase ou estruturais. Por exemplo, algumas membranas porosas de vidro sofrem mudanças estruturais e, consequentemente, variações nos tamanhos dos poros, acima de 1073K⁴⁶. As mudanças estruturais podem também ser induzidas pelos repetidos ciclos de sorção e desorção da substância que permeia (p.ex., hidrogênio), que podem levar à quebra da membrana, como ocorre com membranas densas de paládio⁴⁷. Sabe-se também que membranas

cerâmicas, à base de outros materiais (que não os óxidos) não suportam exposições prolongadas a ambientes oxidantes, particularmente a altas temperaturas.

5. PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS POROSAS

As membranas inorgânicas podem ser preparadas por uma grande variedade de métodos, em função da sua estrutura porosa.

Na obtenção de sistemas com poros tortuosos, por exemplo, o método mais usado é o revestimento por deposição, que consiste de uma ou mais das seguintes etapas: (i) formação de um substrato poroso ou suporte; (ii) preparação de uma dispersão de partículas num meio líquido e (iii) deposição de partículas num suporte poroso para formar uma camada de membrana³. A temperatura, velocidade de agitação e duração das etapas subsequentes de lavagem e secagem, assim como as condições de preparação que influenciam na espessura da membrana, possuem efeito significativo na integridade física, fase, porosidade e estrutura porosa final.

Por outro lado, combinando-se tratamento térmico e lixiviação química, pode-se obter uma membrana porosa de vidro, homogênea ou simétrica. Neste caso, areia de sílica e de boro, alumina e outros materiais são misturados e fundidos a altas temperaturas, sendo posteriormente moldados na forma desejada. O material é então tratado termicamente, por um dado período de tempo, dando origem a duas fases. Sob a lixiviação de um ácido ou da água, a fase rica em boro é arrastada, deixando uma outra rica em sílica, de estrutura microporosa, com poros interconectados, adequados à microfiltração, ultrafiltração ou separação de gases^{3,48}.

As membranas porosas inorgânicas podem ser obtidas também a partir de polímeros orgânicos; por exemplo, membranas de peneiras moleculares de carbono podem ser preparadas pela pirólise controlada de certos polímeros termofixos⁴³. Do mesmo modo, membranas de sílica com poros estreitos podem ser obtidas pela pirólise controlada de borracha de silicose⁴⁸.

A tecnologia de deposição de um filme fino constitui uma outra alternativa para a produção de membranas inorgânicas com poros tortuosos. Foi demonstrado⁴⁹ que os metais de transição, ou suas ligas, podem ser depositados numa cerâmica porosa, num vidro ou suporte de aço inox, por técnicas convencionais de deposição física ou química, tais como deposição a vapor, "sputtering", ou deposição iônica ou metálica.

Outros materiais de partida também estão sendo testados na preparação de membranas inorgânicas, como novas famílias de polímeros inorgânicos com outras moléculas retrodoativas, além do carbono. Alguns exemplos são os polifosfazenos⁴⁵ e polisiloxanos³, que podem também ser precursores de membranas cerâmicas.

Uma alternativa, que tem se mostrado como uma das mais promissoras, é o método sol-gel, que envolve duas rotas principais, dependendo do material de partida ser um sal inorgânico ou um composto organometálico. Em ambos os casos, o precursor é hidrolizado, simultaneamente com a ocorrência de reações de condensação e polimerização. Na via inorgânica, se obtém altas taxas de hidrólise, pelo uso de excesso de água; se forma um precipitado gelatinoso (hidróxidos ou oxo-hidroxos) ou uma suspensão coloidal estável, constituída por uma rede de partículas ou cadeias aglomeradas. Na rota polimérica, a velocidade de hidrólise é baixa e o estágio final produz uma rede gelatinosa interligada⁴³.

Em contraste com a situação anterior, nos sistemas com poros aproximadamente retos, estes podem se estender até o outro lado da membrana. Neste caso, os métodos de preparação são, geralmente, limitados à produção em pequena escala³.

Um dos métodos utilizados na preparação dessas membranas é a oxidação anódica. Quando um lado de um metal pouco espesso (por ex., alumínio ou zircônio), ou uma serpentina metálica, é oxidada por um eletrólito ácido, como ácido sulfúrico,

oxálico ou fosfórico, se obtém uma estrutura com poros cônicos perpendiculares à superfície macroscópica do metal. Um posterior ataque da porção não afetada do metal, com um ácido forte para evitar a formação de poros fechados, resulta numa membrana de óxido metálico possuindo poros estreitos, mais ou menos retos e paralelos^{42,52}.

Outra alternativa consiste em se fazer incidir uma radiação radioativa sobre um material; as regiões afetadas se tornam então altamente sensíveis a um ataque, tal como o ácido clorídrico concentrado, resultando em uma membrana com poros retos de forma e tamanho uniformes³.

As membranas disponíveis comercialmente são, em sua maioria, cerâmicas e porosas; os materiais mais usados são óxidos metálicos, sobretudo óxido de alumínio ou de zircônio mas outros materiais como óxido de titânio, carbono ou vidro também são utilizados. As membranas porosas de vidro também têm despertado interesse nos últimos tempos e as metálicas, tais como as de aço inox ou prata, são também disponíveis mas, devido ao seu alto custo, possuem aplicação industrial limitada³.

As configurações usadas são discos, placas, tubos ou monólitos em múltiplos canais. O uso de discos é limitado a aplicações médicas e de laboratório, enquanto os tubos e monólitos são usados em várias aplicações industriais. Neste caso, um módulo de membrana pode consistir de mais de mil tubos ou muitos monólitos, cada um dos quais pode conter dezenove canais ou mais. A forma monolítica torna a instalação e a manutenção mais fáceis^{3,48}. A figura 2 mostra o esquema de um elemento de volume de uma membrana monolítica em multicanaís indicando o caminho percorrido pelo fluxo do permeado³.

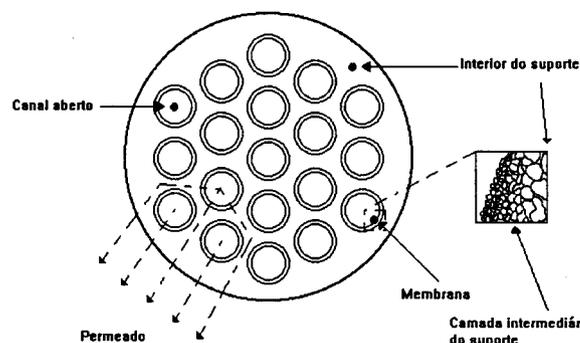


Figura 2. Esquema de um elemento de uma membrana monolítica em multicanaís³.

As membranas densas, cerâmicas ou metálicas, e a maioria das metálicas e de vidro, apresentam uma única camada ou estruturas simétricas. Em contraste, grande parte das membranas cerâmicas porosas, existentes no mercado, são compostos ou assimétricas em estrutura.

A espessura das camadas das membranas de separação deve atender aos requisitos de integridade física e baixa resistência ao fluxo. As membranas comerciais apresentam espessuras de até 5 μm , mas geralmente estão na faixa de 10-20 μm . O suporte e as camadas intermediárias variam em espessura, mas o suporte precisa estar na faixa de alguns milímetros, para conferir resistência mecânica ao sistema. As camadas intermediárias devem estar na faixa de 10 a 50 μm em espessura³.

A evolução da tecnologia cerâmica tornou possível a preparação de membranas com estruturas superficiais uniformes, mesmo em produção em larga escala, aumentando o interesse comercial por esses sistemas. Devido à sua inerente estabilidade estrutural, eles não apresentam problemas de compactação ou encolhimento, típicos da maioria das membranas orgânicas poliméricas. Entretanto, as membranas inorgânicas apresentam

algumas limitações, que devem ser superadas. Armor, num artigo de revisão recente⁵³, enumerou as necessidades e problemas existentes na área de obtenção e aplicação de membranas destinadas a reatores catalíticos. As necessidades incluem: (i) obtenção de membranas com poros de cerca de 8Å, com estabilidade química e mecânica, na faixa de 473 a 873K; (ii) fabricação de sistemas com camadas, sem falhas, com elevadas áreas específicas; (iii) possibilidade de montar a membrana no reator operando a temperaturas superiores a 473K; (iv) manter a aderência da membrana no suporte, sob as condições de operação; (v) possibilidade do uso de grandes quantidades de gás de arraste e (vi) desenvolvimento de técnicas para a medida do tamanho dos poros. Os problemas ainda existentes são: (i) disponibilidade limitada de membranas inorgânicas microporosas; (ii) susceptibilidade de envenenamento e desativação; (iii) permeabilidade decrescente com o tamanho dos poros da membrana; (iv) a atividade catalítica do paládio é limitada a algumas reações de hidrogenação e (v) o paládio só permeia seletivamente o hidrogênio.

Atualmente, 40 000 m² de membranas inorgânicas estão instaladas no mundo; o mercado é dominado pela SCT/US Filter com 20 000 m² e pela TECH-SEP com 15 000 m², que são os fabricantes de membranas inorgânicas porosas mais antigos⁵⁴.

6. APLICAÇÕES DOS REATORES DE MEMBRANAS INORGÂNICAS

O conceito de reatores de membranas foi testado com membranas orgânicas, nos últimos anos, sobretudo em aplicações biotecnológicas. Entretanto, o uso de membranas inorgânicas como separadores/reatores em reações catalíticas está ainda em estágio de desenvolvimento. Apesar disso, o potencial desses sistemas para melhorar a conversão e a seletividade e para integrar duas operações, separação e reação, já foi reconhecido industrialmente⁵⁵.

Assim como as membranas orgânicas densas, as inorgânicas são geralmente consideradas operantes nos mecanismos de transporte solução-difusão. A permeabilidade depende, proporcionalmente, de duas propriedades da membrana: (i) sorção (e desorção) do material que permeia na matriz da membrana e (ii) difusão das espécies através da espessura da membrana³.

Numa aplicação desses sistemas, em fase líquida, Guther e Vielstich⁵⁶ estudaram a eletrocatalise dos compostos CHO, usando membranas à base de paládio e suas ligas. Nesse trabalho, a platina foi depositada em um lado da membrana de paládio, como catalisador da desidrogenação do metanol, ácido fórmico ou formaldeído, dissolvido em um eletrólito. Farris e Armor⁵⁷ estudaram a hidrogenação catalítica do cicloexeno, ciclooctadieno e octadeceno, também em fase líquida, usando membranas de paládio e rutênio, em diversos suportes. Eles concluíram que a escolha do substrato é essencial no desempenho desses sistemas.

No que se refere às aplicações em fase gasosa, a maioria dos estudos de membranas densas envolve o uso do paládio, pelas propriedades, já mencionadas, desses sistemas. Grande parte desses trabalhos tratam de reações a altas temperaturas, em que os sistemas orgânicos são inadequados. Uma vantagem óbvia das membranas catalíticas de metais nobres é sua resistência a altas temperaturas e à corrosão. Desde que Pfefferle⁵⁸ patenteou um processo para a desidrogenação de hidrocarbonetos, em reatores de membranas de paládio, o número de publicações aumentou significativamente nessa área.

Aparentemente, o hidrogênio permeia através da membrana, na forma de hidrogênio atômico, altamente reativo, que reage com os hidrocarbonetos adsorvidos na superfície da membrana. As evidências indicam que a difusão do hidrogênio através da membrana não é a etapa determinante⁵⁹. A remoção desse gás, como produto, pode deslocar o equilíbrio da reação numa extensão suficiente para superar a barreira imposta pelas limita-

ções do equilíbrio, resultando num aumento da conversão. Por exemplo, a conversão do cicloexano, no equilíbrio da reação de desidrogenação, é 18,7% a 473K, mas a remoção contínua do hidrogênio, através da membrana de paládio, aumenta esse valor para 99,5%. Essa remoção pode também alterar a seletividade de reações catalíticas geradoras de hidrogênio (desidrogenação ou desidroclicização), desfavorecendo reações paralelas, pela diminuição da pressão parcial desse gás. Isto foi observado em estudos com a hidrodealquilação de 1,4- e 1,5- dimetilnaftalenos⁵⁹.

Em reações de hidrogenação, a introdução de reagentes, por lados opostos da membrana, aumenta a seletividade. O hidrogênio se difunde na forma de hidrogênio atômico e reage como as outras espécies no lado oposto da membrana. Essa adição contínua e controlada do gás diminui a sua pressão na mistura, reduzindo, portanto, a possibilidade de reações paralelas. Várias reações de hidrogenação foram conduzidas dessa maneira: ciclooctadieno para o cicloocteno, naftaleno para o "Tetralin", 1,3- ciclooctadieno para ciclooctano³.

A introdução controlada do hidrogênio, pelo uso de membranas, à base de paládio ou suas ligas, pode ainda aumentar a conversão da reação. Foi observado³, por exemplo, que a vitamina K₄ poderia ser produzida em uma única etapa, hidrogenando uma mistura de quinona e anidrido acético num reator de membrana, à base de Pd-Ni, em substituição ao processo convencional, constituído de diversas etapas, com o benefício adicional do aumento da conversão. Por outro lado, as membranas de paládio aumentam a produção de cicloexano, no curso da hidrogenação do benzeno⁵⁹. Além disso, Nakamoto e Inoue⁹ observaram que a velocidade de hidrogenação de diversas olefinas, em reatores de membranas de paládio, poderia ser dez vezes superior àquelas observadas em reatores convencionais de mistura, onde o hidrogênio participa da mistura na forma molecular.

As membranas de paládio podem ainda ser usadas nos reatores de membrana bifuncionais, como aquele mostrado na figura 3¹². O hidrogênio produzido, durante a desidrogenação, atravessa facilmente a membrana e reage com o oxigênio, na superfície do paládio, com desprendimento de calor. Se o reator opera sob condições adiabáticas, esse calor pode fluir para o lado da desidrogenação, de modo que não é necessário suprir o calor requerido para a reação endotérmica.

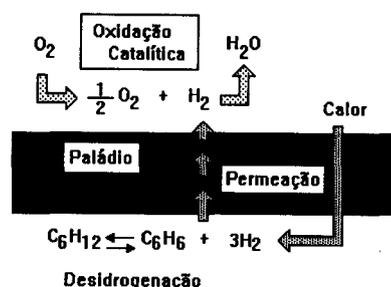


Figura 3. Reação acoplada num reator bifuncional¹².

As ligas de paládio são de uso mais conveniente que o metal puro, por apresentarem resistência mecânica, atividade catalítica e permeabilidade mais elevadas. A escolha do segundo componente, na formação da liga, tem sido sistematicamente investigada e observou-se que os metais dos Grupos VI a VIII da tabela periódica são os mais adequados³. Os elementos mais estudados foram rutênio, ródio e níquel e, em alguma extensão, cobre e prata. A quantidade do segundo metal varia entre 2 a 15%.

Além do paládio, titânio, tântalo e vanádio são também permeáveis ao hidrogênio. A prata, por outro lado, é permeável

apenas ao oxigênio e alguns estudos foram feitos usando-se essa propriedade: oxidação do etileno, amônia, etanol e propano^{3,10}.

As membranas densas de óxido de zircônio, estabilizadas com óxidos de ítrio, escândio e magnésio ou cálcio, têm sido usadas em várias reações em fase gasosa. Esses materiais são eletrólitos sólidos bem conhecidos, nos quais os íons oxigênio são transportados através da rede, com vacâncias aniônicas, causadas por materiais estabilizantes. Essas membranas têm sido empregadas na decomposição térmica do dióxido a monóxido de carbono, como um meio de conversão e estocagem de energia térmica em combustível gasoso⁶⁰. De modo similar, as membranas de óxido de zircônio estabilizado têm sido usadas na oxidação eletroquímica do etileno⁶¹, na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno para formar estireno⁶², na reforma a vapor e na produção de hidrogênio⁶³.

As membranas de óxidos de lantânio e de bismuto são também permeáveis apenas ao oxigênio e têm sido usadas na desidrodimerização oxidativa de compostos benzílicos e alílicos, com aumento da conversão e seletividade em relação aos sistemas convencionais⁶⁴.

No que se diz respeito aos reatores de membranas porosas, as permeabilidades são significativamente altas e as seletividades baixas, ao contrário das membranas densas. Em alguma extensão, a seletividade pode ser ajustada, através de um projeto adequado do material e diâmetro dos poros das membranas e da escolha apropriada das condições de operação. Por essa razão, as membranas inorgânicas microporosas são industrialmente mais importantes que as densas.

Em sistemas líquidos, as membranas inorgânicas porosas não têm sido amplamente estudadas, no contexto dos reatores catalíticos. Elas têm sido investigadas em reações eletroquímicas, enzimáticas e hidroprocessamento de óleos pesados.

No caso das reações eletroquímicas, a velocidade global depende da área superficial do eletrodo e as membranas podem ser convenientemente visualizadas como leitos empacotados, com altas áreas superficiais, sendo possível, portanto, usar eletrodos porosos como membranas. Nesta situação, os reagentes passam através da membrana e reagem na superfície do eletrodo, enquanto os produtos podem ser simultaneamente separados. Por exemplo, as membranas microporosas de níquel têm sido usadas como reatores eletroquímicos de fluxo, para a redução catódica do ferrocianeto⁶⁵.

Os sistemas enzimáticos foram estudados por Nakajima e col.⁶⁶ usando reatores de membrana de alumina, na conversão da sucrose para glicose. Eles observaram que a enzima invertase pode ser fisicamente imobilizada nos poros das membranas de alumina.

As forforinas metálicas também foram estudadas, como um sistema modelo para o asfalteno, componente do óleo pesado, em reatores com membranas de alumina, com ênfase nas propriedades de transporte, através dos poros, sob as condições da reação^{67,68}.

Entretanto, o maior potencial dos reatores de membranas inorgânicas porosas provavelmente está nas aplicações, em fase gasosa, a altas temperaturas. Um exemplo é a desidrogenação do cicloexano: conduzida num reator convencional de leito empacotado, a 488K, a reação é limitada a 33% do conversão, por limitação do equilíbrio termodinâmico; entretanto, se o hidrogênio produzido é continuamente removido, através de uma membrana porosa inorgânica (com uma permeabilidade de duas a sete vezes a do cicloexano ou benzeno), a conversão aumenta para 80%⁶⁹. De modo semelhante, o uso de membranas porosas de alumina, na decomposição do sulfeto de hidrogênio, para formar hidrogênio e enxofre, aumenta, em dobro, o valor da conversão no equilíbrio⁶⁸.

Outras reações catalíticas foram estudadas em reatores com membranas inorgânicas porosas (alumina, vidro, misturas de óxidos de ferro, peneiras moleculares e argilas): desidrogenação do etilbenzeno³¹, desidrogenação oxidativa do metanol⁶⁹,

decomposição do ácido iodídrico⁷⁰ e decomposição do RuO₄⁷¹. Muitos desses casos envolvem a separação do hidrogênio dos outros gases.

As membranas microporosas, a altas temperaturas, são efetivas em: (i) permear e separar preferencialmente o hidrogênio dos outros gases, com pesos moleculares significativamente maiores e (ii) prover permeabilidade adequada.

CONCLUSÕES

Os reatores de membranas inorgânicas catalíticas representam uma alternativa promissora para diversos processos industriais, sobretudo aqueles que envolvem reações limitadas pelo equilíbrio termodinâmico. Em sistemas envolvendo o hidrogênio (reações de hidrogenação ou desidrogenação), o uso de reatores de membranas é particularmente atrativo, devido ao atual estágio de desenvolvimento das membranas de paládio.

Em aplicações industriais, esses sistemas possuem as seguintes vantagens em relação aos reatores convencionais: (i) as etapas de reação e separação podem ser conduzidas numa única operação; (ii) as temperaturas de processo podem ser mais baixas, levando a um menor consumo de energia; (iii) podem ser obtidas conversões e seletividades mais altas e (iv) pode-se minimizar a chance de uma súbita geração de energia. Em contraste com as membranas orgânicas, as inorgânicas possuem alta estabilidade térmica, química e estrutural, podendo operar a temperaturas elevadas e em ambientes corrosivos, típicos de muitos processos industriais. Todos esses aspectos levam a uma redução nos custos de produção, pelo que se espera que esses sistemas causem um impacto econômico na indústria química e petroquímica. Dessa forma, muitos grupos de pesquisa se dedicam a estudar esses sistemas e diversos encontros científicos são realizados periodicamente, a nível mundial, em busca de soluções que possam superar os problemas existentes.

Entretanto, o sucesso da implementação dos reatores de membrana, a nível industrial, depende da combinação de diversos fatores, como alta permeabilidade das espécies de interesse, alta razão área superficial/volume, estabilidade mecânica e química, baixo custo, e alta atividade e seletividade catalíticas.

Embora os reatores de membrana já tenham sido testados em várias reações, muitas das publicações relatam os problemas encontrados e alertam quanto à dificuldade de se usar, na prática, o conceito dos reatores de membranas. Pode-se, portanto, dizer que o estudo desses sistemas ainda encontra-se no estado da arte. As dificuldades residem não só na obtenção de membranas com características pré-determinadas e na configuração e modo de operação do reator, mas também em problemas de permeabilidade seletiva e de deterioração da membrana, por depósito de coque.

Em vista dos muitos desafios a serem superados, pode-se concluir que esses sistemas constituem ainda uma tecnologia emergente; se espera que muitos anos sejam transcorridos até que as membranas catalíticas possam ser usadas em reatores comerciais.

REFERÊNCIAS

1. Champagnie, A. M.; Tsotsis, T. T.; Minet, R. G.; Wagner, E.; *Journal of Catalysis* **1992**, *134*, 713.
2. Lee, E. H.; *Catal. Rev. Sci.* **1973**, 285.
3. Hsieh, H. P.; *Catal. Rev. Sci.* **1991**, *33*, 1.
4. Williams, T. E.; Catapano, G.; Klein, E.; Ward, R. A.; *AIChE Symp. Ser.* **1989**, *268*, 85, 1.
5. Shao, S.; Hu, S.; Govind, R.; *AIChE Symp. Ser.* **1989**, *268*, 85, 85.
6. Tiscareno-Lechuga, F.; Hill, C. G. Jr.; *Applied Catalysis A: General* **1993**, *96*, 33.
7. Kapteijn, F.; Bakker, W. J. W.; van de Graaf, J.; Zheng, G.; Poppe, J. & Moulijn, J. A.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 213.

8. Kameyama, T.; Dokiya, M.; Fujishige, M.; Yokokama, H.; Fukuda, K.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1981**, *20*, 97.
9. Nagamoto, H.; Inoue, H.; *Chem. Eng. Commun.* **1985**, *34*, 315.
10. Gryaznov, V. M.; *Platinum Metals Rev.* **1986**, *30*, 68.
11. Itoh, M.; Macchida, T.; Xu, W.; Kimura, H.; Masumoto, T.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 241.
12. Itoh, N.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 351.
13. Gobina, E.; Hou, K. & Hughes, R.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 365.
14. Pantazidis, A.; Dalmon, J. A.; Mirodatos, C.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 403.
15. Borges, H.; Giroir-Fendler, A.; Mirodatos, C.; Chanaud, P.; Julbe, A.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 377.
16. Herguido, J.; Lafarga, D.; Menéndez, M.; Santamaría, J.; Guimon, C.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 263.
17. Tsunoda, T.; Hayakawa, T.; Imai, Y.; Kamayama, T.; Takehira, K.; Fukuda, K.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 371.
18. Pârvulescu, V.; Pârvulescu, V. I.; Popescu, G.; Julbe, A.; Guizard, C.; Cot, L.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 385.
19. Peureux, J.; Torres, M.; Mozzanega, H.; Giroir-Fendler, A.; Dalmon, J-A; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 409.
20. Chemseddine, B.; Audinos, R.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 417.
21. Deckman, H. W.; Corocran, E. W.; McHenry, J. A.; Meldon, J. H. & Papavassiliou, v. A.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 357.
22. Casanave, D.; Giroir-Fendler, A.; Sanchez, J.; Loutaty, R. & Dalmon, J. A.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 309.
23. Hazburn, E. A.; U. S. Patent. 4, 791,079. 1988.
24. Davidson, A. P.; Salim, M.; *British, Ceram. Proc.* **1988**, *43*, 119.
25. Furneaux, R. C.; Davidson, A. P.; Ball, M. D.; Eur. Pat. 244, 970, 1987.
26. Zaspalis, V. T.; van Praag, W.; Keizer, K.; van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H.; Burggraaf, A. J.; *Applied Catalysis* **1991**, *74*, 205.
27. Zaspalis, V. T.; van Praag, W.; Keizer, K., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H.; Burggraaf, A. J.; *Applied Catalysis* **1991**, *74*, 223.
28. Zaspalis, V. T.; van Praag, W., Keizer, K., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H.; Burggraaf, A. J.; *Applied Catalysis* **1991**, *74*, 235.
29. Zaspalis, V. T.; van Praag, W., Keizer, K., van Ommen, J. G., Ross, J. R. H.; Burggraaf, A. J.; *Applied Catalysis*, **1991**, *74*, 249.
30. Harold, M.P.; Cini, P.; *AIChE J.* **1991**, *37*, 997.
31. Wu, J. C. S.; Gerdes, T. E.; Pszczolkowski, J. L.; Bhawe, R. R. & Liu, P. K. T.; *Sepp. Sci. Technol.* **1990**, *25*, 1489.
32. Yang, W.; Wu, J. & Lin, L.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 315.
33. Champagnie, A. M.; Tsotsis, T. T.; Minet, R. G.; Eabster, I. A.; *Chem. Eng. Sci.* **1990**, *45*, 2423.
34. Chai, M.; Machida, M.; Eguchi, K. & Arai, H.; *Applied Catalysis A: General* **1994**, *110*, 2939.
35. Kikuchi, E.; Uemiya, S. & Matsuda, T.; *Studies in Surface Science Catalysis* **1991**, *61*, 509.
36. Uemiya, S.; Sato, N.; Ando, H. & Kikuchi, E.; *Industrial and Engineering Chemical Research* **1991**, *30*, 585.
37. Matsuda, T.; Koike, I.; Kubo, N. & Kikuchi, E.; *Applied Catalysis* **1993**, *A96*, 3.
38. Kikuchi, E.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 333.
39. Shu, J.; Grandjean, B. P. A. & Kaliaguine, S.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 327.
40. ten Elshof, J. E.; van Hassel, B. A.; Bouwmeester, H. J. M.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 397.
41. Maier, W. F.; Ko, H.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 429.
42. Graham, T.; *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1866**, *156*, 399.
43. Koresh, J. E.; Sofer, A.; *Separation Sci. Technol.* **1983**, *18*, 723.
44. Matsushita Electric Ind., Patent Appl. 60, 129, 119. 1985.
45. McCaffrey, R. R.; McAtee, R. E.; Grey, C. A.; Allen, C. A.; Cummings, D. G.; Appelhans, A. D.; *J. Membrane Sci.* **1986**, *28*, 47.
46. Kameyama, M.; Dokiya, M.; Fujishige, M.; Yokokama, H. & Furuka, K.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1983**, *8*, 5.
47. Gryaznov, V. M.; Smirnov, V. S.; Slin'ko, M. G.; *Proc. 6th Int. Congr. Catal.* **1977**, *2*, 894.
48. Soria, R.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 285.
49. Teijin, K. K., Japanese Patent 59, 177, 117. 1984.
50. Rai, K. N.; Ruckenstein, E.; *J. Catal.* **1975**, *40*, 117.
51. Smith, A. W.; *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 1068.
52. Havredaki, V.; Petropoulos, J. H.; *J. Membrane Sci.* **1983**, *12*, 303.
53. Armor, J.; *Catalysis Today* **1995**, *25*, 197.
54. Lee, K. H.; Khang, S. J.; *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1987**, *8*, 85.
55. Roth, J. F.; in *Catalysis*, Ward, J. W., Ed. 1988. Elsevier, Amsterdam.
56. Guther, W.; Vielstich, W., *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 811.
57. Farris, T. S. & Armor, J. N.; *Appl. Catal.* **1993**, *96*, 25.
58. Pfefferle, W. C.; U. S. Patent 3, 290, 406. 1966.
59. Gryaznov, V. M.; Smirnov, V. S.; Slinko, M. G.; *Proc. 5th. Int. Congr. Catal.* **1973**, *2*, 1139.
60. Nigara, Y.; Cales, B.; *Bull. Chem. Soc. Japan* **1986**, *59*, 1997.
61. Stoukides, M.; Vayenas, C.; *J. Catal.* **1981**, *70*, 137.
62. Michaels, J. N.; Vayenas, C.G.; *J. Catal.* **1984**, *85*, 477.
63. Otsuka, K.; Morikawa, A.; *Kagaku Kogaku* **1985**, *49*, 61.
64. DiCosimo, R.; Burrington, J. D.; Grasselli, R. K., U. S. Patent 4,571, 443. 1986.
65. Mohnot, S.M.; Cussler, E. L.; *Chem. Eng. Sci.* **1984**, *39*, 569.
66. Nakajima, A.; Watanabe, H.; Nabetani, H.; Horikita, H.; Nakao, S.; *Agric. Biol. Chem.* **1988**, *52*, 357.
67. Tsotsis, T. T.; Sane, R. C.; Webster, I. A.; Goddard, J. D.; *J. Catal.* **1986**, *101*, 416.
68. Sane, R. C.; Webster, I. A.; Tsotsis, T. T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *36*, 165.
69. Shinji, O.; Misono, M.; Yoneda, Y.; *Bull. Chem. Soc. Japan* **1982**, *55*, 2760.
70. Itoh, N.; Shindo, Y.; Haraya, K.; Obata, K.; Hakuta, T.; Yoshitome, H., *Int. Chem. Eng.* **1985**, *25*, 138.
71. Peng, N.; Wang, F.; Zhou, D.; *Fushe Fanghu [Radiation Protection]* **1983**, *3*, 154.