

PURIFICAÇÃO DE GASES UTILIZANDO MEMBRANAS COMPÓSITAS DE PALÁDIO: TESTES DE PERMEÇÃO DE NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO.

Geovanna Guerra (PIC/UEM), Julia Luiza Borghi, Mariana Harumi Siraiwa Uemura, Tiago Ryan Barguena Quinalia, Marcos de Souza, Isabela Dancini-Pontes, Camila Pereira Giroto, Lúcio Cardozo Filho (Orientador). Email: lcfilho@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharias / Processos Industriais de Engenharia Química.

Palavras-chave: Permeação; paládio; hidrogênio.

RESUMO

Membranas constituídas suporte inoxidável com película de CeO_2 passaram pelo teste de permeação de nitrogênio e hidrogênio. Os testes de permeação de N_2 avaliaram se os métodos de incorporação de CeO_2 foram eficientes e qual das membranas (PSS, PSS-oxi, PSS-oxi- CeO_2 _1,1 e PSS-oxi- CeO_2 _2,1) teve o melhor desempenho. E nos testes de permeação de H_2 , foi avaliado se a mesma membrana seria capaz de permear H_2 . Assim foi possível determinar a utilidade da membrana.

INTRODUÇÃO

A busca por fontes e métodos de purificação do gás hidrogênio vem sendo estudada, por este pode ser usado como uma fonte de combustível renovável. Uma das maneiras de purificar esse gás é por meio de membranas compósitas de paládio, que consiste em uma fina camada de paládio suportada em um outro material, que neste caso são membranas de aço inoxidável incorporadas com óxido de cério. Neste trabalho serão realizados testes de permeação dos gases de nitrogênio e hidrogênio, utilizando a membrana produzida com o revestimento de paládio (Pd/PSS-oxi-CeO_2), analisando também métodos de deposição do óxido de cério e sua eficiência.

O mecanismo de permeação do hidrogênio na membrana densa de Pd baseia-se no processo de transferência de massa sorção-dessorção, conforme as seguintes etapas: (1) adsorção das moléculas de H_2 na superfície da membrana, (2) dissociação das ligações H-H, (3) ionização dos átomos de hidrogênio formando o hidreto de paládio (PdH), (4) difusão do hidrogênio para o lado de menor pressão (permeado), (5) recombinação das ligações de H-H e (6) dessorção das moléculas de H_2 . As etapas do mecanismo de permeação podem ser visualizadas na Figura 1 (ALIQUE *et al.*, 2018; MURMURA *et al.*, 2015).

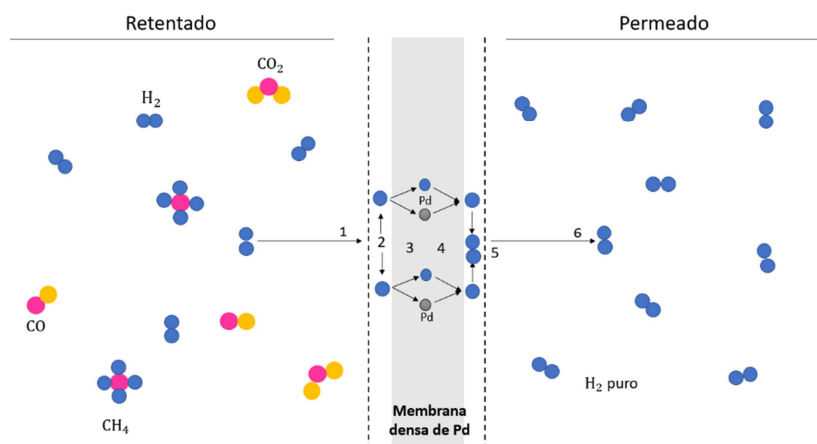


Figura 1. Esquema do mecanismo do processo de permeação do hidrogênio na membrana de paládio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes foram realizados no módulo experimental de reforma do etanol do Laboratório de Sistemas e Processos Químicos-LSPQ no Departamento de Engenharia Química da UEM, o qual está representado na Figura 2.

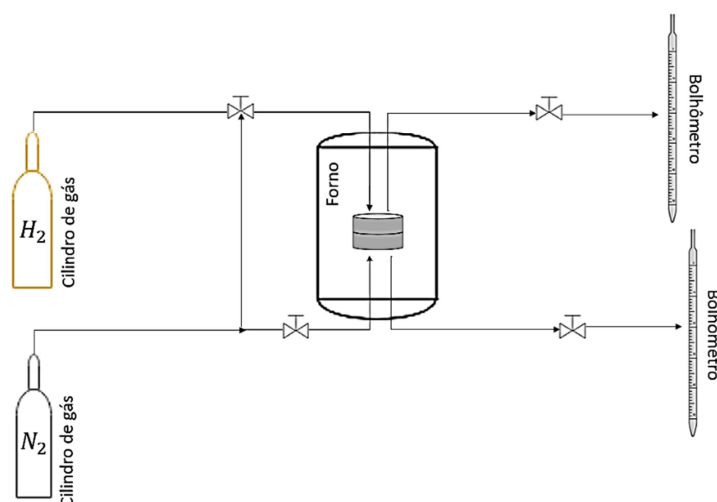


Figura 2. Representação esquemática do Módulo experimental utilizado para os testes reacionais e de permeação.

Como está descrito no esquema, foram utilizados cilindros de gás hidrogênio e nitrogênio, o bolômetro, que é aplicado para medir a vazão e o fluxo dos gases, e também o forno e o módulo de permeação. As membranas analisadas foram: o suporte de aço poroso inoxidável (PSS), o suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético (PSS-oxi), suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério pelo método de *dip-coating* por filtração (PSS-oxi-CeO₂ 1,1), e

pelo método *dip-coating* por filtração a vácuo (PSS-oxi-CeO₂_2,1), e também suporte de aço poroso inoxidável modificado pela calcinação com ar sintético e pela camada intermediária de óxido de cério com a fase ativa de paládio (Pd/PSS-oxi-CeO₂), preparadas pelo grupo de pesquisa do LSPQ.

Antes de realizar os testes de permeação, foi verificado se haviam vazamentos e se o sistema de vedação estava adequado. Foram feitos dois testes utilizando apenas gás nitrogênio: em um aplicou-se uma membrana porosa e em outro uma peça de 2 cm de diâmetro metálica densa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi necessário estudar a permeação de nitrogênio nos suportes modificados para confirmar qual método de deposição foi o mais apropriado para incorporar o CeO₂. E após realizar os testes foi possível concluir que o método de *dip-coating* por filtração a vácuo foi o que apresentou menor permeação de N₂ em comparação com o feito por *dip-coating* por filtração, e foi o selecionado para prosseguir com as incorporações de óxido de cério ao suporte.

Apesar de ocorrer a diminuição do fluxo de N₂, o tamanho de poros dos suportes ainda estava elevado, por isso foram feitos outros ciclos de incorporação de óxido de cério. Após cada ciclo, foi feito um teste de permeação no PSS-oxi-CeO₂_2,n para avaliar o comportamento do fluxo de cada suporte. E o resultado mostrou que houve diminuição no fluxo de permeação de N₂ para o PSS-oxi-CeO₂_2,n até o ciclo 7, o que indica que estava ocorrendo aderência de CeO₂ até este ciclo. No ciclo 8, o fluxo de permeação foi idêntico ao do ciclo 7 e por isso não foram feitas mais incorporações de óxido de cério e o PSS-oxi-CeO₂_2,8 foi aplicado para realizar a deposição de Pd.

Permeação de N₂

Após a deposição de paládio no PSS-oxi-CeO₂_2,8 para obter a membrana Pd/PSS-oxi-CeO₂ foi feito um teste de permeação de N₂ sob as mesmas condições experimentais. O ensaio ocorreu por 1 h e não houve a passagem de nitrogênio pela membrana, o que evidencia que a membrana desenvolvida neste trabalho ficou densa após a deposição de paládio por *Electroless Plating*.

Permeação de H₂

Um dos principais intuits deste trabalho é testar se a membrana Pd/PSS-oxi-CeO₂ está densa, como foi verificado para o teste de permeação de N₂. Com isso foi feito um teste de permeação de hidrogênio durante 1h para a membrana de paládio a 25°C e $\Delta P = 100$ kPa.

O fluxo de permeação para a membrana Pd/PSS-oxi-CeO₂ ficou em torno de $0,08 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Este valor se manteve constante durante todo o experimento e atingiu o equilíbrio em apenas 15 min, o que evidencia a afinidade da membrana com o hidrogênio, pois o teste de permeação com o N₂ também durou 1 h e não houve passagem deste gás.

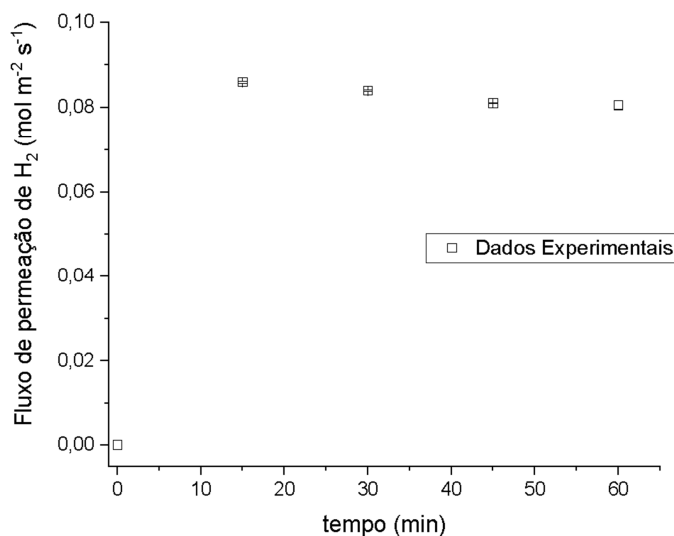


Figura 3. Fluxo de permeação de hidrogênio para a membrana Pd/PSS-oxi-CeO₂ a 100 kPa e em temperatura ambiente (25°C).

Após o teste de permeação de H₂, foi feito outro ensaio de permeação de N₂ por 1 h e não ocorreu a passagem de nitrogênio, sendo que o hidrogênio atravessou a membrana por difusão, confirmando o que foi apresentando por Tong e outros autores em seu trabalho (TONG *et al.*, 2005).

CONCLUSÕES

Assim, conclui-se que as membranas compósitas de paládio, por meio da metodologia desenvolvida e sob as condições de permeação testadas atingiu uma seletividade infinita.

REFERÊNCIAS

ALIQUE, D.; MARTINEZ-DIAZ, D.; SANZ, R.; CALLES, J. A. **Review of supported pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production.** [S. l.]: MDPI AG, 2018.

MURMURA, M. A.; PATRASCU, M.; ANNESINI, M. C.; PALMA, V.; RUOCCO, C.; SHEINTUCH, M. Directing selectivity of ethanol steam reforming in membrane reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 17, p. 5837–5848, 2015.

TONG, J.; MATSUMURA, Y.; SUDA, H.; HARAYA, K. Thin and dense Pd/CeO₂/MPSS composite membrane for hydrogen separation and steam reforming of methane. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 46, n. 1–2, p. 1–10, 2005.