República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102023015319-4 A8

(22) Data do Depósito: 31/07/2023

(43) Data da Publicação Nacional: 11/02/2025

(54) Título: PROCESSO DE PREPARO DE MEMBRANA DE CARBONO DERIVADA DE POLIBENZOXAZINA, MEMBRANA DE CARBONO, USO DA REFERIDA MEMBRANA PARA SEPARAÇÃO DE GASES INDUSTRIAIS E MÓDULO DE PERMEAÇÃO

(51) Int. Cl.: B01D 69/12; B01D 67/00.

(52) CPC: B01D 69/125; B01D 67/0067; B01D 2323/40; B01D 2323/30.

(71) Depositante(es): PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS; UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) Inventor(es): CARLOS RENE KLOTZ RABELLO; RAIANE VALENTI GONÇALVES; AUGUSTO MOHR CHRISTMANN; NILSON ROMEU MARCILIO; ISABEL CRISTINA TESSARO; RAÍSSA DE ARAUJO SERPA; THAÍS MARTINS NEVES; LUCAS KIRSCH SCHINDEL; LILIANE DAMARIS POLLO; ANDRÉ RODRIGUES MUNIZ.

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARO DE MEMBRANA DE CARBONO DERIVADA DE POLIBENZOXAZINA, MEMBRANA DE CARBONO, USO DA REFERIDA MEMBRANA PARA SEPARAÇÃO DE GASES INDUSTRIAIS E MÓDULO DE PERMEAÇÃO. A presente invenção descreve o processo de obtenção de uma membrana de carbono derivada do polímero polibenzoxazina, para separação aprimorada de gases com diferentes diâmetros cinéticos como hélio (2,60 Å), hidrogênio (2,89 Å), dióxido de carbono (3,30 Å), oxigênio (3,46 Å), nitrogênio (3,64 Å), monóxido de carbono (3,70 Å), metano (3,80 Å), etileno (4,23 Å) e etano (4,42 Å) a partir do mecanismo de peneiramento molecular. A referida membrana pode ser preparada a partir do processo de cura do monômero benzoxazina, que influencia diretamente nas propriedades de transporte da membrana desenvolvida, seguido de um protocolo de pirólise bem definido do polímero precursor (benzoxazina pós processo de cura). O desempenho da membrana, avaliado pela sua permeabilidade e seletividade na separação dos gases, é melhorado através de um protocolo de cura, o qual influencia o grau de reticulação e a estrutura da PBZ antes do processo de pirólise. As membranas de carbono derivadas de PBZ podem ser utilizadas na separação de correntes de misturas de parafinas e olefinas leves (etano/eteno; propano/propeno), em misturas contendo moléculas de gases como CO2, N2 e CO, na (...).

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102023015319-4 A2

(22) Data do Depósito: 31/07/2023

(43) Data da Publicação Nacional: 11/02/2025

(54) Título: PROCESSO DE PREPARO DE MEMBRANA DE CARBONO DERIVADA DE POLIBENZOXAZINA, MEMBRANA DE CARBONO, USO DA REFERIDA MEMBRANA PARA SEPARAÇÃO DE GASES INDUSTRIAIS E MÓDULO DE PERMEAÇÃO

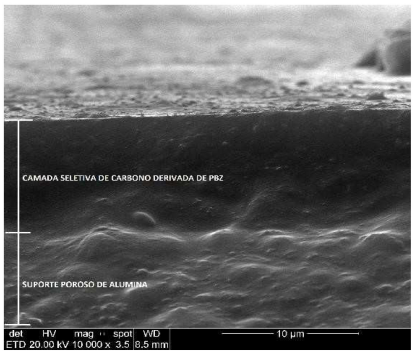
(51) Int. Cl.: B01D 69/12; B01D 67/00.

(52) CPC: B01D 69/125; B01D 67/0067; B01D 2323/40; B01D 2323/30.

(71) Depositante(es): PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS.

(72) Inventor(es): CARLOS RENE KLOTZ RABELLO.

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARO DE MEMBRANA DE CARBONO DERIVADA DE POLIBENZOXAZINA, MEMBRANA DE CARBONO, USO DA REFERIDA MEMBRANA PARA SEPARAÇÃO DE GASES INDUSTRIAIS E MÓDULO DE PERMEAÇÃO. A presente invenção descreve o processo de obtenção de uma membrana de carbono derivada do polímero polibenzoxazina, para separação aprimorada de gases com diferentes diâmetros cinéticos como hélio (2,60 Å), hidrogênio (2,89 Å), dióxido de carbono (3,30 Å), oxigênio (3,46 Å), nitrogênio (3,64 Å), monóxido de carbono (3,70 Å), metano (3,80 Å), etileno (4,23 Å) e etano (4,42 Å) a partir do mecanismo de peneiramento molecular. A referida membrana pode ser preparada a partir do processo de cura do monômero benzoxazina, que influencia diretamente nas propriedades de transporte da membrana desenvolvida, seguido de um protocolo de pirólise bem definido do polímero precursor (benzoxazina pós processo de cura). O desempenho da membrana, avaliado pela sua permeabilidade e seletividade na separação dos gases, é melhorado através de um protocolo de cura, o qual influencia o grau de reticulação e a estrutura da PBZ antes do processo de pirólise. As membranas de carbono derivadas de PBZ podem ser utilizadas na separação de correntes de misturas de parafinas e olefinas leves (etano/eteno; propano/propeno), em misturas contendo moléculas de gases como CO2, N2 e CO, na (...).



PROCESSO DE PREPARO DE MEMBRANA DE CARBONO DERIVADA DE POLIBENZOXAZINA, MEMBRANA DE CARBONO, USO DA REFERIDA MEMBRANA PARA SEPARAÇÃO DE GASES INDUSTRIAIS E MÓDULO DE PERMEAÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se insere no campo da Engenharia de Materiais, especificamente na área de materiais poliméricos e inorgânicos, e descreve um processo de cura do monômero benzoxazina seguido de um protocolo de pirólise do polímero polibenzoxazina (PBZ). Ainda, a presente invenção se refere a membrana de carbono derivada do polímero PBZ, que tem como característica a separação aprimorada de gases com diferentes diâmetros cinéticos a partir do mecanismo de peneiramento molecular.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] A separação de gases como a do oxigênio ou nitrogênio do ar, ajuste da razão do gás de síntese, purificação do gás natural, separação de olefinas e parafinas, recuperação de correntes de purga, separação de subprodutos de reações, são alguns exemplos de aplicações importantes em escala industrial. A tecnologia de separação de gases por meio de membranas consiste em uma estratégia mais eficiente e econômica em comparação às operações convencionais utilizadas como destilação, absorção e adsorção. A separação sem mudança de fase e a não necessidade de utilização de reagentes químicos faz destes processos uma alternativa bastante competitiva aos processos de separação convencionais. Os processos de separação por membranas já se encontram disponíveis para essas separações de gases industriais, no entanto, as membranas disponíveis são

poliméricas e apresentam elevado inchamento durante o processo, chamado de plastificação, que reduz significativamente a eficiência de separação e a vida útil da membrana. Ainda, apresentam outras desvantagens como limitação operacional de temperatura e de pressão e propriedades físicas e químicas dos polímeros que as compõem não adequadas para os processos industriais.

[003] Nesse contexto, o desenvolvimento de materiais com maior resistência às condições requeridas no âmbito industrial é amplamente investigado. As membranas de carbono inorgânicas (MC) consistem em uma alternativa promissora às membranas poliméricas na separação de gases industriais. As MC são obtidas a partir do processo de pirólise de membranas de polímeros precursores, sob atmosfera inerte ou vácuo. Esse processo consiste na decomposição térmica controlada do polímero precursor e promove a formação de uma membrana com estrutura final de carbono. A estrutura da MC é caracterizada por regiões contendo carbono amorfo e pequenos locais cristalinos semelhantes ao grafeno, os quais formam uma estrutura porosa denominada turbostrática. As MC apresentam distribuição de tamanho de poros bimodal, composta de ultramicroporos (< 7 Å) e microporos (7 a 20 Å). Como o principal mecanismo de transporte de gases destas membranas é o de peneira molecular, gases com tamanhos (diâmetros cinéticos) muito próximos são separados com elevada eficiência. As MC podem ser utilizadas em diversas aplicações industriais, a citar: separação de correntes de misturas de parafinas e olefinas leves (etano/eteno; propano/propeno), destes em misturas contendo moléculas como CO_2, N_2 e CO, separação de O_2/N_2 a partir do ar na obtenção de N_2 purificado

ou correntes com maiores concentrações de oxigênio, na purificação do gás natural, que objetiva a separação CO_2/CH_4. As moléculas gasosas de menor diâmetro cinético tendem a passar através da estrutura mais facilmente, uma vez que, o seu tamanho é menor do que o diâmetro médio dos poros da membrana. Já as moléculas de gases maiores são retidas pela estrutura, devido ao maior diâmetro cinético.

[004] O desempenho das MC na separação de gases, assim como sua porosidade e resistência mecânica, química e térmica, depende, principalmente, das características intrínsecas do polímero precursor. Na literatura, materiais como poliimida, resina fenólica, celulose, poli (éter imida), bem como blendas poliméricas, são comumente usados como polímero precursor, pois apresentam alto teor de carbono aromático, alta temperatura de transição vítrea e resistência química e mecânica (LI, H. e LIU, Y. 2022). Concentração, volume livre, densidade de reticulação, estabilidade térmica e mecânica dos polímeros precursores são alguns dos parâmetros que influenciam diretamente a microestrutura, a espessura e as propriedades térmicas e mecânicas das MC, consequentemente, influenciando as propriedades de transporte dos gases.

[005] As polibenzoxazinas (PBZ) são polímeros reticuláveis e de alto desempenho desenvolvidos para aplicações avançadas, como na indústria aeroespacial e naval. A alta resistência térmica (alto percentual de carbono residual) e mecânica das PBZ impactam positivamente na sua aplicação como polímeros precursores para a fabricação de membranas de carbono. Além disso, as PBZ apresentam a possiblidade de flexibilização no design molecular e no grau

de cura, o qual permite que sua cadeia polimérica principal seja alterada com o objetivo de aumentar a interação entre a membrana e determinado gás de interesse, consequentemente, promovendo maior seletividade em uma mistura de gases. Atualmente, não existem artigos científicos e patentes utilizando o polímero PBZ como material precursor para a formação de MC. Na presente invenção, membranas de peneira molecular de carbono foram preparadas utilizando PBZ como polímero precursor, gerando membranas com elevada eficiência na separação de gases de interesse industrial.

ESTADO DA TÉCNICA

[006] O estado da técnica não revela documentos relacionados à fabricação e/ou desenvolvimento de membranas de peneira molecular de carbono derivadas de polibenzoxazina. Os documentos patentários contendo informações sobre membranas de polibenzoxazinas ou benzoxazinas são relacionados, principalmente, à fabricação de membranas eletrolíticas com aplicação como células combustíveis, vide, por exemplo US 2009/117440 A1, US 2009/117436 A1, US 2012/070765 A1 e US 2007/275285 A1.

[007] Apesar de não terem sido publicados documentos patentários relacionados ao desenvolvimento de membranas de carbono derivadas de polibenzoxazinas, foi encontrado um documento que sugere a aplicação da polibenzoxazina como material polimérico (membrana polimérica) para a separação de gases e outras patentes relacionadas ao desenvolvimento de material de carbono microporoso à base de polibenzoxazina com aplicação na separação de gases e captura de CO_2. Neste sentido, foram encontrados os documentos descritos abaixo que tratam sobre o tema.

[008] O documento patentário US 8.101.670 B2 revela novos polímeros com grupos benzoxazinas na cadeia principal, os quais podem ser empregados como membranas para a separação de gases. O processo de polimerização do monômero benzoxazina é uma etapa importante e necessária para que ocorra a reticulação da cadeia polimérica. Essa polimerização pode ser realizada por meio da adição de um agente de cura ou por tratamento térmico, o qual promove a abertura do anel oxazina e a reticulação da estrutura. O referido documento não sugere a variação do protocolo de cura para modificação das propriedades do material resultante, bem como não sugere o ajuste do tamanho de poros do material desenvolvido por meio do emprego de diferentes protocolos de cura. Logo, a diferença entre o documento e a presente invenção consiste na possibilidade de ajustar o desempenho da membrana de carbono com o protocolo de cura empregado e produzir uma membrana inorgânica de carbono com distribuição de tamanhos de poros que permita a separação dos gases pelo mecanismo de peneiramento molecular. O documento apenas sugere a possibilidade de aplicação de polímeros contendo grupos benzoxazina na separação de gases, porém não traz exemplos, descrições e especificações sobre essa potencial aplicação. Ainda, este documento difere da presente invenção por utilizar uma membrana polimérica e não de carbono, adicionalmente, destaca-se que o referido documento não apresenta exemplos que comprovem a separação dos gases.

[009] O documento patentário CN 109748279 A apresenta um método de preparo e aplicação de um material de carbono microporoso à base de polímero de benzoxazina. O referido documento sugere que um material microporoso baseado em PBZ

pode ser preparado a partir da síntese de um fenol, uma amina e um para-formaldeído, seguido das seguintes etapas: impregnação em fase líquida com um ativador, liofilização, ativação química em temperaturas entre 500 e 900°C, decapagem e lavagem com água. O material de carbono resultante apresentou diâmetro de poro entre 0,6 e 2 nm e volume total de poro de 0,31 a 1,34 cm^3/g. Ainda, o material de carbono apresentou capacidade de adsorção de dióxido de carbono, a 0°C e 1 bar, de 4,02 a 7,06 mmol g^{-1}. Logo, o referido documento sugere a sua aplicação na adsorção de dióxido de carbono na área separação de gases e adsorção. Todavia este documento difere da presente invenção pelo processo de obtenção da estrutura de carbono e pela aplicação como membrana de carbono para a separação de diferentes gases. Além disso, são utilizados protocolos de cura bem definidos com rampa de aquecimento composta por taxas de aquecimentos e patamares isotérmicos.

[010] Destaca-se que a metodologia de obtenção da PBZ da presente invenção difere completamente daquela revelada no documento citado. Na presente invenção, é empregado um monômero de benzoxazina comercial, o qual é homogeneizado com um solvente compatível, como metil etil cetona, sob aquecimento de até 120°C. Esse monômero de benzoxazina é espalhado em um substrato de silicone ou utilizado como revestimento de um suporte poroso. Após, é realizado o protocolo de cura, seguido do processo de pirólise. As metodologias empregadas nos dois estudos diferem entre si, assim como os campos de aplicação das invenções. No referido documento o objetivo consiste no preparo de material de carbono adsorvente, enquanto na presente invenção é proposto

o preparo de membranas de carbono de separação/purificação de gases, aplicações completamente distintas. O campo de invenção do referido documento concentra-se na adsorção de CO_2, logo não foram realizados testes de permeação que verifiquem a permeabilidade de gases através dos materiais. Ademais, gases provenientes da ODH do etano e a separação de olefinas e parafinas não foram investigados.

[011] O documento patentário CN 114538438 A intitulado "CARBON MOLECULAR SIEVE MATERIAL FOR REMOVING CARBONYL SULFIDE IN COAL GAS AS WELL AS PREPARATION METHOD AND APPLICATION OF CARBON MOLECULAR SIEVE MATERIAL" revela um material de peneira molecular de carbono para remoção de sulfeto de carbonila em gás de carvão, bem como um método de preparação e aplicação deste. Neste sentido, o material de peneira molecular de carbono é preparado tomando um material de resina à base de polibenzoxazina obtido por polimerização em uma etapa e alta pirólise a temperatura de compostos de fenol e aldeído como matéria-prima e, em seguida, realizando processos de moldagem, secagem e ativação de alta temperatura. O material de peneira molecular de carbono tem as vantagens de grande área de superfície específica, distribuição concentrada de microporos, alta resistência mecânica, tem um bom efeito de adsorção no sulfeto de carbonila em vários gases industriais e tem bom desempenho de regeneração cíclica. O método de preparação do material de peneira molecular de carbono tem as vantagens de ser seguro, baixo custo de matéria-prima, livre de subprodutos e similares, e tem potencial valor de aplicação industrial.

[012] Contudo, o referido documento difere da presente patente pelo método de reticulação da cadeia polimérica do

monômero de benzoxazina. A polimerização do material à base de benzoxazina foi realizado em uma etapa em um reator hidrotérmico entre 9 e 110°C seguido do protocolo de pirólise entre 800 e 1100°C. Portanto, não foi empregado um protocolo de cura térmico em estufa de convecção de ar, tampouco foi avaliada a variação da temperatura de cura nas propriedades finais da PBZ. Ainda, o material de peneiramento molecular é preparado como um material adsorvente e não como uma membrana de carbono de separação/purificação de gases. Caracterizações mostram que o material preparado apresenta distribuição de tamanho de poros na faixa de microporos, diferente da membrana de carbono desenvolvida na presente invenção que apresenta regiões com tamanhos na faixa de microporosos e ultramicroporos, características primordiais para ser classificada como membrana de peneira molecular.

[013] O documento patentário BR 102018009075 intitulado “PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILME DENSO ULTRAFINO, COMPOSIÇÃO DE FILME POLIMÉRICO DENSO ULTRAFINO E USO DOS FILMES PARA A SEPARAÇÃO DE GASES” descreve um processo para obtenção de filme denso ultrafino, composição de filme polimérico denso ultrafino e uso dos filmes para a separação de gases. O referido documento descreve um processo para a obtenção de um filme polimérico denso ultrafino sobre suportes porosos. O processo pode ser utilizado na fabricação de membranas para a separação/purificação de componentes líquidos ou gasosos ou de soluções aquosas. Mais especificamente, o documento baseia-se no processo de fabricação de uma camada densa ultrafina, formada a partir da deposição de uma solução polimérica sobre um suporte poroso. Por fim, o documento possibilita a redução do tempo

de fabricação de uma membrana suportada e permite a obtenção de uma camada altamente homogênea e fina.

[014] O preparo de membranas poliméricas ou de carbono depositadas em suportes cerâmicos é amplamente divulgado pela comunidade científica, pois dependendo do polímero precursor empregado na fabricação da membrana, a mesma pode apresentar baixa resistência mecânica, indicando a necessidade de preparo sobre um suporte poroso. O referido documento descreve um método de recobrimento de suportes cerâmicos com solução polimérica, o qual pode ser um dos métodos empregados em recobrimentos de suportes. As membranas derivadas de PBZ, objeto da presente invenção, sejam poliméricas ou de carbono, também podem ser preparadas sem o suporte, pois são capazes de promover a formação de filmes de carbono ou poliméricos autossuportados. Ainda, o documento não sugere o uso de PBZ como material polimérico para o preparo de membranas, bem como não apresenta a possibilidade de utilizar protocolos de cura no desenvolvimento do material.

[015] O documento patentário US 8.608.828 (B2) intitulado "PROCESS FOR PRODUCING CARBON MEMBRANES" refere-se a utilização de soluções de polímeros orgânicos para produção de membranas de carbono adequadas para separação de gases, e um processo para produção de membranas de carbono adequadas para separação de gases, compreendendo as etapas de a) revestimento de um substrato poroso com soluções de polímeros orgânicos, b) secagem do poliéster revestimento sobre o substrato poroso por remoção do solvente, e c) pirólise do revestimento de poliéster sobre o substrato poroso para formar a membrana de carbono adequada

para separação de gases, sendo possível realizar qualquer uma das etapas a) a c) ou a sequência das etapas a) a c) mais de uma vez.

[016] A referida patente descreve o processo de preparo de membranas de carbono suportadas adequadas para a separação de gases. A aplicação de membranas de carbono na separação de gases é consolidada na literatura. O documento, em questão, traz a metodologia clássica de preparo de membranas de carbono que consiste nas etapas de a) recobrimento do suporte poroso com uma solução polimérica orgânica, b) secagem caracterizada pela remoção do solvente presente no revestimento polimérico precursor, e c) processo de pirólise responsável pela formação da membrana de carbono. A patente não cita a polibenzoxazina na listagem dos possíveis polímeros que podem ser empregados como material precursor para a membrana de carbono. O documento referenciado prevê o uso de polímeros reticuláveis, como poliéster insaturado, que precisam ser curados antes do processo de pirólise, a fim de evitar a fusão e o rearranjo da estrutura polimérica promovendo a formação de uma estrutura de carbono energicamente mais estável. Nos exemplos da patente, o processo de reticulação do polímero é descrito e consiste apenas no tratamento térmico em uma temperatura defina por um tempo pré-determinado. Diferentemente da presente invenção, um protocolo de cura caracterizado por rampas de aquecimento e patamares não foram utilizados ou citados. Testes de desempenho foram realizados utilizando a mistura de gases compostas por hidrogênio e propano. Como resultado dos testes de permeações, as membranas de carbono preparadas apresentaram seletividades

eficientes para a separação avaliada. A presente invenção não avaliou a separação de gases provenientes do processo ODH do etano, bem como não cita a possibilidade de aplicação dessas membranas na separação de etano e etileno.

[017] Salienta-se que o processo de reticulação da cadeia polimérica, seja por agente de cura ou tratamento térmico, não é exclusivo das polibenzoxazinas. Logo, outros polímeros também podem ser previamente reticulados. Porém, essa etapa é importante para transformar o polímero em um material termofixo. O documento, em questão, apesar de citar a etapa de reticulação não a vincula ao ajuste de tamanho de poros, assim como não investiga a variação do protocolo de cura, tampouco cita a PBZ como um polímero precursor para o preparo das membranas de carbono.

[018] A literatura científica também não apresenta estudos sobre a fabricação/desenvolvimento de membranas de peneira molecular de carbono derivadas de polibenzoxazinas, apenas alguns ensinamentos relacionados ao desenvolvimento de membranas poliméricas de PBZ e adsorventes de carbono derivados de PBZ com aplicação na separação de gases. Os artigos encontrados na literatura estão descritos a seguir.

[019] O artigo científico intitulado "POLYBENZOXAZINE-BASED MONODISPERSE CARBON SPHERES WITH LOW-THERMAL SHRINKAGE AND THEIR CO_2 ADSORPTION PROPERTIES" descreve sobre esferas de carbono à base de polibenzoxazinas. O material poroso de carbono foi preparado a partir da carbonização da PBZ em temperaturas finais de 500, 600, 700 e 800°C. Resultados indicaram que a porosidade dos materiais de carbono está relacionada à temperatura de carbonização e, consequentemente, essa variação na porosidade do material

influencia a adsorção de CO_2. Quanto maior a temperatura de carbonização, maior a porosidade e maior a capacidade de adsorção de CO_2. Ainda, os materiais de carbono apresentaram um teor de nitrogênio em sua superfície, sugerindo que a adsorção do CO_2 também ocorre através da interação do nitrogênio presente na estrutura química do material de carbono com as moléculas do gás de interesse.

[020] O artigo científico intitulado "ENHANCED CO_2 CAPTURING OVER ULTRA-MICROPOROUS CARBON WITH NITROGEN-ACTIVE SPECIES PREPARED USING ONE-STEP CARBONIZATION OF POLYBENZOXAZINE FOR A SUSTAINABLE ENVIRONMENT" também investigou a captura aprimorada de CO_2 utilizando materiais ultramicroporosos de carbono a partir de PBZ. Os materiais de carbono foram obtidos a partir do processo de carbonização da PBZ em temperaturas de 600 e 800°C, sob atmosfera de nitrogênio. Além disso, com o objetivo de incrementar o volume de microporos na estrutura do material, um tratamento térmico de ativação a 900°C sob atmosfera oxidante (CO_2) foi realizado. A partir da análise da estrutura química do material de carbono, foi observado que o teor de nitrogênio diminuiu com o aumento das temperaturas finais de carbonização e que diferentes tipos de nitrogênio foram formados em cada temperatura avaliada. Nos testes de adsorção realizados em 30 e 50°C e em pressões entre 3 e 7 bar, a adsorção de CO_2 aumentou com o aumento da temperatura de carbonização, sendo que o material de carbono submetido ao processo de ativação apresentou adsorção de CO_2 superior ao material carbonizado sem essa etapa. Esses resultados estão relacionados a formas de nitrogênio (piridina-N e piridona-N) geradas durante a etapa de ativação que podem

atuar como sítios ativos para a captura de CO_2 e podem aumentar a capacidade de adsorção das moléculas do gás. Ainda, ocorreu um aumento na área superficial específica e o volume de microporos dos materiais de carbono, indicando que o desempenho da adsorção também ocorre pela adsorção física e não apenas por quimissorção. Logo, os resultados sugerem que a capacidade de adsorção de CO_2 ocorreu a partir da combinação da área superficial específica, microporosidade e tipos de funcionalidade do nitrogênio.

[021] Outros documentos também investigaram o uso de materiais porosos de carbono à base de PBZ para aplicação como adsorventes de CO_2. O documento científico intitulado "STRUCTURALLY DESIGNED SYNTHESIS OF MECHANICALLY STABLE POLY(BENZOXAZINE–CO–RESOL)–BASED POROUS CARBON MONOLITHS AND THEIR APPLICATION AS HIGH–PERFORMANCE CO_2 CAPTURE SORBENTS" obteve materiais porosos de carbono com capacidade de adsorção de CO_2 na faixa de 3,3 a 4,9 mmol g^{-1} a 0°C e de 2,6 a 3,3 mmol g^{-1} a 25°C. Ainda, foram avaliadas as seletividades ao par de gases CO_2/N_2, a quais variaram entre 13 e 28.

[022] Membranas poliméricas de PBZ foram desenvolvidas visando a separação de CO_2, N_2, O_2 e CH_4 a partir de estudos revelados no documento científico intitulado "SYNTHESIS AND CROSSLINKING OF POLYETHER–BASED MAIN CHAIN BENZOXAZINE POLYMERS AND THEIR GAS SEPARATION PERFORMANCE". Filmes reticulados poliméricos foram preparados a partir da síntese de bisfenol A e poli (éter diamina) alifática, na presença de paraformaldeído. O processo de cura (reticulação) foi realizado em um forno de convecção a 200°C, por 5 h, sendo que a temperatura foi aumentada gradativamente de 120°C para 200°C em intervalos de 20°C, com patamares isotérmicos de 2

h. Como resultados do teste de permeação aos gases puros a 30°C, a ordem de permeabilidade dos gases foi CO_2 > O_2 > CH_4 > N_2 indicando que o mecanismo de transporte de gases nessas membranas poliméricas é o de sorção-difusão. Ainda, uma das membranas poliméricas de PBZ (Poli(BZ-JED900)) apresentou permeabilidades de 21, 8, 345 e 22 Barrer para os gases O_2, N_2, CO_2 e CH_4, respectivamente, e seletividades de 2,7, 43,5 e 15,7 para O_2/N_2, CO_2/N_2 e CO_2/CH_4, respectivamente.

[023] Com base nos estudos do estado da técnica acima mencionado (incluindo os documentos científicos e patentários), não foram encontrados documentos capazes de antecipar ou sugerir o desenvolvimento de uma membrana inorgânica de carbono derivada de PBZ. Os documentos mencionados sugerem apenas o preparo de materiais porosos de carbono à base de PBZ para captura de CO_2 e membranas poliméricas de PBZ que não atuam a partir do mecanismo de transporte de peneiramento molecular.

[024] Em vista do exposto, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas do estado da técnica de membranas de carbono como a formação de membranas com a combinação aprimorada de seletividade e permeabilidade para diferentes pares de gases, a saber, CO_2/N_2, CO_2/CH_4, CO_2/C_2H_4, CO_2/C_2H_6, O_2/N_2, C_2H_4/C_2H_6 e C_3H_6/C_3H_8.

[025] Ainda, alguns documentos do estado da técnica descrevem outros desenvolvimentos de membranas de carbono, tais como:

[026] O artigo científico intitulado “POLYBENZOXAZINES IN FABRICATION OF SEPARATION MEMBRANES: A REVIEW” descreve que a baixa resistência térmica dos materiais de membrana restringe a aplicação de membranas poliméricas em muitos

processos de separação industrial, como por exemplo a separação de gás. Ainda, o referido documento aponta que as polibenzoxazinas (PBzs) podem ser alternativas promissoras para fabricar membranas de alto desempenho devido à excelente temperatura, estabilidade química e física das membranas resultantes. As propriedades dos sistemas de PBz podem ser facilmente modificadas alterando monômeros e sintetizando precursores de PBz de cadeia principal, lateral e final. Nesta revisão, as propriedades e os métodos de síntese do PBz são apresentados e diferentes tipos de membranas à base de PBz são revistos em processos como a separação de gás. A maioria das membranas baseadas em PBz é usada em condições ácidas fortes, severas e de alta temperatura ou filtração de solvente com sucesso, aprovando o alto desempenho desses materiais de membrana. Além disso, é pesquisada a relação entre estrutura e propriedade das membranas das PBZs.

[027] Todavia, o referido documento consiste em um artigo de revisão que aborda as propriedades gerais das polibenzoxazinas e suas aplicações na área de membranas. Na área de separação de gases, o artigo apresenta trabalhos científicos que utilizam a polibenzoxazina sintetizada como membrana polimérica ou esferas de carbono porosa para a captura/adsorção de CO_2. Nenhum dos estudos referenciados nesse artigo utilizam a polibenzoxazina comercial. A polibenzoxazina é um polímero de alto desempenho que é polimerizado a partir do processo de reticulação iniciado pela adição de agente de cura ou por meio do tratamento térmico de reticulação. Diferente da presente invenção, o documento não investiga a influência da temperatura do processo de cura térmica do pré-polímero (monômero de

benzoxazina) nas propriedades finais do material. Para a polimerização da benzoxazina, os estudos utilizaram apenas um protocolo de aquecimento. Nos estudos referentes a produção de material carbonáceo poroso, o parâmetro avaliado foi a temperatura de pirólise/carbonização, sendo essa variável comumente estudada na literatura relacionada ao desenvolvimento de membranas de carbono, independente do polímero precursor empregado. Quanto aos testes de transportes de gases, pesquisadores avaliaram a capacidade de adsorção de CO_2, logo testes de permeação de gases em materiais com configuração plana, tubular ou fibra-oca não foram realizados e resultados de permeabilidade/permeância não foram obtidos. Ademais, os mecanismos responsáveis pela captura das moléculas gasosas de CO_2 foram identificados como *quimissorção* e *fisissorção*, enquanto na presente invenção foi constatado que o principal mecanismo de transporte de gases consiste no peneiramento molecular. Quanto ao desenvolvimento de membranas poliméricas de PBZ, informado pelo referido documento, polietilenoglicol foi adicionado à estrutura da PBZ com o objetivo de melhorar a permeabilidade dos gases, novamente nenhuma variação do protocolo de cura foi realizada, bem como não foi verificada a influência desse parâmetro nas propriedades do material resultante. No estudo revelado (referência 130 do referido documento) foi avaliado o mecanismo de transporte dos gases H_2, CO_2, O_2, CH_4 e N_2 através da membrana, o qual foi classificado como *sorção-difusão* governado pela temperatura crítica dos gases. Com base nesse artigo de revisão, não são encontrados dados que indiquem o uso de PBZ como polímero precursor para o desenvolvimento de membranas de carbono, tampouco, que o

mecanismo predominante nesses materiais filtrantes é o de peneiramento molecular. Ainda, não foram avaliados os transportes dos gases He, C_2H_4 e C_2H_6.

[028] O artigo científico intitulado "SYNTHESIS AND CROSSLINKING OF POLYETHER-BASED MAIN CHAIN BENZOXAZINE POLYMERS AND THEIR GAS SEPARATION PERFORMANCE" descreve que os polímeros de benzoxazina à base de poli(etileno glicol) foram sintetizados e que as soluções poliméricas foram fundidas em placa de vidro e reticuladas por meio de tratamento térmico para produzir filmes resistentes e flexíveis sem o uso de aditivos externos. As propriedades de transporte de gás único (H_2, O_2, N_2, CO_2 e CH_4) das membranas poliméricas reticuladas foram medidas. As membranas reticuladas de polibenzoxazina baseadas em PEG mostram seletividades aprimoradas para pares de gases CO_2/N_2 e CO_2/CH_4. As boas seletividades de separação desses materiais de polibenzoxazina baseados em PEG sugerem sua utilidade como membranas compósitas de filme fino eficientes para a tecnologia de separação por membrana de gás e líquido.

[029] Entretanto, o referido documento investiga o desempenho de membranas poliméricas flexíveis preparadas a partir de PBZ sintetizada na presença de poli(etileno glicol)(PEG) frente ao transporte de gases (H_2, O_2, N_2, CO_2 e CH_4). As membranas de PBZ apresentaram seletividade aprimorada para os pares de gases CO_2/N_2 e CO_2/CH_4. As membranas poliméricas de PBZ sintetizada com PEG foram polimerizadas a partir do tratamento térmico convencional de cura, utilizando apenas um protocolo definido. Como resultados do teste de permeação aos gases puros a 30°C, a ordem de permeabilidade dos gases foi $CO_2 > O_2 > CH_4 > N_2$,

indicando que o mecanismo de transporte de gases predominante foi sorção-difusão. O estudo difere da presente invenção pois as membranas desenvolvidas são do tipo poliméricas e preparadas em substrato de vidro, o qual é posteriormente separado da membrana. Ainda, o estudo não sugere a predominância do mecanismo de peneiramento molecular, assim como não mostra a possibilidade de separação de olefinas/parafinas e a aplicação em processo de desidrogenação oxidativa do etano (ODH).

[030] O artigo científico intitulado "HYDROTHERMAL STABILITY OF HYDROGEN-SELECTIVE CARBON-CERAMIC MEMBRANES DERIVED FROM POLYBENZOXAZINE-MODIFIED SILICA-ZIRCONIA" revela o desempenho hidrotérmico a longo prazo de membranas compostas de carbono-SiO_2-ZrO_2. Um compósito carbono-SiO_2-ZrO_2 foi formado a partir da pirólise inerte da resina SiO_2-ZrO_2-polibenzoxazina. Uma membrana de carbono-SiO_2-ZrO_2 fabricada a 750 °C exibiu seletividade de H_2 sobre CO_2, N2 e CH_4 de 27, 139 e 1026, respectivamente, que foram maiores do que as de uma membrana fabricada a 550°C (5, 12, e 11, respectivamente). Além de manter alta permeabilidade e seletividade de H_2, a membrana de carbono-SiO_2-ZrO_2 fabricada a 750°C também apresentou melhor estabilidade sob condições hidrotérmicas em pressões parciais de vapor de 90 (30 mol%) e 150 kPa (50 mol%) em comparação com a membrana fabricada a 500°C. Isso foi atribuído à completa transformação pirolítica e cerâmica da microestrutura após a pirólise a 750°C. Este trabalho, portanto, demonstra a promessa de membranas para separação de H_2 sob condições hidrotermais severas.

[031] O referido documento propõe o desenvolvimento de

membranas de SiO_2 e ZrO_2 modificadas com PBZ. O mecanismo de peneiramento molecular foi identificado somente na temperatura de pirólise de 750°C, relacionado ao estreitamento dos poros nessa temperatura. Na temperatura de pirólise de 550°C, o mecanismo predominante é a difusão de *Knudsen*. Essa diferença no transporte de gases é atribuída a temperatura de pirólise mais alta, que permite a transformação pirolítica completa da estrutura, gerando um estreitamento na estrutura dos poros e a formação de regiões densas. Ademais, esse resultado foi constatado para uma membrana composta por SiO_2, ZrO_2 e um pequeno percentual de PBZ (0,25 %, em massa, da solução polimérica). Testes de desempenho referentes à separação de gases não foram realizados para membranas de carbono derivadas de PBZ pura. Logo, a predominância do mecanismo de transporte de peneiramento molecular está relacionada ao material compósito inorgânico (SiO_2, ZrO_2 e 0,25 %, m/m, carbono derivado de PBZ) e não ao polímero PBZ. Ainda, não há constatações da possibilidade de aplicação dessas membranas para separação de subprodutos provenientes da ODH do etano e olefinas/parafinas.

[032] Neste contexto, o processo de desenvolvimento de membranas de carbono de PBZ, revelado na presente invenção, ocorre a partir da possibilidade de controle de propriedades físico-químicas e de transporte de gases pelo ajuste do protocolo de cura térmico do monômero que origina o polímero precursor. As benzoxazinas consistem em um monômero de PBZ e são constituídas quimicamente por anéis de oxazinas (anel heterocíclico de seis membros com um átomo de oxigênio e um átomo de nitrogênio) ligados a anéis aromáticos benzênicos.

Uma importante característica das benzoxazinas é a facilidade e versatilidade da síntese que ocorre por meio de reação de condensação de três compostos: fenol, amina e formaldeído, que originam um monômero de benzoxazina. Independente do monômero empregado, para que ocorra a polimerização da benzoxazina é necessário realizar um processo de cura que promove o início de ligações cruzadas no polímero termorrígido a partir do mecanismo de abertura do anel oxazina. O processo de cura do monômero benzoxazina pode acontecer a partir de tratamento térmico, químico com catalisador/agente de cura adequado ou por radiação ultravioleta. A determinação de um protocolo de cura bem definido é essencial para especificar as características do material, pois um baixo grau de reticulação (ciclo de cura inadequado) pode afetar a estrutura química do polímero e, consequentemente, as suas propriedades. Normalmente, pesquisadores empregam apenas um método de cura do monômero de benzoxazina, sendo o tratamento térmico o mais usual. Na presente invenção, foi utilizada, pela primeira vez na reticulação de benzoxazina, a combinação surpreendente de agente de cura químico com o protocolo de cura térmico. Essa combinação foi utilizada para aumentar a densidade de reticulação da cadeia polimérica.

[033] As PBZ são polímeros reticuláveis e de alto desempenho desenvolvidos para aplicações avançadas, como na indústria aeroespacial e naval. A alta resistência térmica (alto percentual de carbono residual) e mecânica das PBZ impactam positivamente na sua aplicação como polímeros precursores para a fabricação de membranas de carbono. Além disso, as PBZ apresentam a possiblidade de flexibilização no

design molecular e no grau de cura, o qual permite que sua cadeia polimérica principal seja alterada de modo a aumentar a interação entre a membrana e determinado gás de interesse, consequentemente, promovendo maior seletividade em uma mistura de gases.

[034] Na presente invenção, uma nova membrana de carbono derivada de PBZ foi desenvolvida a partir de diferentes protocolos de cura térmica para a separação de gases industriais. O estado da técnica falha em revelar a fabricação e/ou desenvolvimento de membranas de peneira molecular de carbono derivadas desse polímero. Não são revelados nem ensinados processos relacionando o controle das propriedades de transportes de gases de materiais derivados de PBZ a partir do ajuste da temperatura final do protocolo de cura do monômero de benzoxazina.

[035] Desta forma, a inventividade da presente invenção está vinculada ao ajuste dos parâmetros do protocolo de cura do monômero de benzoxazina (processo/método) que promove diretamente o ajuste das propriedades finais da membrana de carbono. Apesar dos documentos mencionados no estado da técnica indicarem que existem informações relevantes sobre as características da presente invenção, eles não sugerem que a alteração do protocolo de cura do monômero de benzoxazina pode influenciar diretamente as propriedades de transporte de gases. Até o momento, o estado da técnica apenas utiliza um protocolo de cura que pode ser comumente determinado a partir de caracterizações das propriedades térmicas da PBZ (calorimetria diferencial de varredura e/ou análise termogravimétrica). Os estudos buscam utilizar/definir apenas um protocolo de cura adequado que

não prejudique as propriedades das benzoxazinas e promova a formação de uma estrutura íntegra. Não existem estudos que avaliem a possibilidade de ajustes dos parâmetros dos protocolos de cura do monômero de benzoxazina e as relacionem com as propriedades de transporte de gases da PBZ.

[036] Sendo assim, a presente invenção descreve a obtenção de uma membrana de carbono a partir de polibenzoxazina (PBZ) e o ajuste de poros a partir do protocolo de cura do polímero precursor o qual influencia o desempenho da membrana. Apesar da etapa de cura ser um processo essencial para a formação (reticulação) do polímero de PBZ, a sua influência no ajuste de poros dos materiais carbonáceos não é constada na literatura e não é um parâmetro óbvio a ser modificado na formação de membranas de carbono (MC). Estudos anteriores citam que as propriedades das PBZ podem ser modificadas a partir do processo de cura, porém essas informações são validadas apenas para os materiais poliméricos. Não existem documentos sugerindo a otimização do desempenho de um material carbonáceo derivado de PBZ a partir do processo de cura. Um técnico no assunto não pensaria em combinar os ensinamentos dos documentos anteriores, pois posteriormente ao processo de cura térmica a PBZ é submetida ao protocolo de pirólise, o qual consiste em um tratamento térmico distinto do processo de cura. Logo, um técnico especializado em membranas de carbono pode entender que a variação da temperatura final de cura da PBZ seria trivial, uma vez que, posteriormente, o polímero precursor seria submetido a um novo protocolo de aquecimento durante o processo de pirólise. Esse processo é realizado em temperaturas altas (acima de 500°C) que poderiam apresentar

um efeito que se sobrepõe ao efeito da cura. Ainda, um técnico especializado em membranas de carbono, usualmente, realizaria o ajuste de poros a partir do protocolo de pirólise, conforme consolidado em diferentes estudos experimentais de membranas de carbono. Não existem documentos que sugerem que o protocolo de cura da PBZ pode ser um parâmetro experimental significativo para o ajuste de poros e, consequentemente, pode otimizar o desempenho da membrana de carbono. Até o momento, os documentos antecedentes utilizam apenas um protocolo de cura ótimo para a reticulação do monômero de PBZ, que pode ser comumente determinado a partir de caracterizações das propriedades térmicas da benzoxazina (calorimetria exploratória diferencial e/ou análise termogravimétrica).

[037] A variação do protocolo de cura do polímero precursor PBZ pode contribuir para o emprego de temperaturas mais brandas do protocolo de pirólise. Isso porque membranas de carbono com diferentes tamanhos de poros são obtidos com o mesmo protocolo de pirólise, logo em um único protocolo de pirólise é possível obter diferentes membranas com desempenhos distintos. Ainda, a partir de um único material precursor e uma única metodologia pode-se obter diferentes membranas adequadas para separação de diferentes pares de gases visto que, todas as membranas são preparadas a partir da mesma solução polimérica e são submetidas ao mesmo forno, que ocorre a cura. A diferença no processo de preparo dessas membranas, consiste na retirada das mesmas do forno, cada membrana é retirada em uma temperatura distinta de cura, por exemplo, membranas podem ser retiradas a 80°C, 150°C e 200°C, interrompendo o processo de cura nessa temperatura. Após, as

membranas são submetidas ao forno de pirólise e passam pelo mesmo protocolo de aquecimento a fim de formar as membranas de carbono. Portanto, a partir de um único método de preparo é possível obter membranas com diferentes características, um técnico no assunto não conseguiria pensar nisso sem realizar ensaios experimentais. Normalmente, os estudos avaliam os parâmetros experimentais no preparo de algum material a fim de determinar qual o parâmetro ótimo para se obter um material com a propriedade desejada.

[038] Outra modalidade da presente invenção consiste na combinação de um agente de cura químico comercial (Aradur HZ 8293 N 68 Cl, Huntsman) com o protocolo de cura térmico. Um técnico no assunto não pensaria em combinar as duas formas de cura em um processo só, visto que o uso de somente um agente já é efetivo para a reticulação do polímero precursor. Poucos são os estudos que utilizam somente o agente de cura química na reticulação da PBZ, uma vez que, usualmente, catalisadores são empregados no preparo da benzoxazina, antes do processo de cura térmico com o objetivo de reduzir a temperatura de cura ótima do polímero. Uma das principais desvantagens da PBZ consiste na elevada temperatura de cura (acima de 200°C). Dessa forma, de acordo com a presente invenção, a adição desse agente de cura comercial permite que a reticulação térmica seja realizada em temperatura brandas (abaixo de 200°C). Na presente invenção, o agente de cura comercial foi adicionado a benzoxazina e promoveu o aumento do teor de carbono após o processo de pirólise, além disso esse agente contribui para que a solução precursora não penetre nos poros do suporte poroso (evitando a intrusão da solução no suporte).

[039] Ainda, o uso da PBZ como polímero precursor de membranas de carbono pode ser considerado uma novidade, pois não existem estudos anteriores que descrevessem, em sua totalidade, essa aplicação. Um desafio no campo de membranas de carbono suportadas consiste na eficiência da formação de camada seletiva de carbono sobre o suporte poroso. Apesar de diferentes polímeros serem "teoricamente" classificados como potenciais polímeros precursores de membranas de carbono, na prática nem todos são adequados para essa aplicação, pois alguns não são capazes de se aderirem ao suporte poroso, formarem camada seletiva íntegra e com distribuição bimodal de tamanho de poros (presença de ultramicroporos e microporos na camada seletiva de carbono). Na presente invenção foi constatado, pela primeira vez, a possibilidade de formar uma camada seletiva de carbono derivada de PBZ íntegra sobre um suporte poroso de alumina e com espessura adequada para a separação de gases, conforme imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) disponibilizada na Figura 1.

[040] Conforme citado anteriormente, um técnico no assunto não pensaria em ajustar o protocolo de cura térmico, pois a membrana será submetida, posteriormente, ao protocolo de pirólise, no qual as temperaturas desse processo se sobrepõem à temperatura utilizada na etapa de cura. Os protocolos de cura e de pirólise consistem em protocolos de aquecimento, sendo o de cura realizado, usualmente, em atmosfera de ar com o objetivo de reticular a cadeia polimérica, enquanto o protocolo de pirólise é realizado em atmosfera inerte ou em vácuo visando a decomposição controlada da cadeia polimérica, a qual dá origem a membrana de carbono. Assim, o técnico poderia pensar que realizar o

processo de cura seria um gasto energético desnecessário, uma vez que, posteriormente o polímero seria submetido novamente a um tratamento térmico.

[041] O técnico no assunto não descartaria o tratamento de cura, pois essa é uma etapa fundamental para a reticulação da PBZ. A formação do polímero de PBZ somente ocorre no tratamento térmico de cura ou a partir da adição de um agente de cura químico. Provavelmente, o técnico definiria a temperatura ótima de cura, a partir de análises termogravimétricas ou de calorimetria exploratória diferencial, e, em seguida, submeteria a membrana a processos de pirólise, em diferentes condições de temperatura, para o ajuste de poros do material. Conforme mencionado anteriormente, a presente invenção apresenta a possibilidade de ajustar a estrutura de poros de membranas de PBZ variando a temperatura da etapa de cura, sendo que a temperatura de pirólise é mantida constante para as amostras curadas em diferentes temperaturas.

[042] A presente invenção apresenta o preparo de uma membrana de carbono a partir da polibenzoxazina e a possibilidade de realizar o ajuste de poros da membrana de carbono pelo protocolo de cura do polímero precursor PBZ.

[043] No estado da técnica, os documentos relatam a fabricação de membranas poliméricas de PBZ, nas quais o mecanismo predominante de separação de gases consiste em sorção-difusão, diferindo das membranas de carbono da presente invenção que possuí as propriedades de transporte de gases governadas principalmente pelo mecanismo de peneiramento molecular. O mecanismo de peneiramento molecular foi constatado em alguns dos documentos acima

mencionados. O documento “Hydrothermal Stability of Hydrogen-Selective Carbon-Ceramic Membranes Derived from Polybenzoxazine-Modified Silica-Zirconia” utiliza a PBZ como um ligante quelante em uma membrana inorgânica sílicazircônia. Divergindo da presente invenção, a membrana inorgânica compósita foi curada em duas temperaturas de cura distintas (90 e 200°C) com o objetivo de facilitar a reticulação da PBZ com o grupo vinílico do viniltrimetoxisilano. Os autores constataram que a cura realizada até 90°C não é eficiente para a reticulação da PBZ. Ainda, ajustes nos poros da membrana compósita são realizados utilizando diferentes protocolos de pirólise, divergindo novamente da presente invenção que realiza esse ajuste durante o protocolo de cura. O mecanismo de cura da membrana compósita foi verificado apenas na maior temperatura de pirólise (750°C), em temperatura inferior (550°C) o mecanismo de transporte de gases predominante consiste na difusão de Knudsen. Nessa membrana compósita, a PBZ foi utilizada como uma carga (baixo percentual de PBZ em comparação ao demais componentes como sílica e zircônia), logo o mecanismo de transporte de gases não pode estar relacionado somente à presença da PBZ, visto que não foram realizados experimentos sem a mesma. Quanto ao documento CN 114538438 A, o mecanismo de peneiramento molecular foi verificado nos materiais particulados de carbono derivados de PBZ, membranas de carbono autossuportadas ou suportadas não foram preparadas no documento citado. Ainda, não foi empregado um protocolo de cura térmico em estufa de convecção de ar, tampouco foi avaliada a variação da temperatura de cura nas propriedades finais da PBZ.

[044] Os documentos antecedentes não realizaram variação no protocolo de cura da benzoxazina, todos os documentos realizam o preparo do material polimérico utilizando um protocolo de cura adequado para a formação do polímero. Um técnico no assunto poderia não avaliar a variação de diferentes protocolos de cura antes do processo de pirólise das membranas derivadas de PBZ, pois as mesmas já seriam submetidas a um protocolo de aquecimento durante a pirólise. A etapa de cura é um processo essencial para a reticulação da benzoxazina, pois, antes dessa etapa, o polímero não é formado e o material, o qual consiste em um pré-polímero ou monômero, apresenta elevada fragilidade. Somente após o processo de cura ocorre a reticulação da PBZ e a formação de um polímero termorrígido.

[045] Nenhum dos documentos anteriores visam a aplicação dos materiais derivados de PBZ para a separação de olefinas e parafinas leves, como etileno e etano. Esses gases apresentam diâmetro cinético muito próximos (diferença de aproximadamente 0,2 Å), dificultando a separação dos mesmos. Na presente invenção foram realizados testes de desempenho das membranas desenvolvidas com os gases puros (etileno e etano) e misturas deles em diferentes composições. Resultados de permeância e seletividade mostraram que as membranas de carbono derivadas de PBZ apresentam potencial aplicação na separação de olefinas e parafinas leves.

[046] O preparo da membrana de carbono derivada de PBZ consiste em uma metodologia complexa. Diferentes ajustes experimentais foram necessários até obter-se uma membrana de carbono adequada para aplicação na separação de gases.

[047] O primeiro ponto a ser considerado consiste na

determinação da temperatura ideal do preparo da solução polimérica e a necessidade de manter a solução polimérica nessa temperatura durante o processo de fabricação de filmes ou no recobrimento de suportes porosos. A benzoxazina comercial, utilizada na presente invenção, aumenta drasticamente a viscosidade à temperatura ambiente. Esse fato dificulta a processabilidade do polímero precursor, logo a manipulação da solução polimérica em temperaturas abaixo de 70°C impossibilita a formação uniforme de membranas derivadas de PBZ. Salienta-se que na presente invenção foi utilizado PBZ comercial (Huntsman), diferentemente dos trabalhos citados na literatura. As membranas de PBZ da literatura normalmente são sintetizadas em laboratório a partir de diferentes reagentes. Logo, materiais com características e comportamentos distintos são obtidos. Devido a isso, as PBZ podem diferir estruturalmente entre si.

[048] Ajustes experimentais na solução polimérica precursora de PBZ foram necessários até a obtenção de recobrimentos poliméricos bem aderidos, uniforme e brilhosos na superfície do suporte (Figura 2.A e Figura 2.C). Durante o início das atividades experimentais foram obtidos recobrimentos heterogêneos nos suportes como recobrimentos sem aderência da solução polimérica precursora na superfície do suporte (Figura 2.B) e ocorrência de intrusão da solução polimérica nos poros do suporte (Figura 2.D).

[049] A concentração da solução polimérica também influenciou diretamente no resultado da formação das membranas de carbono. Diferentes soluções do polímero precursor foram avaliadas até encontrar a concentração ótima

que resultou em camadas seletivas homogêneas e sem defeitos (Figura 3.A e 3.C). Membranas de carbono preparadas a partir de altas concentrações de polímero precursor (acima de 35 %) promoveram o descolamento da camada seletiva de carbono derivada de PBZ da superfície do suporte (Figura 3.B e 3.D). A formação de camada seletiva de carbono com defeitos e/ou fosca não são adequadas para a aplicação na separação de gases.

[050] Assim, a presente invenção tem por objetivo solucionar diversos problemas relacionados ao desempenho das membranas de carbono atuais a partir do ajuste do protocolo de cura do monômero de benzoxazina. Os processos de separação por membranas já se encontram disponíveis para separações de gases industriais, no entanto, as membranas poliméricas disponíveis apresentam elevado inchamento durante o processo, conhecido como plastificação, que reduz significativamente a eficiência de separação e a vida útil da membrana. Ainda, apresentam outras desvantagens como limitação operacional de temperatura e de pressão e, também, limites de exposição química, que depende da natureza do(s) polímero(s) que são utilizados na sua fabricação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[051] A presente invenção tem por objetivo propor um processo de desenvolvimento de membranas de carbono a partir dos processos de reticulação e pirólise da polibenzoxazina (PBZ).

[052] Ainda, a presente invenção propõe a referida membrana que apresenta um elevado desempenho na separação de gases e, também, estabilidade térmica e química aprimoradas, bem como módulos do tipo plano, tubular ou de fibra-oca, a

depender da configuração da membrana utilizada para o sistema de permeação.

[053] Ademais, a presente invenção também propõe o uso da referida membrana em importantes processos de separação de gases industriais como a separação de subprodutos da desidrogenação oxidativa (ODH) do etano (separação dos pares de gases CO_2/C_2H_4, CO_2/C_2H_6 e C_2H_4/C_2H_6), purificação do gás natural (CO_2/CH_4), na obtenção de nitrogênio purificado a partir do ar (N_2/CO_2) e na concentração do oxigênio do ar (O_2/N_2).

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[054] Para obter uma total e completa visualização do objetivo desta invenção são apresentadas as figuras às quais se fazem referências, conforme segue.

[055] A Figura 1 ilustra uma imagem de MEV da membrana de carbono derivada de PBZ suportada em magnificação 10.000x.

[056] A Figura 2 ilustra em (A) os suportes planos recobertos uniformemente com a solução polimérica de PBZ – antes do processo de cura; em (B) são ilustrados os suportes planos com solução polimérica de PBZ não aderida; em (C) suportes tubulares recobertos de forma eficiente com PBZ – após processo de cura a temperatura final de 200°C e em (D) está representada a intrusão (recobrimento fosco) de solução polimérica no suporte tubular – após processo de cura a temperatura final de 200°C.

[057] A Figura 3 ilustra em (A) e em (C) uma camada seletiva de carbono derivado de PBZ homogênea; já em (B) e em (D) é ilustrada uma camada seletiva de carbono derivada de PBZ com defeitos na superfície e descolando do suporte.

[058] A Figura 4 ilustra o espectro de FTIR dos filmes

poliméricos de PBZ curados a diferentes temperaturas finais: 25°C (PBZ-25), 150°C (PBZ-150) e 200°C (PBZ-200).

[059] A Figura 5 ilustra as curvas de TGA e DTG dos filmes poliméricos de PBZ curados a diferentes temperaturas finais: 25°C (PBZ-25), 150°C (PBZ-150) e 200°C (PBZ-200).

[060] A Figura 6 ilustra em (A) a imagem de MEV-FEG da seção transversal da membrana de carbono MCPBZ-150 (curada a temperatura final de 150°C e pirolisada a temperatura final de 600°C) e em (B) o mapeamento EDS da seção transversal da membrana de carbono suportada.

[061] A Figura 7 ilustra em (A) imagem de microscopia eletrônica de transmissão do filme de carbono MCPBZ-200 (curado a temperatura final de 200°C e pirolisado a temperatura final de 600°C); em (B) a difração de elétrons da região amorfa e em (C) a difração de elétrons da região cristalina.

[062] A Figura 8 ilustra em (A) a distribuição de poros e em (B) o volume de poros acumulados para MCPBZ-150 e MCPBZ-200.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[063] A presente invenção refere-se, em uma primeira modalidade, a um processo de desenvolvimento de membranas de carbono derivadas de PBZ. O referido processo compreende as seguintes etapas:

i. preparo da solução polimérica precursora;

ii. recobrimento de um suporte poroso com a solução polimérica precursora ou espalhamento da solução polimérica precursora em um substrato para o preparo de membranas autossuportadas;

iii. processo de reticulação (protocolo de cura do

monômero de benzoxazina);

iv. protocolo de decomposição térmica controlada (pirólise) da membrana reticulada;

v. armazenamento da membrana.

[064] A presente invenção descreve, ainda, a análise de desempenho através de testes de permeação de gases puros e mistura através das membranas de carbono derivadas de PBZ.

[065] Para demonstrar o potencial do referido processo, a presente invenção será mais detalhadamente descrita sob aspecto das etapas realizadas e os seus respectivos parâmetros.

[066] O polímero precursor de benzoxazina pode ser qualquer polibenzoxazina, sendo sintética ou derivada de fontes renováveis. A solução polimérica de benzoxazina (BZ) pode ser preparada, com ou sem aquecimento, a partir da dissolução do pré-polímero precursor benzoxazina comercial em um solvente orgânico ou a partir da síntese da PBZ utilizando um fenol, uma amina e um aldeído. O solvente orgânico pode ser metil etil cetona, clorofórmio, n-metil-2-pirrolidona, hexano, dimetilacetamida, dimetilformamida, tolueno, não limitado a esses, ou misturas destes, garantindo a solubilização do polímero.

[067] Ainda, na síntese da PBZ, pode ser empregado como fenol um composto de fonte renovável como lignina, cardanol, resveratrol, eugenol, guaiacol, catecol e vanilina, não limitado a esses, ou compostos fenólicos sintéticos como bisfenol A, bisfenol f, resorcinol, fenol trihídrico, 2-aminofenol, entre outros compostos fenólicos, mas não limitados a esses. Além disso, podem ser utilizadas como aminas a anilina, furfurilamina, etilenodiamina, curarina,

octafecilamina, trietilamina, metilenodianilina, entre outras; e como aldeído, formaldeído, para-formaldeído, benzaldeído, valeraldeído, dimetilformaldeído, não limitados a esses.

[068] Durante o preparo da solução polimérica pode ser adicionado um agente de cura com o objetivo de aumentar a densidade de reticulação (grau de cura) da cadeia polimérica de PBZ. O agente de cura pode ser adicionado em concentrações entre 5 e 30 % (m/m). Para controlar a viscosidade da solução polimérica de benzoxazina um solvente orgânico pode ser adicionado. A concentração de solução polimérica está relacionada com a espessura da camada seletiva desejada, logo a mesma pode ser utilizada entre 5 e 80 % (m/m) de polímero. Após o preparo da solução polimérica, a mesma pode ser submetida ao banho ultrassônico ou ao vácuo, com ou sem aquecimento, com o objetivo de eliminar as bolhas formadas nas etapas anteriores.

[069] A solução polimérica preparada, com ou sem agente de cura, é utilizada na fabricação de membranas autossuportadas preparadas na configuração plana a partir de técnica de *casting* ou *electrospinning*, e na configuração de fibra-oca por extrusão, não se limitando a esses processos de fabricação. Ainda, a solução polimérica de BZ pode ser utilizada no recobrimento de um suporte poroso não seletivo. O suporte pode apresentar forma plana ou tubular e pode ser fabricado em alumina, carbeto de silício, material metálico, com ou sem a adição de aditivos, e não-tecidos. Na deposição da solução polimérica em suportes tubulares, o recobrimento pode ser realizado na superfície interna ou externa do tubo.

[070] A metodologia de recobrimento em suportes

(planos ou tubulares) pode ser realizada por imersão (*dip coating*) ou por rotação (*spin coating*).

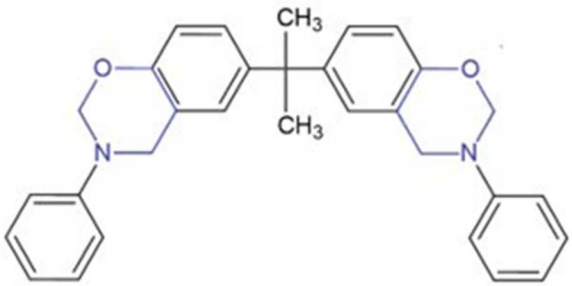
[071] Os recobrimentos com as soluções poliméricas de PBZ podem ser realizados na parte externa dos tubos cerâmicos a partir do método de recobrimento por imersão (*dip coating*). As extremidades dos tubos cerâmicos porosos são tampadas e os tubos imersos, lentamente, na solução polimérica por um tempo pré-determinado, entre 30 e 600 segundos. Posteriormente, o suporte cerâmico é retirado, lentamente, da solução com o objetivo de permitir o escoamento do excesso a partir da ação da força gravitacional. Os tubos recobertos com a camada polimérica podem ser submetidos a novos ciclos, variando entre 0 e 5 ciclos adicionais, seguindo a mesma metodologia. Este processo pode ser realizado a temperatura ambiente ou com temperatura controlada. As membranas são secas à temperatura ambiente ou em estufa com temperatura controlada para que ocorra a evaporação do solvente.

[072] Na metodologia de recobrimento por rotação (*spin coating*), a solução polimérica é depositada na superfície de um suporte fixado em uma haste ou base com velocidade angular de rotação constante que pode variar de 100 a 2000 rpm. O processo de recobrimento pode ser realizado a temperatura ambiente ou dentro de uma estufa com temperatura controlada. As membranas são secas a temperatura ambiente ou em estufa com temperatura controlada para que ocorra a evaporação do solvente.

[073] Após o processo de fabricação da membrana suportada ou autossuportada, as membranas poliméricas de BZ são formadas através do processo de reticulação do pré-polímero benzoxazina, no qual as BZ polimerizam

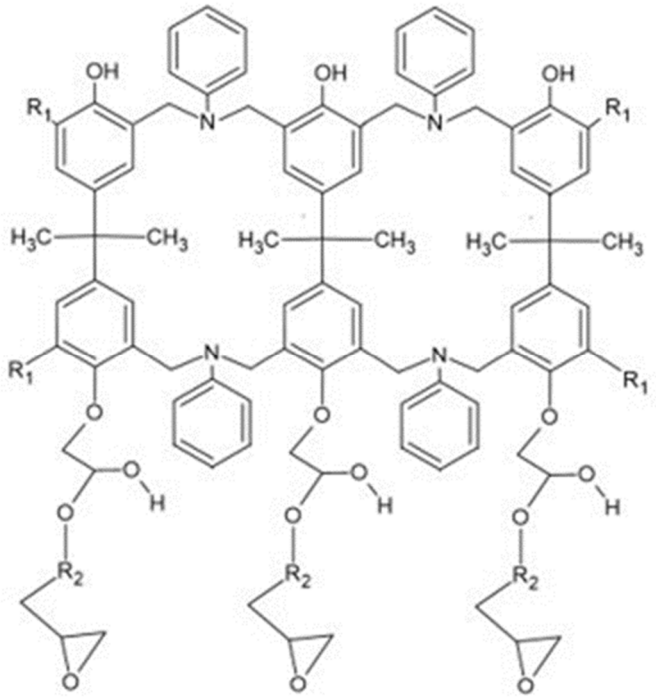
rapidamente através de polimerização por abertura do anel oxazínico. O processo de reticulação pode ser térmico, químico ou por radiação ultravioleta, com ou sem catalisadores ou aditivos adicionais, tais como polianilina, 2,4-Di-tert-butilfenol, dietil ditiocarbamatos metálicos, dissulfeto de tetrametiltiuram, estearato de zinco, enxofre, tióis, sal de amônio, complexos metálicos de acetilacetonatos, cloreto cianúrico, ácidos de Lewis, imidazóis, ácidos alquilênicos, ésteres de cianato, ácido p-toluenossulfônico, 2-etil-4-metilimidazol, ácido adípico, bases fortes como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, entre outros catalizadores e aditivos, mas não limitados a esses. Os pré-polímeros (monômeros) de BZ exibem comportamento de termoplástico, se tornando termorrígidos após o processo de cura, logo o processo de cura promove o termo ajuste das propriedades finais das membranas poliméricas de PBZ.

[074] Antes do processo de cura, a membrana de benzoxazina apresenta um anel benzênico ligado a um anel oxazínico, caracterizado por um heterocíclico de seis membros composto por átomos de oxigênio e nitrogênio, conforme a estrutura:



[075] Durante o processo de cura da BZ ocorre a reação catiônica de abertura do anel oxazínico promovendo uma

polimerização em cadeia e formando estruturas reticuladas como a seguinte:



[076] O número de estruturas reticuladas, geralmente, é relacionado ao protocolo de cura. Dependendo das temperaturas e isotermas empregadas no processo de cura, diferentes quantidades de estruturas de benzoxazina de anel oxazínico fechado e anel aberto são formadas. Quanto maior o grau de cura maior o percentual de estruturas de polibenzoxazinas caracterizadas pela estrutura de anel aberto.

[077] A partir da alteração das variáveis do protocolo de cura, tais como tempo nos patamares de temperatura, temperatura final e taxa de aquecimento, é possível obter membranas poliméricas com diferentes graus de reticulação e, consequentemente, diferentes estruturas. No processo de reticulação térmico (processo de cura térmica), a membrana polimérica de BZ é submetida a um tratamento térmico bem definido que, pode ser realizado, em forno de

convecção/circulação de ar ou de secagem, na faixa de 80 e 350°C, por um tempo pré-estabelecido, entre 3 e 12 horas, utilizando o aumento gradativo da temperatura em intervalos variando de 10 a 50°C, com patamares isotérmicos de 15 a 120 min. No que se refere à pressão do processo de cura, a membrana polimérica pode ser reticulada entre 1 e 100 atm, preferivelmente sob pressão atmosférica.

[078] A formação de uma camada seletiva de carbono fina e homogênea de PBZ ocorre a partir da pirólise (degradação térmica) da membrana polimérica autossuportada ou suportada. O processo de pirólise pode ser realizado sob vácuo ou em uma atmosfera inerte (nitrogênio, argônio, hélio ou misturas destes), ainda é possível utilizar uma atmosfera oxidante nos primeiros estágios da pirólise até 400°C. A membrana preparada é inserida no interior de um reator de quartzo localizado dentro de um forno com controle de temperatura. Antes do início da pirólise é realizada uma purga com a atmosfera usada no processo.

[079] O protocolo de pirólise pode ser realizado em duas etapas, a primeira etapa acontece em uma rampa de aquecimento de 90 a 300°C, com um valor de taxa de aquecimento constante entre 1 e 10°C/min, ao atingir a temperatura final do primeiro estágio, esta condição de temperatura pode ser mantida por um período fixo de até 120 min. Essa etapa pode ser realizada também em atmosfera oxidante. Na segunda etapa, continua-se aquecendo o sistema, em uma taxa de aquecimento constante entre 1 e 10°C/min, até a temperatura final de pirólise, que pode ser entre 300 e 1000°C. A temperatura final pode ser mantida por um período fixo de até 120 min. Ainda, é possível realizar uma etapa de

ativação de poros em atmosfera oxidante entre 600 e 1000°C. No final do protocolo de pirólise, o processo de resfriamento controlado pode ser realizado, em uma taxa de resfriamento de até 10°C/min, até a temperatura ambiente, sob a atmosfera utilizada no processo de pirólise. O resfriamento também pode ser realizado de maneira natural, sem controle da taxa de resfriamento.

[080] Após o processo de pirólise e resfriamento, as membranas de carbono de PBZ podem ser armazenadas, até a sua utilização, em um dessecador com sílica e em atmosfera ambiente, oxidante, à vácuo ou inerte. Ainda, o armazenamento pode ser realizado em atmosfera úmida ou seca.

[081] Assim, a presente invenção descreve, em uma segunda modalidade, as membranas de carbono derivadas de PBZ obtidas pelo referido processo. As principais características das membranas de carbono consistem em:

a. porosidade, distribuição de tamanho de poros bimodal composta de ultramicroporos (< 7 Å) e microporos (7 a 20 Å);

b. resistência mecânica e térmica, permitindo que as membranas sejam utilizadas em diferentes condições de pressão (até 100 bar) e temperatura (até 500°C);

c. estabilidade química, resistência a uma ampla faixa de pH (0 a 14) e em contato com solventes, meios ácidos e básicos;

d. seletividades elevadas para diferentes pares de gases. Seletividades para os pares de gases CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 acima de 20, valores superiores daqueles descritos para as membranas poliméricas comerciais.

[082] As membranas são suportadas ou autossuportadas e podem possuir configuração plana, tubular ou fibra-oca. Os

principais benefícios das membranas são:

a. alta seletividade a determinados pares de gases, a qual proporciona uma eficiente separação de gases industriais, obtendo correntes purificadas dos gases de interesse;

b. maior controle da permeabilidade dos gases a partir do protocolo de cura;

c. estabilidade térmica e química adequadas para processos industriais reais que atuam em condições brandas de temperatura e pressão;

d. possibilidade de controlar a estrutura da membrana de carbono através do ajuste de parâmetros do seu processo de fabricação;

e. aumento da seletividade e permeabilidade dos gases de interesse devido à interação das moléculas de gases com os grupamentos funcionais remanescentes na estrutura química da membrana de carbono;

f. maior aplicabilidade da membrana de carbono em sistemas de separação de gases.

[083] Em uma terceira modalidade, a presente invenção revela o uso da referida membrana em um processo de separação de gases proveniente de uma corrente de alimentação composta por diferentes moléculas gasosas, com diâmetros cinéticos próximos. A atuação principal ocorre pelo mecanismo de peneiramento molecular e pode purificar/separar gases industriais que apresentem os referidos diâmetros cinéticos diferentes e/ou próximos.

[084] A membrana de matriz mista de carbono pode ser utilizada em sistemas de separação de gases industriais incluindo C_2H_4/C_2H_6, C_3H_6/C_3H_8, CO_2/CH_4, O_2/N_2 e separar

olefinas de uma corrente de gases que contenha C_2H_6, C_3H_8, CO_2, CO, CH_4, N_2, por exemplo.

[085] Em uma quarta modalidade, a presente invenção define um módulo para a referida membrana. O módulo compreende um invólucro capaz de suportar a temperatura e pressão do uso no processo de separação de gases.

[086] Neste sentido, um sistema de permeação pode ser composto por módulos do tipo plano, tubular ou de fibra-oca, a depender da configuração da membrana utilizada. No interior do módulo, a corrente de alimentação é colocada em contato com a camada de carbono de PBZ autossuportada ou depositada no suporte. A corrente de permeado é resultante dos gases que permeiam a superfície da membrana. O módulo é composto por três peças principais: o corpo central do módulo, que contém a membrana suportada e duas peças nas extremidades opostas, dotadas de aberturas para o acoplamento das correntes de alimentação, concentrado, gás de arraste e permeado. O corpo do módulo é usinado em aço inox 310 ou material similar, capaz de suportar as condições de temperatura e pressão exigidas pelo processo de permeação. A vedação do módulo e fixação da membrana se dá pelo uso de *o-rings* e gaxetas, que garantem a estanqueidade dos gases utilizados.

[087] As características principais dos referidos módulos podem ser descritas como:

– Quanto à presença de duas correntes de entrada e duas correntes de saída: a alimentação, que contém os gases a ser separados, o permeado, que contém a mistura de gases que permeiam a membrana, o concentrado, que contém os gases retidos pela membrana e uma corrente de arraste, que visa

carregar os gases do permeado até etapa posterior do processo.

– Quanto à estanqueidade do módulo, que deve promover a contenção dos gases utilizados, bem como evitar a mistura das correntes de alimentação e de permeado.

– Quanto à geometria do módulo, adequado à configuração da membrana que é empregada, definida no primeiro aspecto, sendo tubular, plana ou fibra-oca.

[088] Para demonstrar o potencial da presente invenção, as modalidades elencadas acima serão mais detalhadamente descritas através de exemplos de concretização e exemplos práticos, assim como os resultados obtidos. Cabe ressaltar que a descrição a seguir tem apenas a finalidade de elucidar o entendimento da invenção proposta e revelar, de forma ainda mais detalhada, a concretização da invenção sem limitá-la aos mesmos. Dessa forma, variáveis similares aos exemplos também estão englobadas no escopo da invenção.

EXEMPLOS DE CONCRETIZAÇÃO

[089] Em uma concretização do processo, a solução de BZ é preparada a partir da dissolução de benzoxazina comercial (20 a 80 %, m/m) em metil etil cetona (20 a 80% m/m) e adição de agente de cura comercial (15 a 25% m/m), sob agitação magnética (100 a 400 rpm) e aquecimento (50 a 100°C). A solução polimérica é desgaseificada em estufa a vácuo (100 a 150°C), por 10 a 45 min. Então, a solução é depositada em um suporte plano a partir da técnica de *spin coating*, utilizando uma velocidade de 100 a 2000 rpm. O suporte com a camada de solução polimérica é submetida à evaporação do solvente em estufa (30 a 90°C, por 8 a 24 h)

e, posteriormente, reticulada em estufa, sob pressão atmosférica, seguindo o protocolo de aquecimento: 80°C (20 a 60 min), 100°C (20 a 60 min), 120°C (45 a 90 min), 150 °C (45 a 90 min), 180°C (45 a 90 min), 200°C (45 a 120 min), 220°C (45 a 120 min) e 250°C (45 a 120 min).

[090] Em uma concretização do processo, a polibenzoxazina é sintetizada a partir da reação entre um fenol (como resorcinol ou cardanol) e uma amina (anilina ou furfurilamina), na presença de para-formaldeído, sob agitação mecânica e aquecimento (80 a 150°C). O monômero de benzoxazina formado pode ter sua viscosidade ajustada com o uso de um solvente (clorofórmio ou metil etil cetona) e então a solução é espalhada sobre uma placa de vidro hidrofóbica, ou placa de teflon ou substrato de silicone, com o auxílio de uma faca de espalhamento. O processo de cura da benzoxazina ocorre por aquecimento, em um forno com circulação de ar, seguindo um protocolo de aquecimento por 6 horas, com uma rampa de temperatura de 140°C até 200°C.

[091] Em uma concretização do processo, a membrana polimérica suportada e a membrana polimérica autossuportada são submetidas ao processo de pirólise com o objetivo de fabricar a membrana de carbono derivada de PBZ. As membranas poliméricas fabricadas são inseridas no interior de um reator de quartzo localizado dentro de um forno tubular com controle de temperatura. Antes do início da pirólise é realizada uma purga com a atmosfera inerte, embora qualquer gás inerte possa ser utilizado como gás de purga, para exemplificar pode-se utilizar o nitrogênio, com vazão de 2 a 3 $L.min^{-1}$. O protocolo de pirólise é realizado em duas etapas, a primeira etapa acontece em uma rampa de aquecimento de 90 a 300°C,

com um valor de taxa de aquecimento constante de 3°C.min^{-1}. Ao atingir a temperatura final de 300°C, esta condição de temperatura é mantida por um período fixo de 120 min. Na segunda etapa, continua-se aquecendo o sistema, em uma taxa de aquecimento constante de 3°C min^{-1}, até a temperatura final de pirólise igual a 600°C. A temperatura final é mantida por um período fixo de 30 min. No fim das etapas, o processo de resfriamento controlado pode ser realizado em uma taxa de resfriamento de 5°C min^{-1}, até a temperatura ambiente, sob atmosfera de nitrogênio.

[092] Em uma concretização do processo, as membranas de carbono de PBZ são armazenadas em um dessecador contendo sílica e atmosfera de nitrogênio até a utilização no sistema de permeação de gases.

[093] Em uma concretização do processo, o sistema de permeação de gases é composto por um módulo usinado em aço inox 310, de geometria plana. O módulo é composto por uma peça superior, dotada de uma entrada lateral para a alimentação dos gases (puros ou misturas) e uma saída lateral para a purga da corrente de concentrado; uma peça inferior dotada de uma entrada lateral para o gás de arraste e uma saída lateral para a purga da corrente de permeado. As peças superior e inferior possuem recortes circulares nos quais são posicionados *o-rings* de diâmetro adequado e que permitem o encaixe da peça central; uma peça central, em formato tubular, na qual é fixada a membrana de geometria plana. O fechamento do módulo ocorre através de quatro parafusos, que pressionam os *o-rings* contra o fundo das peças laterais e contra a aresta do cilindro central, promovendo a vedação do módulo e a separação das correntes de processo.

[094] Em uma concretização do processo, misturas de gases ou gases puros são alimentados no módulo e o gás ou mistura de gases permeado(s) através da membrana acumulam-se em uma câmara fechada. O aumento da pressão, na câmara do permeado, é monitorado por um transdutor de pressão.

[095] Em uma concretização do processo, a corrente de concentrado e de permeado é injetada em um cromatógrafo gasoso com o objetivo de analisar a sua composição.

EXEMPLOS PRÁTICOS

Preparo da solução polimérica precursora

[096] As membranas poliméricas de PBZ foram preparadas a partir da dissolução do monômero benzoxazina comercial (BZ) (Araldite LZ 8291 – Huntsman) em metil-etil-cetona (MEK), na razão PBZ/MEK 40:60, na presença do agente de cura (HZ 8293, Huntsman). Em um béquer foi adicionada BZ e mantida em agitação magnética de 230 rpm a 90°C, por 10 minutos, até a homogeneização da solução e redução da viscosidade. O solvente MEK foi acrescentado à solução, sob agitação magnética e aquecimento, por 10 minutos. Após, o agente de cura foi adicionado (19 %, v/v) no sistema, sob agitação, a 90°C por 10 min. Após a completa solubilização, as soluções foram empregadas no preparo das membranas poliméricas planas e suportadas.

Preparo de filme polimérico autossuportado

[097] A solução polimérica de BZ/MEK (10 mL) foi espalhada em um substrato de silicone com o auxílio de um bastão de vidro. Os filmes foram imersos em um banho de não solvente composto por água destilada por 72 h. Posteriormente, foram submetidos ao protocolo de cura térmica. Filmes poliméricos de benzoxazina autossuportados

foram preparadas a partir da técnica de casting utilizando as soluções poliméricas descritas anteriormente com o objetivo de caracterizar o material polimérico.

Recobrimento de suporte poroso com a solução polimérica precursora

[098] As membranas suportadas de PBZ foram preparadas a partir da deposição da solução polimérica BZ/MEK na superfície do suporte cerâmico plano utilizando a técnica de *spin coating*. O suporte cerâmico foi fixado no equipamento e submetido à rotação a 1000 rpm. A solução polimérica de BZ (1,5 mL) foi depositada sobre o suporte sob velocidade constante de 1000 rpm por 30 segundos, caracterizando um ciclo de recobrimento. Foram realizados 6 ciclos de recobrimento com 30 segundos de intervalo entre eles. Posteriormente, as membranas poliméricas suportadas foram submetidas ao aquecimento em estufa a 25°C por 24 horas para evaporação de solvente e posterior protocolo de cura. A fim de comparar a influência do número de recobrimentos no desempenho da membrana de carbono, foi preparada uma membrana de carbono com 5 recobrimentos e curada à 150°C (MCPBZ-150-5R).

Protocolo de cura térmico

[099] O protocolo de cura é uma etapa essencial para o desenvolvimento de um material de alta qualidade e com propriedades adequadas para a sua aplicação. Na presente invenção, cinco protocolos de cura foram avaliados para o desenvolvimento de membranas de carbono derivadas de PBZ. As membranas poliméricas de PBZ e os filmes autossuportados foram submetidos ao protocolo de pirólise em estufa com convecção forçada de ar, conforme protocolos especificados

na Tabela 1.

Tabela 1. Protocolo de cura das membranas poliméricas de PBZ.

Amostra	**Protocolo de cura**
MCPBZ-25	25°C por 3 h
MCPBZ-150	80°C por 1 h, 90°C por 1 h, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120°C por 30 min, 130°C por 30 min e 150°C por 1 h.
MCPBZ-200	80°C por 1 h, 90°C por 1 h, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120°C por 30 min, 130°C por 30 min, 150°C por 1 h, 180°C por 1 h e 200°C por 1 h.
MCPBZ-220	80°C por 1 h, 90°C por 1 h, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120°C por 30 min, 130°C por 30 min, 150°C por 1 h, 180°C por 1 h, 200°C por 1 h e 220°C por 1 h.
MCPBZ-250	80°C por 1 h, 90°C por 1 h, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120°C por 30 min, 130°C por 30 min, 150°C por 1 h, 180°C por 1 h, 200°C por 1 h, 220°C por 1 h e 250°C por 1 h.

Preparo das membranas de carbono derivadas de PBZ

[0100] Os filmes e as membranas poliméricas suportadas de PBZ foram submetidas ao processo de pirólise para a formação de membranas de carbono. A membrana foi inserida em um forno tubular, sob atmosfera controlada (inerte, N_2) a uma taxa de 2 $mL.min^{-1}$, e o protocolo de aquecimento a 90°C foi iniciado e mantido por 30 min; a taxa de 3°$C.min^{-1}$ foi utilizada até atingir temperatura de 300°C, a qual foi mantida por 120 min e elevada até 600°C na mesma taxa de aquecimento e mantida nessa temperatura por 30 min. Após o aquecimento, o sistema foi resfriado a uma taxa máxima de resfriamento de 5°$C.min^{-1}$ até 100°C. O fluxo de N_2 foi

mantido constante durante todo o processo de pirólise. Após o preparo das membranas de carbono derivadas de PBZ, as mesmas foram armazenadas em dessecador com sílica.

Caracterização do polímero precursor e da camada seletiva de carbono derivada de PBZ

[0101] As estruturas químicas dos filmes poliméricos foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR). Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos pelo módulo de reflexão total atenuada (ATR) em um espectrômetro *Perkin Elmer Frontier* na faixa de número de onda entre 4000 e 650 cm^{-1}, com 64 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1}.

[0102] Os filmes poliméricos, precursores às MC, foram caracterizados por análises termogravimétricas (TGA) em equipamento TA Instruments SDT Q600 com o objetivo de avaliar a degradação e estabilidade térmica dos filmes preparados. As propriedades térmicas dos materiais foram avaliadas na faixa de temperatura entre 30 e 700°C, em atmosfera inerte de nitrogênio (100 $mL.min^{-1}$) com uma taxa de aquecimento de 10°$C.min^{-1}$.

[0103] A morfologia da seção transversal da membrana de carbono e a aderência da camada de carbono no suporte de alumina foram investigados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As amostras foram fraturadas com nitrogênio líquido e os fragmentos dos materiais foram depositados em *stubs* com uma fita de carbono e metalizados com ouro. A caracterização da morfologia das amostras foi realizada em microscópio eletrônico de varredura modelo Inspect F50 – FEI com tensão de trabalho de

20 kV e resolução de ponto de 1,2 nm. Ainda, a verificação de intrusão de polímero no suporte cerâmico foi realizada a partir do mapeamento de análise elementar da seção transversal da membrana suportada no analisador de raios X de energia dispersiva acoplado ao MEV-FEG.

[0104] A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada, em microscópio Tecnai GM2100F a 200 kV com difração de elétrons, para avaliar a microestrutura do filme de carbono derivado de PBZ. O filme polimérico, na forma de pó, foi disperso em álcool etílico, com auxílio de banho ultrassônico, por 20 min. A dispersão foi gotejada sobre o grid de cobre (300 *mesh*).

[0105] Análises de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas em um analisador de tamanho de poros (Nova 4200e, Quantachrome, França) para determinar o diâmetro médio dos poros, a distribuição de tamanhos e volume de poros dos filmes de carbono derivados de PBZ. As amostras de carbono foram desgaseificadas a 300°C por 6 h e o processo de sorção e dessorção ocorreu a 77 K.

Testes de permeação de gases puros

[0106] Os testes de desempenho das membranas de carbono planas preparadas com 6 ciclos de recobrimento, curadas em diferentes protocolos de cura e pirolisadas a 600°C (MCPBZ-25, MCPBZ-150, MCPBZ-200, MCPBZ-220 e MCPBZ-250) e da membrana de carbono plana preparada com 5 ciclos de recobrimento, curada a 150°C e pirolisadas a 600°C (MCPBZ-150-6R) foram realizados em uma célula de permeação plana. O sistema foi submetido a vácuo, por um período de 20 minutos, entre os testes de permeação realizados com os diferentes gases. Para medir o fluxo de gases nas membranas

poliméricas, o método a volume constante foi empregado, sendo o sinal da variação de pressão (dp/dt) monitorado por meio de um transdutor de pressão ligado a um sistema de registro e coleta de dados, composto por um registrador modelo FieldLogger (NOVUS, Brasil) e um computador.

[0107] O cálculo da permeabilidade (P) foi realizado utilizando a Equação 1 abaixo:

$$P = \frac{V_C \, l \, T_{CNTP}}{\Delta P \, A \, T_{amb} P_{CNTP}} \left(\frac{dp}{dt}\right) \qquad (1)$$

em que P é a permeabilidade (cm^3 cm cm^{-2} s^{-1} $cmHg^{-1}$ ou Barrer, 1 Barrer = 1.10^{-10} cm^3 cm cm^{-2} s^{-1} $cmHg^{-1}$), V_C é o volume da célula de permeação a jusante da membrana (5,5 cm^3), A e l são, respectivamente, a área (cm^2) e a espessura da membrana (cm), ΔP é a pressão transmembrana (cmHg), T_{amb} é a temperatura do ambiente (K), T_{CNTP} (273,15 K) é a temperatura e P_{CNTP} (76 cmHg) é a pressão nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) e dP/dt é a taxa de aumento de pressão no permeado (cmHg s^{-1}). Os testes foram realizados em temperatura ambiente, na faixa de 15 a 30°C, e pressões estabelecidas entre 4 e 7 bar.

Testes de permeação de misturas gasosas

[0108] De modo a se obter informações acerca da performance real da membrana produzida durante o processo foi realizada a permeação de três misturas gasosas. sendo duas ternárias compostas por etano, etileno e CO_2 e outra binária formada por CO_2 e CH_4, em cromatógrafo gasoso Agilent 8860 GC System.

[0109] Para iniciar o processo de permeação dos gases, a membrana foi inserida no módulo para permeação de

gases e o vácuo acionado por 20 min, de modo a remover quaisquer gases presentes no equipamento. Após o vácuo, o módulo foi alinhado ao cromatógrafo. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste no processo. Primeiramente, este gás foi inserido no permeado do módulo de separação de gases, sendo mantido um fluxo constante a pressão atmosférica por 2 min, visando realizar a limpeza do loop do cromatógrafo e da linha de conexão entre o módulo e o cromatógrafo. Após, a válvula de saída do permeado e de injeção de gás foram fechadas e se iniciou o processo de permeação. Foi mantida uma pressão constante de 6 bar na alimentação, com a mistura previamente preparada. O processo de permeação ocorreu até ser atingida uma pressão manométrica de 0,2 bar no lado do permeado. Após, nitrogênio foi inserido na câmara do permeado até uma pressão manométrica de 1 bar, para então ser enviada para análise no cromatógrafo.

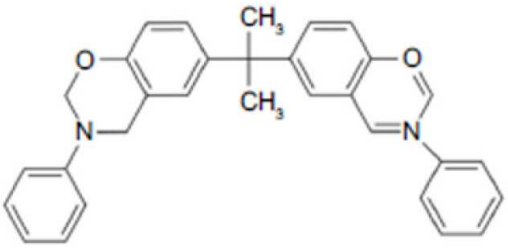
[0110] O detector utilizado foi do tipo TCD (*Thermal Conductivity Detector*) com duas amostragens para cada membrana. O tratamento dos dados foi realizado no software *Data Analysis*, da Agilent.

RESULTADOS

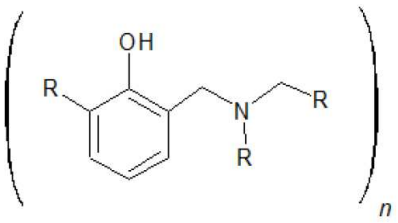
Caracterização da estrutura química do polímero precursor reticulado em diferentes graus de cura

[0111] A caracterização da estrutura química e a verificação da polimerização/reticulação (processo de cura) das membranas poliméricas de PBZ foram realizadas por FTIR. A polimerização da benzoxazina pode acontecer a partir de um tratamento térmico do monômero de benzoxazina, uma vez que, o mecanismo de abertura de anel é uma reação química termicamente ativada. A estrutura química do monômero

benzoxazina comercial e da PBZ reticulada estão apresentados abaixo:



Monômero de benzoxazina comercial



Polibenzoxazina

[0112] Na presente invenção foi verificada a reticulação da estrutura do polímero precursor polimerizado em protocolo de cura bem definido com temperatura final de 25, 150 e 200°C, amostras PBZ-25, PBZ-150 e PBZ-200, respectivamente. Os espectros de FTIR dos filmes poliméricos estão apresentados na Figura 4. O filme polimérico curado à 25°C apresentou bandas de absorção características do anel oxazina relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos de C-O-C (aromático), localizados em 1230 e 1030 cm^{-1}, respectivamente. Outras bandas relacionadas ao anel oxazina (anel aromático tri-substituído) foram observadas na faixa entre 930 e 980 cm^{-1}. Ainda, as bandas de absorção em 2930 e 1360 cm^{-1} foram relacionadas às vibrações das ligações CH_2 dos anéis aromáticos e ao alongamento da ligação C-N, respectivamente. A polimerização da benzoxazina usando temperaturas mais elevadas e protocolo de cura mais longos pode ser confirmada a partir dos espectros de FTIR. A intensidade das bandas de absorção localizadas em 1230 e 1030 cm^{-1} e na faixa de 930 a 950 cm^{-1} foram reduzidas, o que pode ser atribuído ao mecanismo de abertura do anel oxazina que promove a polimerização. Ainda,

ocorreu a intensificação da banda de absorção em 1660 cm^{-1} relacionada aos grupos iminas, formados por reações secundárias durante o processo de cura. Notou-se que as membranas polimerizadas a partir de protocolo de cura com temperatura final de 200°C apresentaram grau de cura superior às demais membranas avaliadas, pois os seus espectros apresentaram maior redução de intensidade das bandas de absorção correspondentes ao anel oxazina. A diferença do grau de cura da benzoxazina a partir da alteração do protocolo de cura térmica não é relata nos documentos do estado da técnica.

Propriedades térmicas do polímero precursor reticulado em diferentes graus de cura

[0113] As propriedades térmicas dos filmes poliméricos de PBZ reticulados com diferentes protocolos de cura (PBZ-25, PBZ-150 e PBZ-200) foram avaliadas por TGA em atmosfera inerte de nitrogênio, Tabela 2 e Figura 5. A partir das curvas de TGA e da sua derivada (DTG), foi possível verificar que todos os filmes apresentaram três regiões principais de perda de massa. A perda de massa inicial, na faixa de 20 a 150°C, está relacionada com a evaporação de moléculas de água e solvente livre. A segunda região de perda de massa entre 150 e 300°C corresponde ao solvente ligado, enquanto a terceira região entre 300 e 600°C é atribuída à degradação da cadeia principal do polímero. Os diferentes processos de cura influenciaram nas propriedades térmicas do polímero precursor, quanto maior a temperatura final de cura do monômero de benzoxazina maior a estabilidade térmica do polímero. Ademais, observou-se que o aumento da temperatura de cura promoveu a redução do percentual de perda de massa

relacionada ao solvente livre e ligado, além de aumentar ligeiramente o teor de resíduos a 700°C. Esses resultados podem estar relacionados com o aumento da densidade de reticulação da cadeia polimérica com o aumento da temperatura final do protocolo de cura térmico. Neste ponto, ressalta-se que nenhum dos documentos do estado da técnica avalia ou indica a relação entre o protocolo de cura com as propriedades térmicas do polímero precursor.

[0114] O teor de resíduos após a pirólise é um fator importante para o desenvolvimento de membranas de carbono, pois afeta a espessura da camada seletiva de carbono, a qual está diretamente relacionada com a permeabilidade da membrana. Quanto maior o teor de resíduos, maior a espessura final da membrana de carbono.

Tabela 2. Resultados da análise termogravimétrica dos filmes poliméricos de PBZ.

Amostra	**Perda de massa a 150°C (%)**	**Perda de massa de 150 a 300°C (%)**	**Perda de massa de 300 a 600 C (%)**	**T_{max} de degradação da cadeia principal (°C)**	**Resíduos a 700°C (%)**
MCPBZ-25	4,0	4,4	57,8	417,0	33,6
MCPBZ-150	0,9	4,0	55,7	414,0	34,8
MCPBZ-200	0,9	1,4	53,3	409,1	41,7

Estrutura e aderência da membrana de carbono derivada de PBZ

[0115] A estrutura e a aderência da camada da seletiva de carbono derivada de PBZ sobre o suporte plano foi avaliado por MEV-FEG, Figura 6. A membrana de carbono MCPBZ-150 apresentou camada de carbono aparentemente livre de defeitos e fissuras, com espessura de aproximadamente

8 µm e efetivamente aderida ao suporte plano, sem a presença de vazios interfaciais entre os dois materiais. A espectroscopia de EDS foi realizada para verificar possível intrusão do polímero precursor no suporte cerâmico, Figura 6.B. A imagem de mapeamento EDS da seção transversal de MCPBZ-150 apresentou presença significativa de carbono na superfície do suporte (coloração vermelha), indicando a formação da camada de carbono. Ainda, pequenos resquícios de carbono foram identificados no interior do suporte, sugerindo baixo percentual de intrusão do polímero precursor no suporte. Esses resultados indicam a potencial aplicação da PBZ como polímero precursor de membranas de carbono, uma vez que, promoveram a formação de uma estrutura adequada para a utilização como membrana e caracterizada por uma superfície seletiva regular e totalmente aderida no suporte. Os documentos do estado da técnica não sugerem a potencial aderência do material de carbono à base de PBZ em um suporte cerâmico, bem como não relatam a potencial formação de uma estrutura de carbono livre de fissura e defeitos sobre o suporte.

[0116] A partir da análise de microscopia eletrônica de transmissão aliada à difração de elétrons de MCPBZ-200 foi possível verificar a presença de estruturas desordenadas e cristalinas. A Figura 7.A apresenta um filme de carbono empilhado caracterizado por uma região desordenada (Figura 7.B), responsável pela formação dos ultramicroporos na membrana, além de região cristalina (Figura 7.C), característica de estrutura grafítica com espaçamento entre lâminas de aproximadamente 0,33 nm. Esses resultados indicam que a membrana de carbono foi efetivamente preparada, pois

a estrutura da MC é caracterizada por regiões contendo carbono amorfo e pequenos locais cristalinos semelhantes ao grafeno, os quais formam uma estrutura porosa denominada turbostrática. As MC apresentam distribuição de tamanho de poros bimodal, composta de ultramicroporos (< 7 Å) e microporos (7 a 20 Å). Os documentos do estado da técnica, que relatam o desenvolvimento de materiais de carbono derivados de PBZ, não realizaram caracterizações de MET no material. Ainda, nesses documentos, não há indícios da formação de ultramicroporos em materiais de carbono à base de PBZ, característica indispensável para que ocorra o transporte de gases através do mecanismo de peneiramento molecular. Os referidos documentos indicam apenas a presença de microporos nos materiais de carbono.

Caracterização dos poros das membranas de carbono derivadas de PBZ

[0117] A distribuição e volume de poros acumulados para MCPBZ-150 e MCPBZ-200 foram verificados a partir da análise de sorção e dessorção de N_2, Figura 8. Segundo Figura 8.A, as membranas MCPBZ-200 e MCPBZ-150 apresentaram poros predominantes na faixa de micro e ultramicroporos, corroborando com os resultados da difração de elétrons obtidos por MET, Figura 7. Observa-se que a mudança do protocolo de cura do monômero de benzoxazina, para uma temperatura final mais alta, promoveu a formação de poros com raio inferior a 5,5 Å, Figura 8.A, aliada a um menor volume de poros, Figura 8.B. Ainda, o tamanho médio de poros das membranas também foi influenciado pelo protocolo de cura, a membrana MCPBZ-200 apresentou tamanho de poro médio de 4,597 Å, enquanto para MCPBZ-150 o valor encontrado foi de

5,949 Å. Esses resultados podem estar relacionados a uma mudança no volume livre da estrutura química do polímero precursor, uma vez que, o grau de reticulação do polímero está relacionado à mobilidade da cadeia polimérica. O volume livre da cadeia do polímero precursor influencia diretamente os espaçamentos interplanares entre as camadas de grafeno das estruturas de carbono, quanto maior o volume livre, maior o espaçamento interplanar. Cabe ressaltar que os documentos do estado da técnica relacionados ao desenvolvimento de materiais carbonáceos derivados de PBZ não discutem a possibilidade de controle de poros a partir do ajuste do protocolo de cura. Os documentos referenciados reportam que os ajustes dos poros podem ser realizados a partir do protocolo de pirólise, diferindo da presente invenção.

Testes de permeação de gases puros

[0118] Os resultados de desempenho das membranas de carbono derivadas de PBZ suportadas na configuração plana estão apresentados na Tabela 3. Conforme análise dos dados, as propriedades de transporte de gases através das MC derivadas de PBZ são governadas principalmente pelo mecanismo de peneiramento molecular, no qual gases com diâmetros cinéticos distintos e muito próximos são separados com elevada eficiência. Verificou-se que as moléculas gasosas de menor diâmetro cinético tenderam a passar através da estrutura da membrana de carbono mais facilmente, uma vez que, o seu tamanho é menor do que o tamanho médio de poro da membrana. Já as moléculas de gases maiores são retidas pela estrutura, devido ao maior diâmetro cinético, conforme resultados de permeabilidade apresentados na Tabela 3. Ainda, concomitantemente com o peneiramento molecular,

verificou-se a existência de interações da estrutura química da MC derivadas de PBZ (grupos funcionais remanescentes após a pirólise) e as moléculas do gás etileno, promovendo maior permeabilidade a esse gás em comparação com a permeabilidade do gás nitrogênio, que possui menor diâmetro cinético.

[0119] Os testes de desempenho das MC derivadas de PBZ foram realizados em amostras preparadas em diferentes protocolos de cura. Observou-se que a temperatura de cura final empregada na polimerização do pré-polímero precursor influencia diretamente as propriedades de transporte do material. Quanto maior a temperatura de cura empregada durante a reticulação térmica do monômero de benzoxazina, menor a permeabilidade dos gases através da membrana. Esse resultado pode estar relacionado à mudança de estrutura causada pela diferente temperatura final de cura, que influencia no tamanho e volume de poros e no volume livre do polímero precursor, corroborando com os resultados de sorção e dessorção de nitrogênio (Figura 8). Além disso, observa-se na Tabela 4 que os testes de desempenho para as MC derivadas de PBZ apresentaram valores elevados de seletividade ideal, potenciais para a separação de gases provenientes de processos industriais emergentes, como a separação de subprodutos da desidrogenação oxidativa (ODH) do etano (separação dos pares de gases CO_2/C_2H_4 , CO_2/C_2H_6 e C_2H_4/C_2H_6), purificação do gás natural (CO_2/CH_4), na obtenção de nitrogênio purificado a partir do ar (N_2/CO_2) e na concentração do oxigênio do ar (O_2/N_2). Ainda, com base nos resultados de seletividade, observa-se que a partir de apenas um polímero precursor pode-se obter membranas de carbono para aplicação em diferentes processos de separação de gases

industriais, uma vez que, com o protocolo de cura do monômero adequado é possível ajustar a seletividade para a separação dos pares de gases industriais de interesse. Logo, esses resultados sugerem a potencial aplicação desses materiais em correntes compostas por diferentes gases industriais.

Tabela 3. Resultados de permeabilidade de gases puros para as membranas de carbono preparadas com 6 ciclos de recobrimentos, curadas em diferentes protocolos de cura e pirolisadas a 600°C.

Membrana	**Permeabilidade (Barrer)**						
	He 2,60 Å	**CO_2 3,30 Å**	**O_2 3,46 Å**	**N_2 3,64 Å**	**CH_4 3,80 Å**	**C_2H_4 4,23 Å**	**C_2H_6 4,42 Å**
MCPBZ-25	NR	504	220	24	NR	15	2
MCPBZ-150	1016	488	187	12	NR	19	0,8
MCPBZ-200	NR	350	154	19	3	10	0,4
MCPBZ-220	618	390	163	13	NR	15	2,4
MCPBZ-250	49	98	33	5	NR	9	0,8

NR= Teste de permeação não realizado para este gás

Tabela 4. Resultados de seletividade ideal para as membranas de carbono preparadas com 6 ciclos de recobrimentos, curadas em diferentes protocolos de cura e pirolisadas a 600°C.

Membrana	**Seletividade ideal**					
	CO_2/C_2H_4	**CO_2/C_2H_6**	**C_2H_4/C_2H_6**	**CO_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**O_2/N_2**
MCPBZ-25	34	252	8	NR	21	9
MCPBZ-150	26	610	32	NR	41	16
MCPBZ-200	35	875	25	117	19	8

MCPBZ-220	26	162	6	NR	30	13
MCPBZ-250	11	122	11	NR	20	7

NR= Teste de permeação não realizado para este gás

[0120] A influência do número de ciclos de recobrimento de solução polimérica precursora no suporte também foi investigada. A membrana de carbono preparada com 6 ciclos de recobrimento, curada a 150°C e pirolisada a 600 °C (MCPBZ-150) foi comparada com a membrana de carbono preparada com 5 ciclos de recobrimento, curada a 150 e pirolisada a 600°C (MCPBZ-150-5R). As membranas com diferentes números de ciclos de recobrimentos, Tabela 5 e Tabela 6, apresentaram propriedades de transporte de gases semelhantes, sendo a separação caracterizada, predominantemente, pelo mecanismo de peneiramento molecular e com interação preferencial pelo gás etileno. Observa-se maior permeância dos gases puros através da membrana de carbono com menor número de recobrimentos (MCPBZ-150-5R), o que pode estar relacionado com a possível redução da espessura da camada seletiva. Ademais, o aumento da permeabilidade de MCPBZ-150-5R, quando comparada com a MCPBZ-150, promoveu a redução da seletividade ideal dos pares de gases analisados.

Tabela 5. Resultados de permeabilidade de gases puros para as membranas de carbono preparadas com diferentes números de ciclos de recobrimento.

Membrana	**Permeabilidade (Barrer)**						
	He 2,6 Å	**CO_2 3,30 Å**	**O_2 3,46 Å**	**N_2 3,64 Å**	**CH_4 3,80 Å**	**C_2H_4 4,23 Å**	**C_2H_6 4,42 Å**
MCPBZ-150	1016	488	187	12	NR	19	0,8
MCPBZ-150-5R	1276	609	228	16	NR	25	1,6

NR= Teste de permeação não realizado para este gás

Tabela 6. Resultados de seletividade ideal para as membranas de carbono preparadas com diferentes números de ciclos de recobrimento.

Membrana	**Seletividade Ideal**					
	CO_2/ C_2H_4	**CO_2/ C_2H_6**	**C_2H_4/ C_2H_6**	**CO_2/ CH_4**	**CO_2/ N_2**	**O_2/ N_2**
MCPBZ-150	26	610	32	NR	41	16
MCPBZ-150-5R	24	380	16	NR	38	14

NR= Teste de permeação não realizado para este gás

[0121] As permeações dos gases C_2H_4 e C_2H_6 avaliados na presente invenção não foram investigadas nos documentos do estado da técnica que apresentam a aplicação de membranas poliméricas de PBZ e de materiais de carbono derivados de PBZ na separação de gases. Em estudos sobre o preparo de membranas poliméricas, foi avaliado o mecanismo de transporte dos gases H_2, CO_2, O_2, CH_4 e N_2 através da membrana, o qual foi classificado como sorção-difusão. O estado da técnica propõe o desenvolvimento de membranas de cerâmica-carbono de SiO_2 e ZrO_2 modificadas com PBZ. O mecanismo de peneiramento molecular foi identificado somente na temperatura de pirólise de 750°C, relacionado ao estreitamento dos poros nessa temperatura. Na temperatura de pirólise de 550°C, o mecanismo predominante foi difusão de Knudsen. Essa diferença no transporte de gases foi atribuída a temperatura de pirólise mais alta, que permite a transformação pirolítica completa da estrutura, gerando um estreitamento dos poros e a formação de regiões densas. Ainda, esse resultado foi constatado para uma membrana composta por SiO_2, ZrO_2 e um pequeno percentual de PBZ (0,25 %, em massa, da solução polimérica). Os testes de desempenho quanto à separação de gases não foram realizados

para o polímero puro. Logo, não está claro se o peneiramento molecular se deve ao material inorgânico ou à adição de PBZ. O estado da técnica, que classifica os materiais de carbono derivados de PBZ puro como peneira molecular, não exemplifica os testes de desempenho com diferentes gases e não traz resultados que comprovem a presença de uma estrutura contendo regiões de micro e ultramicroporos. Em todos o estado da técnica, não há constatações sobre a possibilidade de aplicação dos materiais desenvolvidos para a separação de subprodutos provenientes da ODH do etano, olefinas/parafinas e na concentração do oxigênio do ar. Em relação à separação de olefinas e parafinas, o estado da técnica também não relata a interação entre a estrutura química da membrana de carbono derivada de PBZ com as moléculas de gás etileno, que facilitam a permeação desse gás através da membrana.

Testes de permeação de misturas gasosas

[0122] As propriedades de separação de uma membrana são mais bem compreendidas ao se utilizar uma mistura sintética que se aproxime das condições do processo no qual será aplicada. Logo, foram realizados testes de permeação com três misturas gasosa compostas por:

(i) 33 % CO_2, 31 % C_2H_6 e 36 % C_2H_4,

(ii) 6,4 % CO_2, 82,7 % C_2H_6 e 10,9 % C_2H_4,

(iii) 30 % CO_2 e 70 % CH_4. As misturas compostas por CO_2, C_2H_4 e C_2H_6 representam as correntes de saída dos subprodutos da ODH do etano e a mistura CO_2 e CH_4 está relacionada à purificação do gás natural.

[0123] A ODH do etano consiste em um processo exotérmico e ocorre em temperaturas inferiores a 550 °C, se caracterizando como um processo de alta eficiência

energética e com apelo ambiental, pois produz menor quantidade de gases NO_x e CO_2, responsáveis pelo efeito estufa. No entanto, quatro possíveis reações secundárias podem ocorrer durante a ODH de parafinas leves, gerando subprodutos (dióxido de carbono e monóxido de carbono) que reduzem a conversão do etano e o rendimento da olefina. Logo, para viabilizar a ODH e torná-la competitiva é necessário elevar a seletividade do processo de separação a partir da separação de CO_2 e CO de C_2H_4 e C_2H_6.

[0124] Os testes de permeação de misturas gasosas foram realizados em uma membrana de carbono preparada com 6 ciclos de recobrimento, curada a 150 °C e pirolisada a 600 °C. As seletividades reais para as misturas de gases avaliadas estão apresentadas na Tabela 7. Esses resultados indicam que a membrana de carbono derivada de PBZ apresenta potencial aplicação para a separação de subprodutos da ODH do etano e para a purificação do gás natural. Importante destacar que o estado da técnica não sugere que os materiais preparados podem ser aplicados nesse processo industrial, assim como não apresenta testes e indicações da aplicação de materiais à base de PBZ na separação de olefinas e parafinas (C_2H_4/C_2H_6).

Tabela 7. Resultados de seletividade real para as diferentes misturas gasosas avaliadas.

Membrana	**Composição da mistura (%)**				**Seletividade real**			
	CO_2	**C_2H_6**	**C_2H_4**	**CH_4**	**CO_2/C_2H_6**	**CO_2/C_2H_4**	**C_2H_4/C_2H_6**	**CO_2/CH_4**
MCPBZ-150-I	33	31	36	NR	50	11	4	NR
MCPBZ-150-II	6,4	82,7	10,9	NR	92	9	10	NR
MCPBZ-150-III	30	NR	NR	70	NR	NR	NR	104

NR= Teste de permeação não realizado para este gás

EXEMPLO 1

[0125] Soluções poliméricas de pré-polímero de benzoxazina comercial (BZ), metil-etil-cetona (MEK) e agente de cura (HZ 8293, com formulação sigilosa) foram preparadas para serem empregadas como membranas planas suportadas. Em um béquer, a BZ (30 mL) foi adicionada e mantida em agitação magnética de 230 rpm a 90 °C por 10 min, até a homogeneização da solução e redução da viscosidade. O solvente MEK (12 mL) foi acrescentado à solução, sob agitação magnética e aquecimento, por 10 min. Então, o agente de cura foi adicionado (5,7 mL) no sistema, sob agitação, à uma temperatura de 90°C, por 10 min. Após a completa solubilização, as soluções foram empregadas no preparo das membranas poliméricas suportadas. As membranas suportadas foram preparadas a partir da deposição da solução polimérica preparada em um suporte de alumina plano utilizando a técnica de *spin coating*. O suporte cerâmico foi fixado no equipamento e submetido a rotação à 1000 rpm. A solução polimérica de BZ (1,5 mL) foi depositada sobre o suporte com velocidade constante de 1000 rpm por 30 s, esse procedimento consistiu em um ciclo de recobrimento. Essa etapa foi repetida 4 vezes, totalizando 5 ciclos de recobrimentos. Posteriormente, as membranas poliméricas suportadas foram submetidas ao aquecimento em estufa a 25°C por 24 h para evaporação de solvente.

[0126] As membranas poliméricas de PBZ suportadas foram submetidas ao processo de cura térmica conforme o seguinte protocolo de aquecimento: 80°C por 30 min, 90°C por 30 min, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120 °C por 30 min, 130°C por 30 min, 150°C por 60 min, 180°C por 60 min e

200°C por 90 min.

[0127] A formação da membrana de peneira molecular de carbono derivada de PBZ foi realizada a partir do processo de decomposição térmica controlada, denominada processo de pirólise. O suporte cerâmico revestido com a solução polimérica de PBZ reticulada a 200°C foi inserido no interior de um reator de quartzo localizado dentro de um forno tubular com controle de temperatura. Antes do início da pirólise foi realizada uma purga com a atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 2 $L.min^{-1}$. O protocolo de pirólise foi realizado em duas etapas, a primeira etapa aconteceu em uma rampa de aquecimento de 90 a 300°C, com um valor de taxa de aquecimento constante de $3°C.min^{-1}$, ao atingir a temperatura final de 300°C, a condição de temperatura foi mantida por um período fixo de 120 min. Na segunda etapa, continuou-se aquecendo o sistema, em uma taxa de aquecimento constante de $3°C.min^{-1}$, até a temperatura final de pirólise igual a 500°C. A temperatura final foi mantida por um período fixo de 30 min. No fim das etapas, o processo de resfriamento controlado foi realizado em uma taxa de resfriamento máxima de $5°C.min^{-1}$, até a temperatura de 30°C, sob atmosfera de nitrogênio.

[0128] As membranas de carbono derivadas de PBZ foram armazenadas em um dessecador contendo sílica até a utilização no sistema de permeação de gases.

[0129] A permeação de gases ocorreu em um sistema o sistema de permeação de gases composto por um módulo usinado em aço inox 310, de geometria plana. O módulo é composto por uma peça superior, dotada de uma entrada lateral para a alimentação dos gases e uma saída lateral para a purga da corrente de concentrado; uma peça inferior dotada de uma

entrada lateral para o gás de arraste e uma saída lateral para a purga da corrente de permeado. As peças superior e inferior possuem recortes circulares nos quais são posicionados *o-rings* de diâmetro adequado e que permitem o encaixe da peça central; uma peça central, em formato tubular, na qual é afixada a membrana de geometria plana. O fechamento do módulo é realizado através de quatro parafusos, que pressionam os *o-rings* contra o fundo das peças laterais e contra a aresta do cilindro central, promovendo a vedação do módulo e a separação das correntes de processo. O gás permeado através da membrana acumula-se em uma câmara fechada e o aumento da pressão, nessa câmara, é monitorado por um transdutor de pressão. Para a avaliação do desempenho das membranas desenvolvidas foram utilizados os gases puros He, CO_2, O_2, N_2, CH_4, C_2H_4 e C_2H_6 e os resultados dos testes de permeação estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Permeabilidades dos gases e seletividades dos pares de gases obtidos para uma membrana de carbono derivada de PBZ (MCPBZ-5R/200-500) fabricada a partir da deposição de 5 camadas de solução polimérica no suporte cerâmico plano e com temperaturas finais de cura e pirólise iguais a 200°C e 600°C, respectivamente.

MCPBZ-5R/200-500				
Gás puro	**Diâmetro cinético**	**Permeância (GPU)**	**Pares de gases**	**Seletividade ideal**
He	2,60 Å	14	**CO_2/N_2**	18
CO_2	3,30 Å	16	**CO_2/CH_4**	40
O_2	3,46 Å	6	**CO_2/C_2H_4**	27
N_2	3,64 Å	0,9	**CO_2/C_2H_6**	160
CH_4	3,80 Å	0,4	**O_2/N_2**	7
C_2H_4	4,23 Å	0,6	**C_2H_4/C_2H_6**	6

C_2H_6	4,42 Å	0,1		

1 GPU = 3,35 x 10^{-10} mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}

EXEMPLO 2

[0130] No exemplo 2 uma membrana de carbono derivada de PBZ foi fabricada conforme metodologia descrita no exemplo 1 com modificações no protocolo de cura e na temperatura final de pirólise da membrana. A membrana de carbono derivada de PBZ do exemplo 2, denominada de MCPBZ-5R/150-600, foi preparada conforme o seguinte protocolo de cura: 80°C por 30 min, 90°C por 30 min, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120°C por 30 min, 130°C por 30 min e 150°C por 60 min. A temperatura final de pirólise foi igual a 600°C. Para a avaliação do desempenho das membranas desenvolvidas foram utilizados os gases puros He, CO_2, O_2, N_2, CH_4, C_2H_4 e C_2H_6 e os resultados dos testes de permeação estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Permeabilidades dos gases e seletividades dos pares de gases obtidos para uma membrana de carbono derivada de PBZ (MCPBZ-5R/150-600) fabricada a partir da deposição de 5 camadas de solução polimérica no suporte cerâmico plano e com temperaturas finais de cura e pirólise iguais a 150°C e 600°C, respectivamente.

MCPBZ-5R/150-600				
Gás puro	**Diâmetro cinético**	**Permeância (GPU)**	**Pares de gases**	**Seletividade**
He	2,60 Å	157	**CO_2/N_2**	38
CO_2	3,30 Å	75	**CO_2/CH_4**	375
O_2	3,46 Å	28	**CO_2/C_2H_4**	25
N_2	3,64 Å	2	**CO_2/C_2H_6**	375
CH_4	3,80 Å	0,2	**O_2/N_2**	14

C_2H_4	4,23 Å	3	**C_2H_4/C_2H_6**	15
C_2H_6	4,42 Å	0,2		

1 GPU = 3,35 x 10^{-10} mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}

EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 E 2

[0131] As membranas de carbono derivadas de PBZ dos exemplos comparativos 1 e 2 apresentaram propriedades de transporte de gases semelhantes, sendo a separação caracterizada, principalmente, pelo mecanismo de peneiramento molecular. Nesses processos de separação, os gases de diferentes diâmetros cinéticos podem ser efetivamente separados, conforme valores obtidos de seletividades aos pares de gases industriais avaliados. Ainda, ambas as membranas apresentaram maior permeância através da membrana das moléculas do gás etileno (C_2H_4) do que as moléculas do gás metano (CH_4), que apresenta menor diâmetro cinético. Esse resultado pode estar relacionado a interação dos grupos funcionais remanescentes na estrutura da membrana de carbono com as moléculas do gás etileno. Comparando os exemplos 1 e 2 observa-se maior permeância dos gases puros através da membrana de carbono descrita no exemplo 2, o que pode estar relacionado à mudança de estrutura causada pela diferente temperatura final de cura (a MC do exemplo 1 foi reticulada a 200°C, enquanto a MC do exemplo 2 foi reticulada a 150°C) e pela possível redução da espessura da camada seletiva de carbono com o aumento da temperatura final de pirólise (temperatura final de pirólise iguais a 500 e 600°C para os exemplos 1 e 2, respectivamente).

EXEMPLO 3

[0132] No exemplo 3 membranas de carbono derivadas

de PBZ foram fabricadas conforme metodologia descrita no exemplo 1, porém com 6 ciclos de recobrimento de solução polimérica no suporte cerâmico plano e com diferentes protocolos de cura e temperatura final de pirólise igual a 600°C. Foram preparadas as membranas denominadas como MCPBZ-6R/25-600, MCPBZ-6R/150-600, MCPBZ-6R/200-600, MCPBZ-6R/220-600 e MCPBZ-6R/250-600.

[0133] Os protocolos de cura empregados para a fabricação das MC desse exemplo estão descritos a seguir:

– MCPBZ-6R/25-600 – 25°C por 72 h.

– MCPBZ-6R/150-600 – 80°C por 30 min, 90°C por 30 min, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120°C por 30 min, 130°C por 30 min e 150°C por 60 min.

– MCPBZ-6R/200-600 – 80°C por 30 min, 90°C por 30 min, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120°C por 30 min, 130°C por 30 min, 150°C por 60 min, 180°C por 60 min e 200°C por 90 min.

– MCPBZ-6R/220-600 – 80°C por 30 min, 90°C por 30 min, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120°C por 30 min, 130°C por 30 min, 150°C por 60 min, 180°C por 60 min e 200°C por 90 min e 220°C por 60 min.

– MCPBZ-6R/250-600 – 80°C por 30 min, 90°C por 30 min, 100°C por 30 min, 110°C por 30 min, 120°C por 30 min, 130°C por 30 min, 150°C por 60 min, 180°C por 60 min e 200 °C por 90 min, 220°C por 60 min e 250°C por 30 min.

[0134] Para a avaliação do desempenho das membranas desenvolvidas foram utilizados os gases puros CO_2, O_2, N_2, C_2H_4 e C_2H_6 e os resultados dos testes de permeação estão apresentados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10. Permeabilidades dos gases puros através de

membranas de carbono derivadas de PBZ fabricadas a partir da deposição de 6 camadas de solução polimérica no suporte cerâmico plano e diferentes temperaturas de cura, conforme descrito na tabela, e temperatura final de pirólise de 600 °C.

Membrana	**Temperatura máxima de cura (°C)**	**Permeabilidade (Barrer)**				
		CO_2	**O_2**	**N_2**	**C_2H_4**	**C_2H_6**
MCPBZ-6R/25-600	25	504	220	24	15	2
MCPBZ-6R/150-600	150	488	187	12	19	0,8
MCPBZ-6R/200-600	200	350	154	19	10	0,4
MCPBZ-6R/220-600	220	390	163	13	15	2,4
MCPBZ-6R/250-600	250	98	33	5	9	0,8

Espessura da camada seletiva de carbono = ± 8 µm

1 Barrer = $3,35 \times 10^{-16}$ mol m m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}

Tabela 11. Seletividade aos pares de gases obtidas a partir de membranas de carbono derivadas de PBZ fabricadas a partir da deposição de 6 camadas de solução polimérica no suporte cerâmico plano e diferentes temperaturas de cura, conforme descrito na tabela, e temperatura final de pirólise de 600°C.

Membrana	**Temperatura máxima de cura (°C)**	**Seletividade ideal**				
		CO_2/N_2	**CO_2/C_2H_4**	**CO_2/C_2H_6**	**O_2/N_2**	**C_2H_4/C_2H_6**
MCPBZ-6R/25-600	25	21	34	207	9	6
MCPBZ-6R/150-600	150	40	26	600	15	23
MCPBZ-6R/200-600	200	19	36	860	8	24
MCPBZ-6R/220-600	220	30	26	160	13	6
MCPBZ-6R/250-600	250	20	11	120	7	11

[0135] As membranas de carbono derivadas de PBZ

apresentadas no exemplo 3 mostraram que o principal mecanismo de transporte de gases é o de peneiramento molecular e que existe uma interação entre a estrutura química da MC e as moléculas do gás etileno. O protocolo de cura empregado na etapa de desenvolvimento da membrana polimérica influencia a permeabilidade dos gases e a seletividade dos pares de gases avaliados. Além disso, observa-se que os testes de desempenho para as MC derivadas de PBZ apresentaram seletividades eficientes para os processos de separação de gases industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[0136] Hao, G.; Li, W.; Qian, D.; Wang, G.; Zhang, W.; Zhang, T.; Wang, A.; Schüth, F.; Bongard, H.; Lu, A. Structurally Designed Synthesis of Mechanically Stable Poly(benzoxazine-co-resol)-Based Porous Carbon Monoliths and Their Application as High-Performance CO2 Capture Sorbents. Journal of the American Chemical Society, v. 133 (29), p. 11378-11388, 2011.

[0137] Khan, M. M.; Halder, K.; Shishatskiy, S.; Filiz, V. Synthesis and Crosslinking of Polyether-Based Main Chain Benzoxazine Polymers and Their Gas Separation Performance. Polymers, v. 10 (2), p.221, 2018.

[0138] Li, H.; Liu, Y. A review of polymer-derived carbon molecular sieve membranes for gas separation. New Carbon Materials, v. 37 (3), p. 484-507, 2022.

[0139] Manmuanpom, N.; Thubsuang, U.; Dubas, S. T.; Wongkasemjit, S.; Chaisuwan, T. Enhanced CO2 capturing over ultra-microporous carbon with nitrogen-active species prepared using one-step carbonization of polybenzoxazine for a sustainable environment. Journal of Environmental

Management, v. 223 (1), p. 779–786, 2018.

[0140] Wang, S.; Li, W.; Zhang, L.; Jin, Z.; Lu, A. Polybenzoxazine-based monodisperse carbon spheres with low-thermal shrinkage and their CO2 adsorption properties. Journal of Materials Chemistry A, 2, 2014, 4406.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparo de membrana de carbono derivadas de polibenzoxazina (PBZ) caracterizado pelo fato de possuir as seguintes etapas:

i. preparo da solução polimérica precursora;

ii. recobrimento de um suporte poroso com a solução polimérica precursora ou espalhamento da solução polimérica precursora em um substrato para o preparo de membranas suportadas ou autossuportadas;

iii. processo de reticulação da cadeia polimérica (protocolo de cura do monômero de benzoxazina);

iv. protocolo de decomposição térmica controlada (pirólise) da membrana reticulada;

v. armazenamento da membrana.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (i) a polibenzoxazina pode ser sintética ou derivada de fontes renováveis.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (i) a solução polimérica de benzoxazina (BZ) pode ser preparada, com ou sem aquecimento, a partir da dissolução da BZ em um solvente orgânico ou a partir da síntese da PBZ utilizando um fenol, uma amina e um aldeído.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o solvente orgânico pode ser metil etil cetona, clorofórmio, n-metil-2-pirrolidona, hexano, dimetilacetamida, dimetilformamida, tolueno, não limitado a esses, ou misturas destes para solubilizar o polímero.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3,

caracterizado pelo fato de que pode ser empregado como fenol um composto de fonte renovável como lignina, cardanol, resveratrol, eugenol, guaiacol, catecol e vanilina, não limitado a esses, ou compostos fenólicos sintéticos como bisfenol A, bisfenol f, resorcinol, fenol trihídrico e 2-aminofenol, não limitado a esses.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que podem ser utilizadas como aminas a anilina, furfurilamina, etilenodiamina, curarina, octafecilamina, trietilamina, metilenodianilina, não limitado a esses; e como aldeído, formaldeído, para-formaldeído, benzaldeído, valeraldeído e dimetilformaldeído, não limitado a esses.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (i) pode ser opcionalmente adicionado um agente de cura em concentrações entre 5 e 30 % (m/m) para aumentar a densidade de reticulação da cadeia polimérica de PBZ.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (i) um solvente orgânico pode ser opcionalmente adicionado para controlar a viscosidade da solução polimérica de benzoxazina.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (i) a concentração de solução polimérica relacionada com a espessura da camada seletiva desejada é entre 5 e 80% (m/m) de polímero.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (i) após o preparo, a solução polimérica pode ser opcionalmente submetida ao banho ultrassônico ou ao vácuo, com ou sem aquecimento para

eliminação de bolhas.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução polimérica obtida na etapa (i), com ou sem agente de cura, é utilizada na fabricação de membranas suportadas ou autossuportadas, de configuração plana, tubular ou fibra-oca.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (ii) a solução polimérica pode ser utilizada no recobrimento de um suporte poroso não seletivo, em que o suporte pode apresentar forma plana ou tubular e pode ser fabricado em alumina, carbeto de silício, material metálico, com ou sem a adição de aditivos, e não-tecidos, não limitado a esses.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (ii) a solução polimérica pode ser utilizada na deposição da solução polimérica em suportes tubulares, em que a deposição pode ser realizada na superfície interna ou externa do tubo.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (ii) o recobrimento em suportes planos ou tubulares pode ser realizado por imersão (*dip coating*) ou por rotação (*spin coating*).

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que no recobrimento por imersão (*dip coating*), as extremidades dos tubos cerâmicos porosos são tampadas e os tubos imersos, lentamente, na solução polimérica por um tempo pré-determinado, entre 30 e 600 segundos; posteriormente, o suporte cerâmico tubular é retirado, lentamente, da solução polimérica precursora, os tubos recobertos com a camada polimérica podem ser submetidos

a um novo ciclo de recobrimento, o qual pode variar entre 0 e 5 ciclos adicionais, o recobrimento pode ser realizado a temperatura ambiente ou com temperatura controlada e as membranas são secas a temperatura ambiente ou em temperatura controlada até que ocorra a evaporação do solvente.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que no recobrimento por rotação, a solução polimérica é depositada na superfície de um suporte fixado em uma haste ou base com velocidade angular de rotação constante que pode variar de 100 a 2000 rpm, em que o recobrimento pode ser realizado a temperatura ambiente ou dentro de uma estufa com temperatura controlada e em que as membranas são secas a temperatura ambiente ou em estufa com temperatura controlada até que ocorra a evaporação do solvente.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (iii) as membranas são formadas através do processo de reticulação do polímero, no qual a benzoxazina polimeriza por abertura do anel oxazínico, em que o processo de reticulação pode ser térmico, químico ou por radiação ultravioleta, com ou sem catalisadores ou aditivos adicionais.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que os catalisadores ou aditivos adicionais podem ser selecionados do grupo que consiste em: polianilina, 2,4-Di-tert-butilfenol, dietil ditiocarbamatos metálicos, dissulfeto de tetrametiltiuram, estearato de zinco, enxofre, tióis, sal de amônio, complexos metálicos de acetilacetonatos, cloreto cianúrico, ácidos de Lewis, imidazóis, ácidos alquilênicos, ésteres de cianato, ácido p-

toluenossulfônico, 2-etil-4-metilimidazol, ácido adípico, bases fortes como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que no processo de reticulação térmico a membrana polimérica é submetida a um tratamento térmico em forno de convecção/circulação de ar ou de secagem, na faixa de 80 e 350°C, por um tempo pré-estabelecido, entre 3 e 12 horas, utilizando o aumento gradativo da temperatura em intervalos variando de 10 a 50°C, com patamares isotérmicos de 15 a 120 min.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (iii) o protocolo de cura promove o termo ajuste das propriedades finais das membranas poliméricas de PBZ, em que os monômeros de benzoxazina exibem comportamento de termoplástico e se tornam termorrígidos.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que no protocolo de cura ocorre a reação catiônica de abertura do anel oxazínico promovendo uma polimerização em cadeia e formando as estruturas reticuladas.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 20 e 21, caracterizado pelo fato de que quanto maior o grau de cura maior o percentual de estruturas de polibenzoxazinas com anel aberto.

23. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 22, caracterizado pelo fato de que a pressão do processo de cura pode ser entre 1 e 100 atm, preferencialmente sob pressão atmosférica.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (iv) a partir do protocolo de pirólise da membrana polimérica autossuportada ou suportada ocorre a formação de uma membrana seletiva de carbono fina e homogênea de PBZ.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o protocolo de decomposição térmica pode ser realizado sob vácuo ou em uma atmosfera inerte, por exemplo de nitrogênio, argônio, hélio, não limitado a esses, ou misturas destes, ou é possível utilizar uma atmosfera oxidante nos primeiros estágios da pirólise até 400°C.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 24 ou 25, caracterizado pelo fato de que antes do início da pirólise é realizada uma purga com a atmosfera usada no processo e a membrana preparada é inserida no interior de um reator de quartzo localizado dentro de um forno com controle de temperatura.

27. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 24 a 26, caracterizado pelo fato de que o protocolo de pirólise é realizado em duas etapas,

em que a primeira etapa acontece em uma rampa de aquecimento de 90 a 300°C, com um valor de taxa de aquecimento constante entre 1 e 10°C.min^{-1}, ao atingir a temperatura final do primeiro estágio, esta condição de temperatura pode ser mantida por um período fixo de até 120 min, e em que na segunda etapa continua-se aquecendo o sistema em uma taxa de aquecimento constante entre 1 e 10°C.min^{-1}, até a temperatura final de pirólise, que pode ser entre 300 e 1000°C.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa pode ser opcionalmente realizada em atmosfera oxidante.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que a temperatura final pode ser opcionalmente mantida por um período fixo de até 120 min.

30. Processo, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que uma etapa de ativação de poros em atmosfera oxidante entre 600 e 1000°C pode ser opcionalmente realizada.

31. Processo, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que ao final do protocolo de pirólise o processo de resfriamento controlado pode ser realizado em uma taxa de resfriamento de até $10°C.min^{-1}$, até a temperatura ambiente, sob a atmosfera utilizada no processo de pirólise, opcionalmente o resfriamento pode ser realizado de maneira natural, sem controle da taxa de resfriamento.

32. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (v) as membranas de carbono de PBZ podem ser armazenadas em um dessecador com sílica e em atmosfera ambiente, oxidante, à vácuo, inerte, úmida ou seca, não limitado a essas.

33. Membrana de carbono derivada de PBZ, caracterizada pelo fato de ser suportada ou autossuportada e possuir configuração plana, tubular ou fibra-oca.

34. Membrana de acordo com a reivindicação 33, caracterizada pelo fato de que possui porosidade, distribuição de tamanho de poros bimodal composta de ultramicroporos < 7 Å e microporos 7 a 20 Å.

35. Membrana de acordo com a reivindicação 33 ou 34,

caracterizada pelo fato de que a membrana possui resistência mecânica e térmica, permitindo que sejam utilizadas em diferentes condições de pressão, até 100 bar e temperatura até 500°C.

36. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações 33 a 35, caracterizada pelo fato de que a membrana possui estabilidade química em contato com solventes, meios ácidos e básicos e resistência a uma ampla faixa de pH, de 0 a 14.

37. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações 33 a 36, caracterizada pelo fato de que possui seletividade elevada para diferentes pares de gases, preferencialmente, seletividade acima de 20 para os pares de gases CO_2/N_2 e CO_2/CH_4.

38. Uso de uma membrana de carbono derivada de PBZ, caracterizado pelo fato de ser em um processo de separação de gases proveniente de uma corrente de alimentação composta por diferentes moléculas gasosas, com diâmetros cinéticos próximos.

39. Uso, de acordo com a reivindicação 38 caracterizado pelo fato de que o processo ocorre pelo mecanismo de peneiramento molecular e pode purificar/separar gases industriais que apresentem diâmetros cinéticos diferentes e/ou próximos.

40. Uso, de acordo com a reivindicação 38 ou 39 caracterizado pelo fato de que as moléculas de gases são compostas por C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, H_2S, CO_2, CH_4, O_2, N_2, He, H_2, não limitado a esses, e misturas destes.

41. Uso, de acordo com a reivindicação 38 caracterizado pelo fato de que membrana é utilizada em:

– sistemas de separação de gases industriais incluindo C_2H_4/C_2H_6, C_3H_6/C_3H_8, CO_2/CH_4, O_2/N_2, CO_2/N_2, H_2/N_2, H_2S/CH_4, não limitados a esses, e

– separação de olefinas de uma corrente de gases que contenha C_2H_6, C_3H_8, CO_2, CO, CH_4, N_2, por exemplo.

42. Módulo de permeação, caracterizado pelo fato de compreender um invólucro capaz de permitir a operação da membrana nas condições de a temperatura e pressão, bem como em geometria adequada à operação da membrana.

43. Módulo, de acordo com a reivindicação 42 caracterizado pelo fato de ser do tipo plano, tubular ou de fibra-oca, e em que o módulo é composto por três peças principais: o corpo central do módulo usinado em aço inox 310, que contém a membrana suportada e duas peças nas extremidades opostas, dotadas de aberturas para o acoplamento das correntes de alimentação, concentrado, gás de arraste e permeado.

44. Módulo, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que a vedação do módulo e fixação da membrana ocorrem pelo uso de *o-rings* e gaxetas, e no interior do módulo, a corrente de alimentação é colocada em contato com a membrana de carbono de PBZ autossuportada ou depositada no suporte, a corrente de permeado é resultante dos gases que permeiam a superfície da membrana.

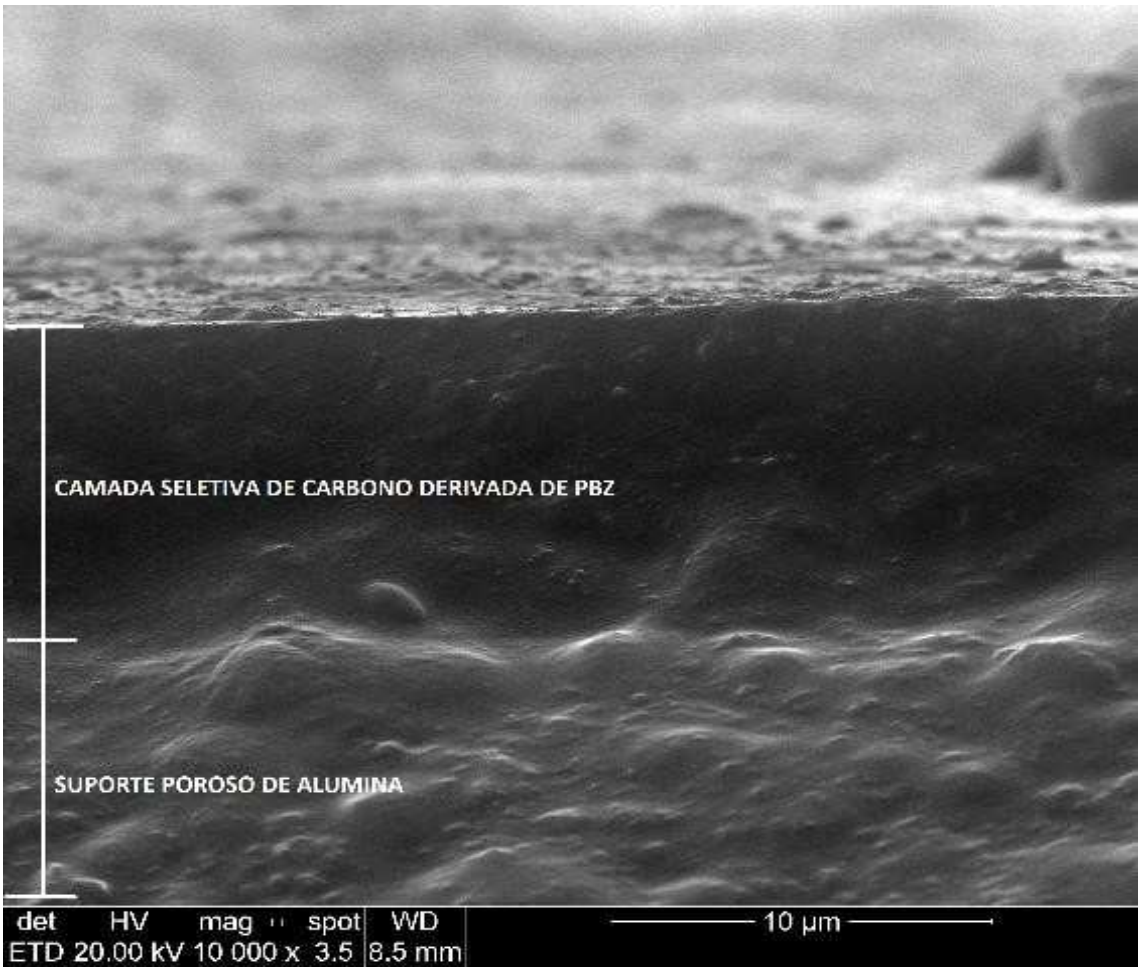

CAMADA SELETIVA DE CARBONO DERIVADA DE PBZ
SUPORTE POROSO DE ALUMINA
det HV mag spot WD
ETD 20.00 kV 10 000 x 3.5 8.5 mm
10 µm

FIGURA 1

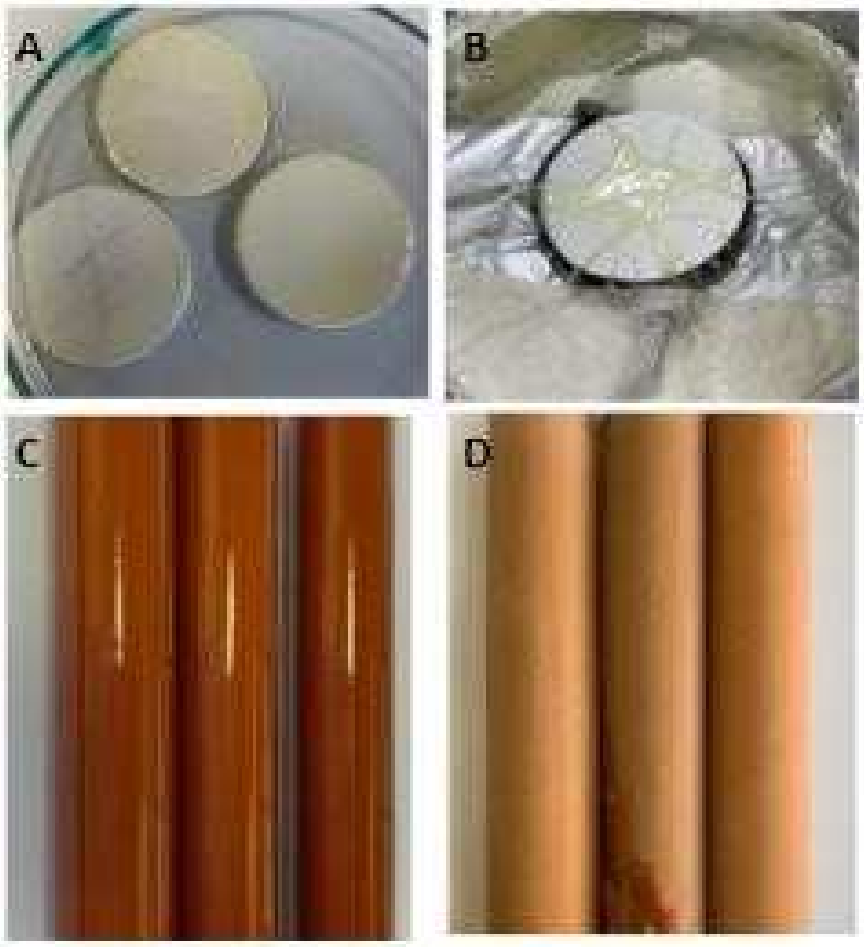


FIGURA 2

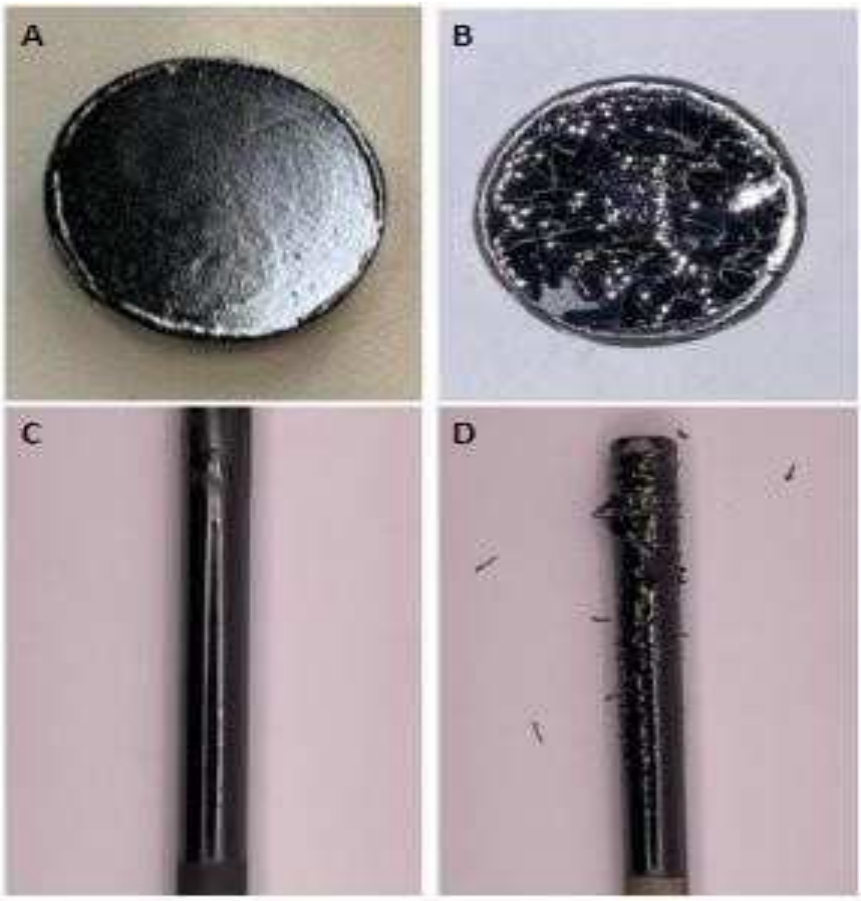


FIGURA 3

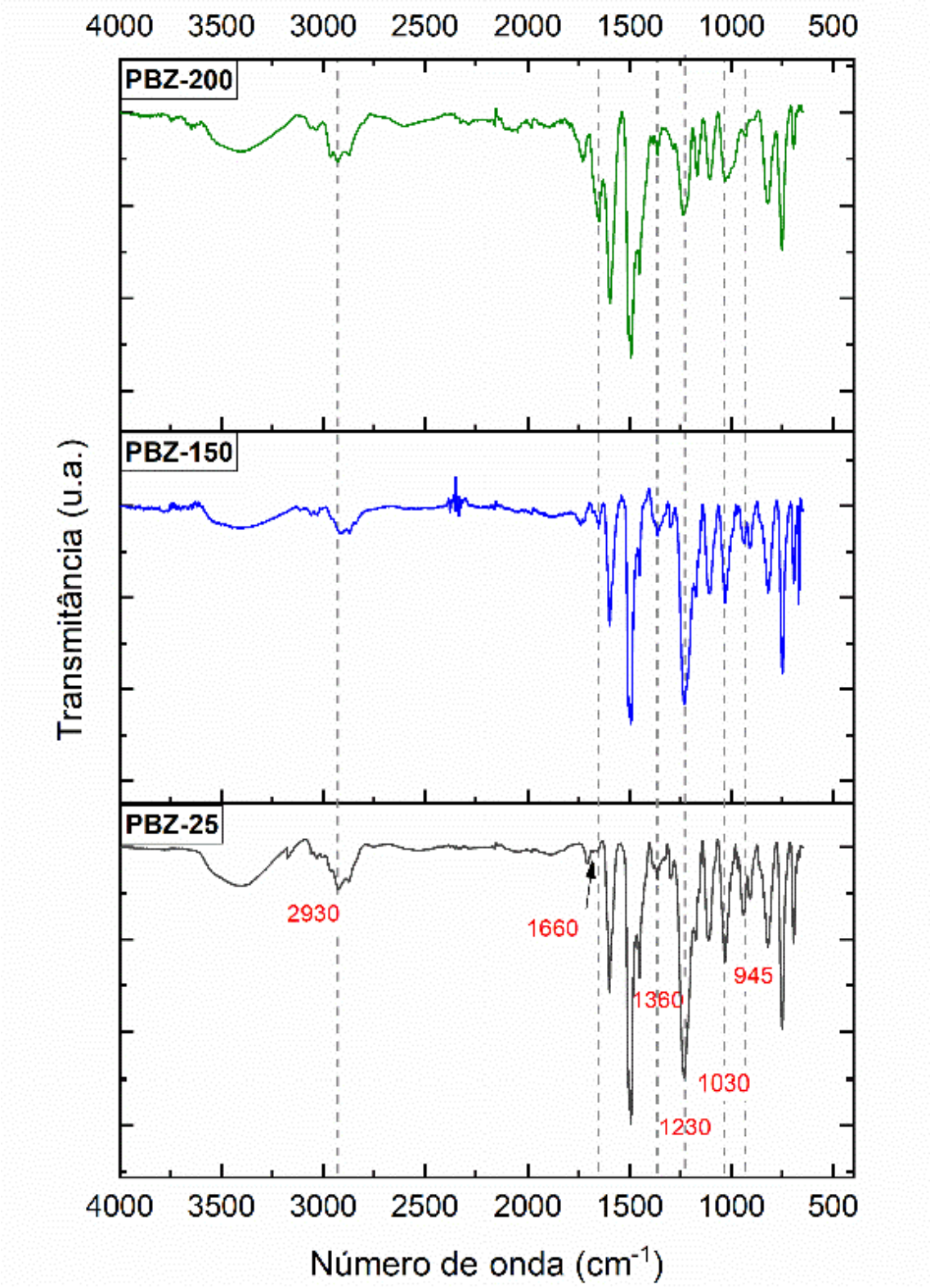

4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
PBZ-200
PBZ-150
PBZ-25
Transmitância (u.a.)
2930
1660
1360
945
1030
1230
Número de onda (cm-1)

FIGURA 4

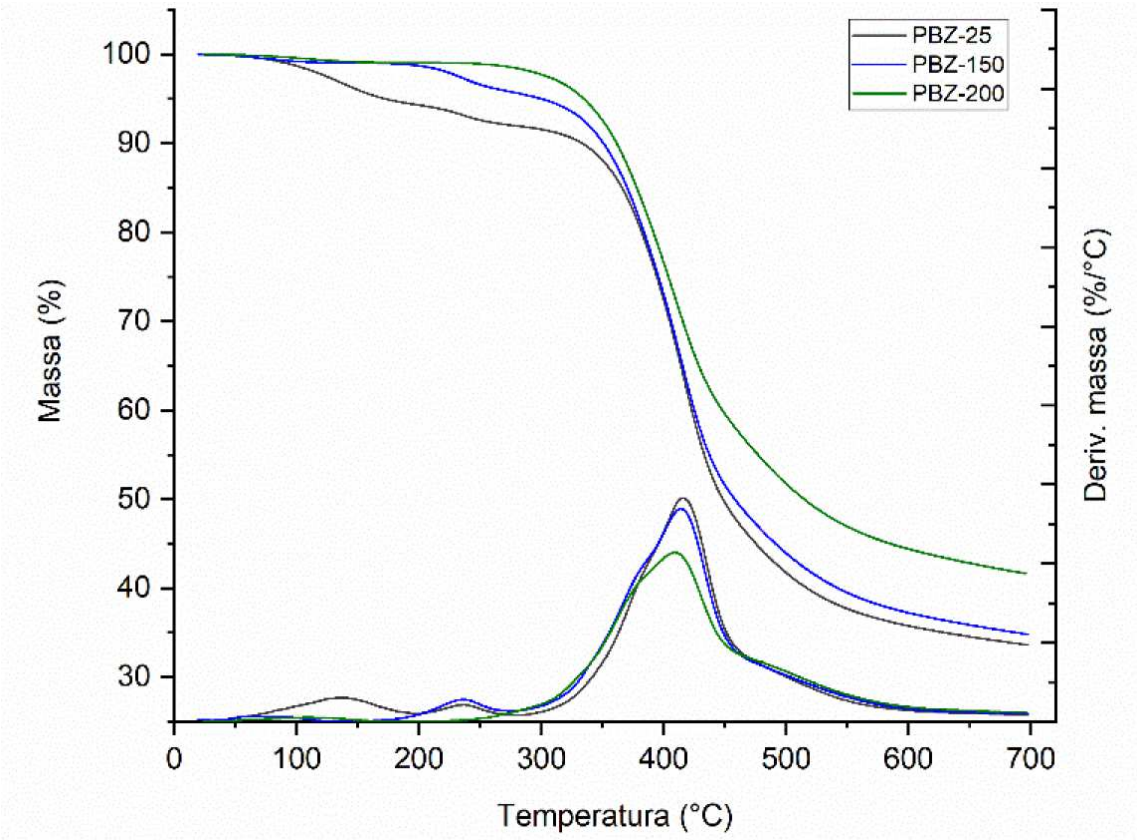

PBZ-25
PBZ-150
PBZ-200
Massa (%)
Deriv. massa (%/°C)
Temperatura (°C)
100
90
80
70
60
50
40
30
0
100
200
300
400
500
600
700

FIGURA 5

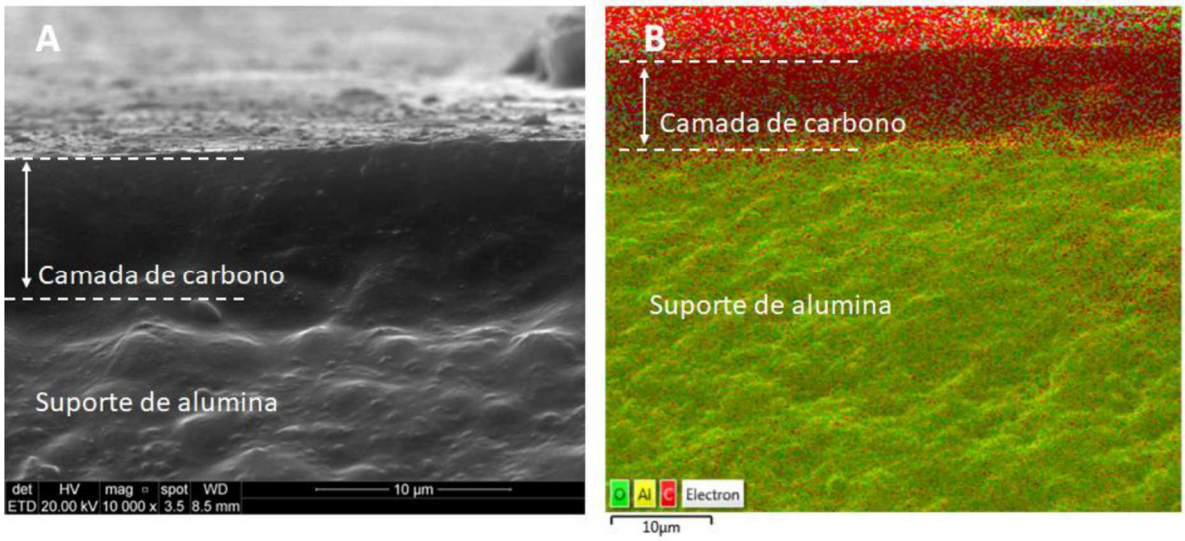

A
Camada de carbono
Suporte de alumina
det HV mag spot WD
ETD 20.00 kV 10 000 x 3.5 8.5 mm
10 µm
B
Camada de carbono
Suporte de alumina
O Al C Electron
10µm

FIGURA 6

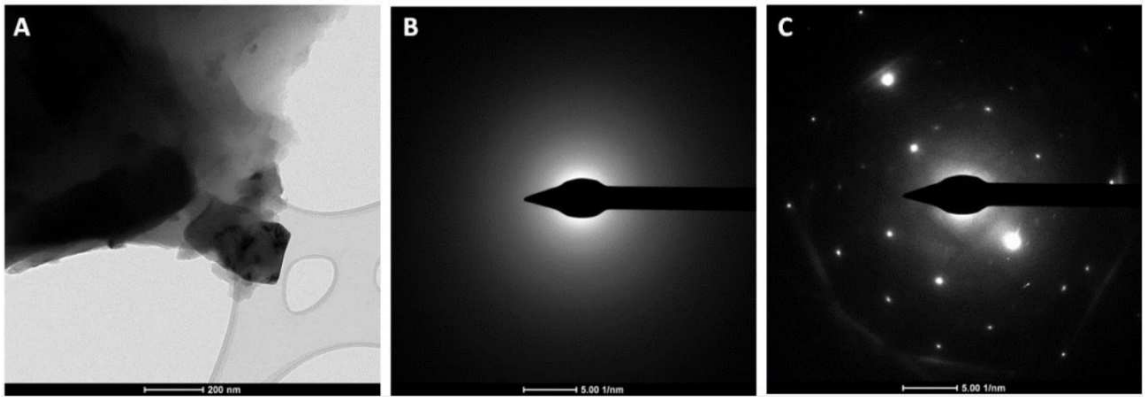


FIGURA 7

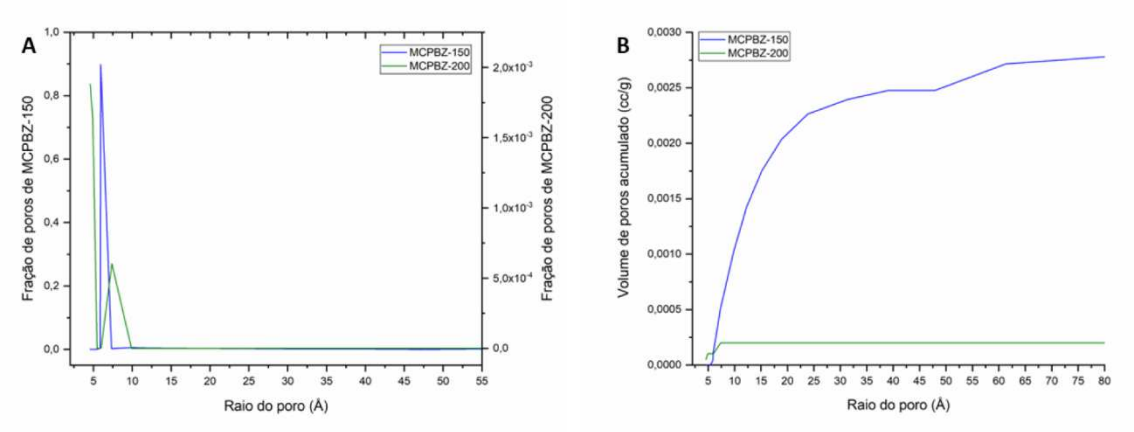

A
MCPBZ-150
MCPBZ-200
Fração de poros de MCPBZ-150
Fração de poros de MCPBZ-200
Raio do poro (Å)
B
MCPBZ-150
MCPBZ-200
Volume de poros acumulado (cc/g)
Raio do poro (Å)

FIGURA 8

RESUMO

PROCESSO DE PREPARO DE MEMBRANA DE CARBONO DERIVADA DE POLIBENZOXAZINA, MEMBRANA DE CARBONO, USO DA REFERIDA MEMBRANA PARA SEPARAÇÃO DE GASES INDUSTRIAIS E MÓDULO DE PERMEAÇÃO

A presente invenção descreve o processo de obtenção de uma membrana de carbono derivada do polímero polibenzoxazina, para separação aprimorada de gases com diferentes diâmetros cinéticos como hélio (2,60 Å), hidrogênio (2,89 Å), dióxido de carbono (3,30 Å), oxigênio (3,46 Å), nitrogênio (3,64 Å), monóxido de carbono (3,70 Å), metano (3,80 Å), etileno (4,23 Å) e etano (4,42 Å) a partir do mecanismo de peneiramento molecular. A referida membrana pode ser preparada a partir do processo de cura do monômero benzoxazina, que influencia diretamente nas propriedades de transporte da membrana desenvolvida, seguido de um protocolo de pirólise bem definido do polímero precursor (benzoxazina pós processo de cura). O desempenho da membrana, avaliado pela sua permeabilidade e seletividade na separação dos gases, é melhorado através de um protocolo de cura, o qual influencia o grau de reticulação e a estrutura da PBZ antes do processo de pirólise. As membranas de carbono derivadas de PBZ podem ser utilizadas na separação de correntes de misturas de parafinas e olefinas leves (etano/eteno; propano/propeno), em misturas contendo moléculas de gases como CO_2, N_2 e CO, na concentração do oxigênio do ar, na obtenção de nitrogênio purificado a partir do ar e na purificação do gás natural que objetiva a separação CO_2/CH_4.