

## Propuesta de un Mecanismo de Acoplamiento electroquímico oxidante del Metano

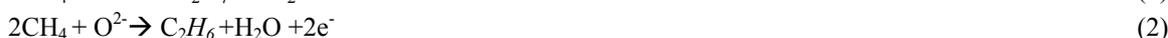
Cristiane A. da Silva<sup>1</sup>, Paulo Emílio V. de Miranda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LBCD-LADETEC, Instituto de Química, Universidad Federal de Río de Janeiro

<sup>2</sup> Laboratorio de Hidrógeno, PEMM-Coppe-Universidad Federal de Río de Janeiro

La producción de etileno y de su óxido, materia prima para una amplia variedad de productos usados hoy en día en nuestra sociedad, se realiza a partir de la nafta, un derivado del petróleo. Sin embargo, la disponibilidad actual del gas natural y, más recientemente del biogás, abrió la perspectiva de producir etileno a partir del metano por vía química, a través del acoplamiento químico oxidante del metano, el cual, por reacción con el oxígeno, produce etileno y agua [1]. Se requiere oxígeno gaseoso reducido al de tipo  $O^{2-}$  por el catalizador, que debe ser altamente básico (donador de electrones), aunque otras especies de oxígeno ( $O^-$ ,  $O_2^{2-}$ ) perjudiciales para la selectividad de hidrocarburos  $C_2$  pueden reformarse en la superficie del catalizador. A pesar de que este procedimiento aún no está establecido industrialmente, presenta ventajas ambientales importantes por el uso de metano de fuentes fósiles menos contaminantes que el petróleo, y también abre la posibilidad de reducir considerablemente el impacto ambiental de toda la industria química actual.

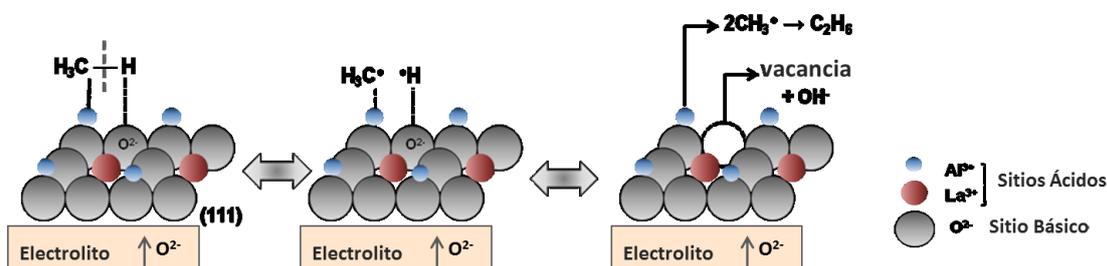
Recientemente, se propuso una nueva alternativa con muchas ventajas ambientales, económicas y sociales en relación al estándar industrial actual basado en el uso de la nafta y hasta incluso en comparación con el acoplamiento químico oxidante del metano [1,2]. Se trata de un proceso que pone en práctica un nuevo procedimiento de acoplamiento electroquímico oxidante del metano. En este caso, se usa como reactor electroquímico una pila a combustible de óxido sólido, PaCOS. En las PaCOS se ven privilegiadas nuevas reacciones, en lugar de la reacción convencional de oxidación del combustible en el ánodo de la PaCOS produciendo  $CO_2$ , vapor de agua y electrones. Una de las grandes ventajas de esta opción es el hecho de que hay generación continua de iones de  $O^{2-}$ , los cuales son alimentados por el electrolito en las regiones de triple fase del ánodo de la pila a combustible, donde se procesan las reacciones electroquímicas de interés. Es allí también donde el metano reacciona electroquímicamente con los iones de oxígeno para producir hidrocarburos del tipo  $C_2$  a través de las siguientes reacciones:



En la Figura 1, se representa esquemáticamente un mecanismo probable de reacción de acoplamiento electroquímico oxidante del metano. El electrolito actúa como una membrana densa y selectiva que abastece de iones  $O^{2-}$  al medio reactivo, especies altamente básicas responsables de la división de ligaduras C-H del metano, que privilegian la formación de hidrocarburos  $C_2$  en detrimento de la formación de los óxidos de carbono ( $CO$  y  $CO_2$ ). Tal como se representa en el esquema ilustrativo de la Figura 1, los iones  $O^{2-}$  presentes en la red cristalina del electrocatalizador tienen una elevada energía de ligadura y reaccionan con los átomos de hidrógeno formando el radical metilo ( $CH_3$ ). Esos radicales son especies extremadamente reactivas que dimerizan formando el etano ( $C_2H_6$ ) y luego por deshidrogenización tiene lugar la formación del etileno ( $C_2H_4$ ).

Los cationes desempeñan un papel fundamental en la selectividad del sistema. El grado de acidez generado por las cargas positivas (cationes) debe ser suficientemente bajo o moderado, a fin de minimizar las

reacciones intermediarias. Esto significa que los sitios altamente ácidos son perjudiciales para la selectividad ya que interactúan fuertemente con el radical metilo, favoreciendo la reacción de oxidación completa.



**Figura 1:** Representación esquemática propuesta para el mecanismo de la reacción de acoplamiento electroquímico oxidante del metano en un reactor del tipo PaCOS.

Por lo tanto, se puede afirmar que la utilización del reactor tipo PaCOS descarta la necesidad de un elemento catalítico para la producción de iones  $O^{2-}$ , esencial para la formación de etileno y etano, visto que esta especie ya está disponible en la pila a combustible por la reacción ocurrida en el cátodo y es transferida de forma selectiva al ánodo a través del electrolito. En este sentido, el reactor PaCOS aquí mencionado y soportado por trabajo precedente [1, 2] hace viable la aplicación de esta tecnología para la cogeneración de insumos químicos (hidrocarburos  $C_2$ ), calor y energía eléctrica a partir de la utilización directa del combustible metano. Los métodos para sintetizar los electrocatalizadores anódicos necesarios en este caso ya fueron desarrollados [3].

### Agradecimientos

Los autores reconocen el soporte financiero a esa investigación por parte de Funtec-BNDES, Oxiteno S.A. y EnergiaH Ltda, proyecto no. 11.2.0323.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] MIRANDA, P. E. V. “Materiales para un nuevo paradigma de la industria química”, *Matéria*, v. 20, n. 3, pp. I-III, 2015.
- [2] MIRANDA, P. E. V., VENÂNCIO, S. A., GUTIERRES, T. E. F., et al., “Method for the production of light hydrocarbons from gas with high methane content, a solid oxide fuel cell used for the production of light hydrocarbons from gas with high methane content, and a catalyst for the production of light hydrocarbons from gas with high methane content”, US Patent 9,281,525 B2, 2016.
- [3] SILVA, C. A., MIRANDA, P. E. V. “Synthesis of  $LaAlO_3$  based materials for potential use as methane fueled solid oxide fuel cell anodes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, pp. 10002-10015, 2015.