

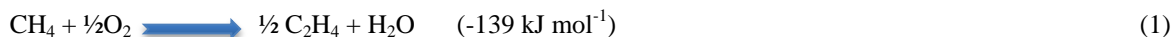
## Materiales para un Nuevo Paradigma de la Industria Química

Paulo Emílio V. de Miranda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Editor-Jefe  
Revista Matéria  
E-mail: pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

La industria química ha experimentado un desarrollo extraordinario e intenso durante el siglo pasado, ofertando a la nuestra sociedad una variedad muy grande de productos como combustibles, oleos, lubricantes, surfactantes, plásticos y otros polímeros de diferente naturaleza, además de productos estéticos diversos de uso personal. Todos basados en derivados de petróleo, es decir, de origen fósil. Su fabricación genera externalidades no computadas en los costos, tales como fuerte degradación ambiental, alteración de la capa de ozono, polución local con elevada letalidad para los seres humanos, para la fauna y la flora, con magnitud quizás irrecuperable. Una parcela considerable de esos productos es fabricada por métodos químicos a partir del eteno y su oxido, que por su vez es principalmente originario de la nafta, un subproducto del petróleo.

Un gran esfuerzo ven siendo realizado desde que una vía alternativa fue propuesta en 1982 [1] para fabricar eteno a través del acoplamiento químico oxidativo del metano, descrito por la Ecuación (1):



Eso es particularmente interesante ya que actualmente vivimos la “era del metano” [2], principal constituyente del gas natural, donde esta presente con contenido que varía entre 70% y 90%. Aún más importante es el hecho de que el gas natural existe con grand disponibilidad en nuestro planeta, cuyas reservas mundiales conocidas, mensuradas y económicamente viables para exploración alcanzan  $1,9 \times 10^{14} \text{ m}^3$  [3]. Hay que considerar que son aún más grandes las reservas mundiales de hidrato de metano, alcanzando  $150 \times 10^{14} \text{ m}^3$  [3]. El gas natural y el hidrato de metano son materias fósiles, pero además hay otras fuentes importantes de metano. El gas de síntesis, resultante de procesos industriales, es compuesto esencialmente de metano y monóxido de carbono, y el biogás, el cual resulta de la bio-digestión o la gasificación de cualquier biomasa, ampliamente disponibles en nuestra sociedad en subproductos y residuos de la agricultura, de la pecuaria y de centros urbanos, contiene 50% a 70% de metano. Entretanto, a pesar de que el metano es ampliamente disponible en el mundo actual, solamente alrededor del 7% es utilizado como materia prima química. Más del 90% es transformado en energía eléctrica, térmica o motriz y 3% es simplemente descartado en “flares”. Así, en la actualidad la riqueza química del metano es quemada en dispositivos de baja eficiencia energética.

La exposición hecha arriba muestra la gran ventaja que representa el uso del metano para producir materias primas químicas y, para eso, el acoplamiento químico oxidativo del metano resulta muy atrayente. Se considera que “la conversión directa del metano en productos químicos podrá tornarse en el Santo Grial de la Catálisis en el Siglo XXI” [4] y que establecerá un nuevo paradigma para la industria química mundial. Para tal fin, fue establecido [5] que, considerándose las tasas de conversión del metano en hidrocarburos del tipo  $\text{C}_2$ , eteno y etano, superiores a 5% ( $\text{C}_{\text{CH}_4 > 5\%}$ ) y la selectividad de esa conversión para  $\text{C}_2$  ( $\text{S}_{\text{C}_2}$ ), el proceso será industrialmente atrayente cuando se satisfaga la condición establecida por la Ecuación (2):

$$C_{CH_4 >5\%} + S_{C_2} > 80\% \quad (2)$$

En las últimas décadas hubo una búsqueda incesante para satisfacer la condición impuesta por la Ecuación (2), cuando más de 300 catalizadores, todos óxidos, fueron desarrollados y probados experimentalmente. Aunque hayan sido alcanzados resultados promisorios, no existen hasta el momento aplicaciones industriales con esa tecnología. Los principales problemas encontrados para implementar el acoplamiento químico oxidativo del metano incluyen:

- Dificultad para alcanzar selectividades elevadas (principal barrera tecnológica);
- Los catalizadores activan también los productos de reacción, eteno y etano, convirtiéndolos subsecuentemente;
- Dificultades en abastecer cantidades suficientes de iones  $O^{2-}$ , considerados esenciales para promover las reacciones requeridas.

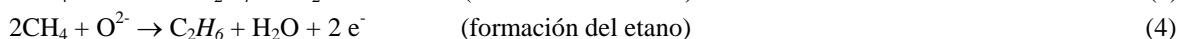
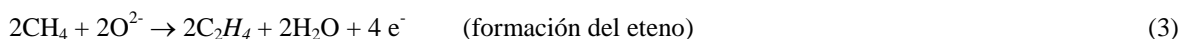
En paralelo al intenso desarrollo de procesos involucrando el acoplamiento químico oxidativo del metano, fue propuesta una nueva alternativa, la cual considera el acoplamiento electroquímico oxidativo del metano [6]. En ese caso, utilizase un reactor del tipo pila de combustible de óxido sólido – PaCOS, la cual contiene un ánodo multifuncional fabricado con el uso de nuevos materiales cerámicos que presentan simultáneamente actividades catalítica y electro-catalítica para el acoplamiento oxidativo del metano. Recientemente [7], la síntesis de esos materiales fue descrita, con el uso del método Pechini para la producción de polvo cerámico con partículas de tamaño nanométrico, utilizado para la fabricación de suspensión cerámica con la cual se deposita el ánodo de la PaCOS por serigrafía. La composición química específica de las partículas cerámicas inorgánicas nanométricas, con estructura de perovskita, su adición controlada en solvente con otros elementos, que incluyen esterificantes, plastificantes y formadores de poros, para obtener suspensión cerámica de ánodo y los tratamientos térmicos de calcinación y sinterización, son procedimientos necesarios para la obtención del ánodo con microestructura, porosidad y rugosidad requeridas para la operación eficiente de la PaCOS.

El uso de un reactor tipo pila de combustible de óxido sólido con ánodo multifuncional para promover simultáneamente la catálisis y la electrocatálisis que posibilita convertir directamente el metano en hidrocarburos del tipo  $C_2$ , produciendo electricidad y vapor de agua como subproductos, aporta ventajas tales como:

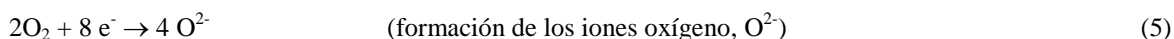
- Facilidad para alcanzar elevadas selectividades para las conversiones química y electroquímica del metano en hidrocarburos del tipo  $C_2$  debido a la composición química específica del ánodo utilizado, auxiliado por la elevada temperatura de operación del dispositivo;
- El pequeño tiempo de residencia del metano en el ánodo, el que limita la activación con conversión subsecuente del eteno y del etano producidos;
- Gran facilidad para aportar iones  $O^{2-}$  al ánodo, los cuales se difunden desde el cátodo a través del electrolito, facilitando las reacciones intermediarias que resultan en el acoplamiento electroquímico oxidativo del metano.

Las reacciones electrocatalíticas representadas por las Ecuaciones (3), (4) y (5) son fundamentales para la conversión electroquímica del metano en una PaCOS:

a) reacciones anódicas de oxidación parcial del metano:



b) reacción catódica:



Tasas de conversión del orden de 7,5% con selectividades superiores a 94%, que satisfacen la Ecuación (2) con 102%, han sido obtenidas, demostrando que los materiales creados, el ánodo producido y las condiciones de operación establecidas para la PaCOS constituyen un conjunto promisorio de soluciones para la conversión electroquímica del metano en hidrocarburos del tipo C<sub>2</sub>.

### **Agradecimientos**

El autor agradece la financiación de esta investigación por parte del BNDES, de Oxiteno S.A. y de EnergiaH Ltda., así como la revisión del texto hecho por Flávio Cavalcanti y por Romeo Bulla.

### **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] KELLER, G. E., BAHAIN, M. M., CATAL, J., “Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 73, pp. 9-19, 1982.
- [2] MIRANDA, P. E. V. “Combustibles - materiales esenciales para proveer energía a nuestra sociedad”, *Matéria*, v.18, n.3, Rio de Janeiro, 2013.
- [3] BP Statistical Review of World Energy, 2015.
- [4] HORN, R., SCHLÖGL, R. “Methane Activation by Heterogeneous Catalysis”, *Catal Lett.*, v. 145, n.1, pp. 23–39, 2015.
- [5] MAITRA, A. M. “Critical performance evaluation of catalysts and mechanistic implications for oxidative coupling of methane”, *Appl Catal A Gen.*, v. 104, p. 11-59, 1993.
- [6] MIRANDA, P. E. V., VENÂNCIO, S. A., GUTIERRES, T. E. F., et al., – “Processo para Produção de hidrocarbonetos Leves a partir de Gases Ricos em Metano, Pilha a Combustível de Óxido Sólido Utilizada para a Produção de Hidrocarbonetos Leves a partir de Gases Ricos em Metano e Catalisador para a Produção de Hidrocarbonetos Leves a partir de Gases Ricos em Metano”. Patente no. PI0803895-3, 03/07/2008.
- [7] SILVA, C. A., MIRANDA, P. E. V. “Synthesis of LaAlO<sub>3</sub> based materials for potential use as methane-fueled solid oxide fuel cell anodes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, pp. 10002 – 10015, 2015.