

Proposta de Mecanismo para o Acoplamento Eletroquímico Oxidativo do Metano

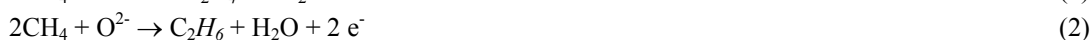
Cristiane A. da Silva¹, Paulo Emílio V. de Miranda²

¹ LBCD-LADETEC, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Laboratório de Hidrogênio, PEMM-Coppe-Universidade Federal do Rio de Janeiro

A produção do eteno e do seu óxido, matéria prima para uma grande variedade de produtos usados hoje na nossa sociedade, é feita a partir da nafta, um derivado do petróleo. No entanto, a disponibilidade atual de gás natural e, mais recentemente, do biogás, abriu a perspectiva de produzir eteno a partir do metano, por via química, através do acoplamento químico oxidativo do metano, o qual por reação com o oxigênio produz eteno e água [1]. O oxigênio gasoso precisa ser reduzido à espécie O^{2-} pelo catalisador, que deve ser altamente básico (doador de elétrons). No entanto, outras espécies de oxigênio (O^- , O_2^{2-}) podem ser formadas na superfície do catalisador e são prejudiciais à seletividade a hidrocarbonetos C_2 . Embora ainda não estabelecido industrialmente, esse procedimento apresenta vantagens ambientais importantes, pelo uso de metano de fontes fósseis menos poluentes que o petróleo e até abre a possibilidade de reduzir muito o impacto ambiental de toda a indústria química atual.

Recentemente, foi proposta uma nova alternativa, com muitas vantagens ambientais, econômicas e sociais em relação ao padrão industrial atual baseado no uso da nafta e até mesmo em comparação com o acoplamento químico oxidativo do metano [1,2]. Trata-se de um processo que coloca em prática um novo procedimento de acoplamento eletroquímico oxidativo do metano. Neste caso, é utilizada como reator eletroquímico uma pilha a combustível de óxido sólido – PaCOS, na qual ao invés da reação convencional de oxidação do combustível no anodo da PaCOS, produzindo CO_2 , vapor d'água e elétrons, outras reações eletroquímicas são privilegiadas. Uma das grandes vantagens desta opção é o fato de que há geração contínua de íons O^{2-} , os quais são fornecidos pelo eletrólito às regiões de tripla fase do anodo da pilha a combustível, onde se processam as reações eletroquímicas de interesse. É ali que o metano reage eletroquimicamente com os íons oxigênio para produzir hidrocarbonetos do tipo C_2 através das seguintes reações:



Um provável mecanismo para a reação do acoplamento oxidativo eletroquímico do metano está representado esquematicamente na Figura 1. O eletrólito atua como uma membrana densa e seletiva que fornece ao meio reacional íons O^{2-} , espécies altamente básicas responsáveis pela cisão da ligação C-H do metano, que privilegiam a formação de hidrocarbonetos C_2 em detrimento da formação dos óxidos de carbono (CO e CO_2). Conforme representado no esquema ilustrativo da Figura 1, os íons O^{2-} presentes na rede cristalina do eletrocatalisador apresentam alta energia de ligação e reagem com o átomo de hidrogênio formando o radical metila (CH_3). Esses radicais são espécies extremamente reativas que dimerizam formando o etano (C_2H_6) e, em seguida, por desidrogenação, ocorre a formação do eteno (C_2H_4).

Os cátions desempenham papel fundamental na seletividade do sistema. O grau de acidez gerado pelas cargas positivas (cátions) deve ser baixo ou moderado o suficiente a fim de minimizar as reações intermediárias, ou seja, sítios altamente ácidos são prejudiciais à seletividade, pois interagem fortemente com o radical metila favorecendo a reação de oxidação completa.

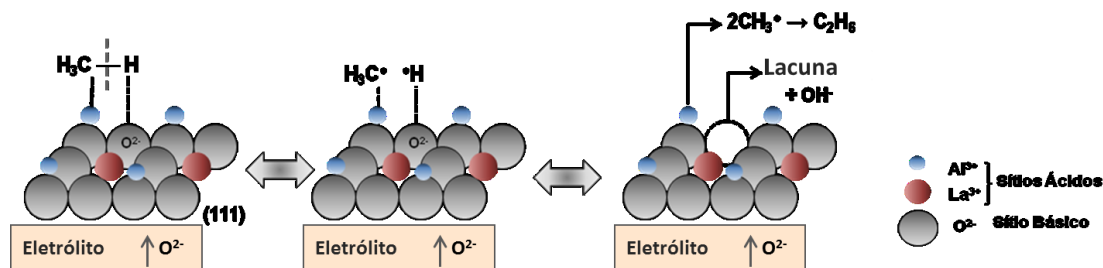


Figura 1: Representação esquemática proposta para o mecanismo de reação do acoplamento oxidativo eletroquímico do metano em um reator tipo PaCOS.

Portanto pode-se constatar que a utilização do reator tipo PaCOS descarta a necessidade de um elemento catalítico para a produção do íon O^{2-} , essencial para a formação de eteno e etano, visto que esta espécie já está disponível na pilha a combustível pela reação ocorrida no catodo e é transferida de forma seletiva ao anodo através do eletrólito. Neste sentido, o reator PaCOS aqui mencionado e suportado por trabalho prévio [1,2] torna viável a aplicação desta tecnologia para cogeração de insumos químicos (hidrocarbonetos C_2), calor e energia elétrica a partir da utilização direta do combustível metano. Os métodos para a sintetização dos electrocatalisadores anódicos necessários no presente caso foram desenvolvidos [3].

Agradecimentos

Os autores agradecem pelo suporte financeiro a esta pesquisa por parte do Funtec-BNDES, Oxiteno S.A. e EnergiaH Ltda, projeto no. 11.2.0323.

BIBLIOGRAFIA

- [1] MIRANDA, P. E. V. “Materiais para um novo paradigma da indústria 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.