

^aInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, CEP 05508-000, São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: nathalia@iq.usp.br

Recebido em: 18 de Março de 2022

Aceito em: 16 de Maio de 2022

Publicado online: 22 de Julho de 2022

Conversão de Metano em Metanol com Co-Geração de Energia Elétrica a partir de Catalisadores de Paládio Suportados em Carbono

Conversion of Methane to Methanol with Co-Generation of Electricity from Palladium Catalysts Supported in Carbon

Araceli J. Silva,^a^{ID} Priscilla J. Zambiazi,^a Paulo V.R. Gomes,^a Julio Nandenha,^a Camila M. Godoi,^a Rodrigo F.B. de Souza,^a^{ID} Almir O. Neto,^a^{ID} Nathália F. B. Azeredo^a*^{ID}

The application of solid electrolyte reactors for methane oxidation and energy co-generation is attractive, especially with the use of catalysts synthesized from noble metals such as palladium. In this work, we prepared three different compositions of palladium on carbon support to evaluate the composition that had the greatest potential for energy generation. Catalysts in the proportions of 5, 10 and 20% of Pd/C were tested for the conversion of greenhouse gases into organic molecules of higher added value using electrochemical fuel cell solid electrolyte reactors. The focus of this work was the conversion of methane into methanol, using the fuel cell as a reactor and the commercial Pd/C as electrocatalyst. The electrocatalysts were tested at the anode, analyzed by infrared (IR) spectroscopy and their activities verified by experiments with rotating ring disk electrode (RRDE). Higher levels of palladium (Pd/C 20%) favored obtaining electrical power, and the intermediate composition (Pd/C 10%) showed a greater production of less oxidized compounds, such as methanol, in addition to generating electricity.

Palavras-chaves: Oxidação de metano; catalisadores de paládio; célula a combustível.

1. Introdução

O metano é um dos principais gases estufa, tendo capacidade de absorção de infravermelho ate 30 vezes maior que o CO_2 .¹ Esse hidrocarboneto quando exposto à alta atmosfera, sofre degradação fotoquímica pelo radical hidroxila (OH), que é o principal oxidante atmosférico da maioria dos poluentes troposféricos.² Mesmo assim, a quantidade de metano liberado na atmosfera é maior do que a quantidade degradada naturalmente. No entanto, a oxidação parcial do metano gera produtos como metanol, ácido fórmico e formaldeído (solventes, conservantes, desinfetantes e matérias primas para diversas cadeias de produção), e é de grande interesse para a indústria,³ alem de não liberar esse gás para a atmosfera.

Para os processos de oxidação parcial de compostos organicos se tornarem viáveis, essas reações devem ultrapassar dois obstáculos: 1) diminuir aenergia para ativar as moleculas envolvidas e 2) encontrar métodos para favorecer a formação dos produtos desejados.⁴ Para a reação ocorrer a condições próximas a ambiente as principais vias são as bioquimicas,³ fotoquimicas⁵ e eletroquimicas.⁶ A via eletroquimica, na qual se utiliza potencial elétrico para transferir energia em quantidades controladas,⁷ pode ser realizada em fluxo por um reator do tipo celula a combustivel, onde o metano é oxidado no ânodo e um oxidante reduzido no cátodo gerando energia elétrica.⁸

Recentemente, Nandenha e colaboradores⁹ aplicaram metano como combustível no anodo de uma célula a combustível e notaram que junto com energia elétrica também foi observada a formação de produtos como metanol e ácido fórmico. Esses estudos mostraram que era possível obter produtos diferenciados conforme o potencial elétrico de operação da célula. Nesse contexto, reatores eletroquímicos passam a ser interessantes para a oxidação parcial do metano com co-geração de energia eletrica. No entanto, ainda são poucas as informações sobre os tipos de catalisador a serem aplicados, e condições de reação.⁸

Os catalisadores para tal fim devem ser capazes de ativar a água. Pt, Pd, Ir, Ru e Au são bastante apreciados devido a sua estabilidade química e eletroquímica,¹⁰ que por muitas vezes vai além da ativação de água, mas também adsorvem a molécula do reagente. A grande capacidade de adsorção de hidrogênio do paládio, o torna muito aplicável para esse tipo de processo, que depende da ativação de água.^{11,12} Em seu estado oxidado, o Pd ainda é carbofílico (favorecendo

Rev. Virtual Quim., 2023, 15(2), 221-226 ©2023 Sociedade Brasileira de Química



a clivagem da ligação C-H), promovendo a oxidação parcial do metano.¹³ Khan e colaboradores mostraram que o Pd pode ser promissor para essa aplicação neste tipo de reator, devido a formação de uma fina camada de PdO na superfície do eletrocatalisador, onde o óxido pode ativar a ligação C-H no metano.¹⁴

No entanto, muito do aplicado para a conversão do metano em metanol com co-geração de energia em reatores de eletrolito poliméricos e apropriadas condições de operação de celulas a combustivel, sendo as condições experimentais muito pouco explorada. Nesse contexto, a aplicação de celulas a combustivel como reatores eletroquimicos foi avaliada para a conversão de metano em produtos de valor agregado com co-geração de energia eletrica. A carga otima de metal catalitico (paládio) foi estudada sobre o suporte de carbono para utilização em reatores do tipo celulas a combustivel de baixa temperatura.

2. Materiais e Métodos

Os catalisadores foram preparados pela diluição do catalisador Pd/C 20% (fuel cell store) em carbono Vulcan XC-72R (Cabot) para obter quantidades de metal de 5% e 10%, similar ao feito por Garcia et AL [15]. Esse Pd/C comercial apresenta característica de Pd policristalino e tamanho de partícula entre 3-5 nm, conforme o fornecedor.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos com um bipotenciostato/galvanostato Parstat 3000A-DX. Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ de KCl) foi usado como eletrodo de referência, platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de disco de anel rotativo (RRDE) como eletrodo de trabalho. O RRDE é composto por um anel de ouro (área = 0,19 cm²) e um disco de carbono (área = 0,25 cm²) com fator de coleta de 0,37.

Para obter as curvas de polarização, foi feita a montagem de membrana e eletrodos com Nafion 117 tratada com KOH. Inicialmente, as tintas de Pd/C para confecção do anodo e Pt para confecção do catodo foram preparadas em nafion e álcool isopropílico. Em seguida, tecidos de carbono recortados na dimensão 2,3 cm x 2,3 cm foram pintados com a tinta. Após secos, os eletrodos foram prensados com uma membrana de nafion dopada com KOH entre eles, formando o conjunto de eletrodos com membrana (Membrane Electrode Assemble - MEA). O MEA então foi colocado dentro da célula a combustível. O reator foi abastecido com CH₄ a uma taxa de fluxo de 50 mL min⁻¹, 1,0 mol L⁻¹ KOH a uma taxa de fluxo de 1 mL min⁻¹, temperatura ambiente no ânodo e O2 externo como auxílio de uma garrafa umidificadora com temperatura controlada de 80 °C e vazão de 200 mL min⁻¹ no cátodo.

A determinação das diferentes espécies formadas durante a oxidação eletroquímica do metano em meio alcalino foi realizada por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, variando os potenciais. A análise foi feita em um acessório ATR instalado no espectrômetro Nicolet[®] 6700 FT-IR equipado com um detector MCT resfriado com líquido N₂. Os espectros Raman foram coletados usando o espectrômetro Horiba Scientific Macro Ram com laser 785 nm, aplicados para a quantificação do metanol gerado pelo método de Boyaci.^{16,17} A seguinte curva analítica foi obtida: I = 10,65 + 27,42[metanol] com o coeficiente de correlação R² = 0,93.

3. Resultados e Discussão

Os padrões de voltametria cíclica obtidos para os catalisadores a base de Pd e Carbono em diferentes composições em meio alcalino são apresentados na Figura 1. A região de adsorção/dessorção de hidrogênio em Pd é observado entre -0,85 V a -0,45 V e os picos de oxidação e redução de Pd entre ~ 0 e -0,3 V.¹¹ As intensidades dos picos redox obtidos para Pd/C 5% e 10% são aproximadamente metade do observado para a proporção com 20% de paládio, especialmente quando comparado com a sobreposição do perfil voltamétrico do reagente carbono vulcan. Isso demonstra que os processos de oxidação e redução são resultantes do paládio.



Figura 1. Voltametria cíclica de materiais Pd/C em KOH 1 mol L^{-1} (v= 10 mVs⁻¹)

Para a oxidação parcial do metano é necessária a ativação da água, para a obtenção de espécies oxigenadas reativas, entre elas o radical hidroxila [7]. Sendo que essa espécie em solução entra em equilíbrio com o H_2O_2 , conforme as equações 1 e 2:

$$H_2O + MO \to \bullet OH \tag{1}$$

$$\bullet OH + \bullet OH \to HO_2^{-1}$$
 (2)

A ativação de água pode ser medida indiretamente pela detecção do peróxido de hidrogênio formado no anel nos experimentos de disco rotatório, e este dá uma indicação

Vol. 15, No. 2

Silva

semi-quantitativa da ativação da água para a conversão de metano em metanol em meio alcalino.¹⁵ A Figura 2 ilustra as curvas de disco e anel para geração e processo de detecção de H_2O_2 . Nota-se que as maiores quantidade de H_2O_2 detectados são para as composições com maior teor de Pd, no entanto o efeito das áreas eletroativas dos materiais pode influenciar nesse resultado.



Figura 2. Voltamogramas com RRDE a 1600 r.p.m. em eletrólito insaturado de O₂, sendo a corrente do disco, corrente do anel correspondente a detecção do H₂O₂

Esses catalisadores adquirem diferentes áreas ativas devido ao contorno dos grãos e isso pode afetar as comparações diretas entre as correntes obtidas nos experimentos de disco-anel rotatório. Para poder comparar as atividades obtidas na ativação de água, o efeito de área pode ser atenuado pela normalização por % de H_2O_2 relativa aos eletrodos testados. Sendo que as relações das correntes de disco e anel podem indicar qual o catalisador mais ativo para a geração de H_2O_2 . A seletividade para a formação de peróxido (% H_2O_2) pode ser calculada pela equação 3:¹⁸

$$H_2 O_2 \% = \frac{200 I_a / N}{I_d + a / N}$$
(3)

onde I_d é a corrente de disco, Ia é a corrente do anel, e N é a eficiência de coleta RRDE (0,37). Os resultados calculados são mostrados na Figura 3, onde as linhas $H_2O_2\%$ na faixa potencial variam de -0,8 V a 0,0 V, e a produção média H_2O_2 de ~12%, ~6% e ~4% para as composições Pd/C 5%, Pd/C 10%, Pd/C 20%, respectivamente.

Na Figura 4, são apresentadas as curvas de polarização (no eixo y da esquerda) e a densidade de potência (no eixo y da direita) dos reatores do tipo célula a combustível. Nota-se que o potencial de circuito aberto, densidade de corrente e potência decrescem com a massa de Pd no catalisador. O potencial de circuito aberto (0,3 a 0,5 V) é comparável com o reportado para outros dispositivos similares encontrados na literatura.¹⁹



Figura 3. Seletividade de H2O2% em função do potencial aplicado



Figura 4. Curvas de polarização à temperatura ambiente usando anodos de catalisadores Pd/C (carga de catalisador de 5 mg cm⁻²) e Pt/C para o cátodo em todos os experimentos, com KOH 1,0 mol L⁻¹ e membrana Nafion 117 + CH₄ 50 mL min⁻¹ e fluxo de O₂ de 200 mL min⁻¹

Durante a obtenção da curva de polarização foram coletados os efluentes em potenciais de interesse de operação por 5 minutos, portanto quantificado o metanol produzido durante a reação. Na figura 5 é ilustrado um gráfico que representa a taxa de reação para a geração de metanol. Notou-se que para os valores de potenciais mais altos, o eletrocatalisador de Pd/C 20% foi o mais eficiente para conversão do metanol, enquanto para potenciais de menores valores, Pd/C 10% é o mais ativo. As maiores taxas de conversão foram obtidas para as maiores proporções de paládio em carbono e foram detectadas ativação de água indiretamente por $%H_2O_2$ entre 4 e 6% de acordo com o reportado por Godoi e colaboradores.¹¹

Os espectros de infravermelho dos efluentes são apresentados na Figura 6. Estes permitem identificar possíveis produtos de oxidação parcial do metano. Em todos os espectros é possível observar as bandas relativas ao metanol e ácido fórmico, respectivamente em 1080 e 1337 cm⁻¹ [20], e em ~ 1302 cm⁻¹a banda correspondente



Figura 5. A taxa de reação de produção de metanol em função do potencial

a de formação do metano.¹⁵ A banda em ~ 1377 cm⁻¹ atribuída ao carbonato^{21,22} também foi observada com bastante intensidade para Pd/C 5% em todos os potenciais. Provavelmente, a formação de carbonato tenha relação com a alta capacidade de ativação de água, assim promovendo maiores quantidades de metano a oxidação completa. Para Pd/C 20% nota-se que existe um maior incremento da banda de carbonato a partir de 0,2 a 0 V, coincidindo com a diminuição na taxa de formação de metanol.

No caso do catalisador com 5% de paládio as bandas de absorção são mais definidas quando comparadas com as observadas com 10% e 20%. Isso pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do metano em solução, proporcionado pelo aumento de pequenas moléculas orgânicas formadas a partir da oxidação parcial do hidrocarboneto.¹³

Nota-se que para o 20% começa a aumentar a quantidade

de carbonato formado a partir de 0,2V, o que coincide com a diminuição na conversão. Neste caso, o Pd poderia oxidar o metanol formado, levando a formação de produtos mais oxidados como o formiato e principalmente o carbonato. O carbonato formado no Pd/C 10% não sofreu brusca subidas, e deve haver um equilíbrio entre partícula apenas de carbono, que por excelência é um substrato gerador de H_2O_2 , e partículas contendo Pd/C. No 5% nota-se bandas intensas de carbonato desde o potencial inicial, talvez por excesso de espécies ativadas de água, similar ao reportado por Ramos e colaboradores.⁷ A maior formação de carbonato na composição de 5%, no potencial aplicado do circuito aberto até o 0,0 V, indica que o metano foi oxidado totalmente ao invés de ser parcialmente oxidado à metanol.

Para conhecer a melhor proporção de Pd/C para a cogeração de energia elétrica e metanol, devemos relacionar os dados de máximo de potência com a taxa de reação para a formação de metanol, ilustrado na Figura 7. Observouse que a diminuição de 50% da quantidade de paládio no catalisador resultou na queda da densidade máxima de potência em ~38%. No entanto, no potencial de máxima potência a conversão de metano em metanol é incrementada em ~148%. Provavelmente, devido aos mecanismos sinérgicos da ativação de água e consumo dos produtos formados.

4. Conclusão

Nesse trabalho observou-se que a alteração do teor de paládio no catalisador modifica as atividades para a ativação da água e gera espécies oxigenadas reativas, favorecendo a conversão do metano em produtos. Majoritariamente, foi produzido metanol, mas também observou-se a cogeração de carbonato e formiato. A redução no teor de Pd no catalisador induziu a um incremento na quantidade



Figura 6. Espectros de FT-IR obtidos do efluente em vários potenciais em 1,0 mol L⁻¹ KOH e o fluxo de metano foi ajustado para 50 mL min⁻¹ para Pd/C



Figura 7. Gráfico da máxima densidade de potência e taxa de reação para a produção de metanol no potencial de máxima densidade de potência para cada proporção de Pd:C

de espécies oxigenadas reativas, levando a produtos mais oxidados a partir do metano, como o carbonato (Pd/C 5%). No entanto, maiores teores de Pd (Pd/C 20%) favoreceu melhores obtenções de potência elétrica. Já a composição intermediária entre Pd e Carbono (Pd/C 10%) mostrou uma maior produção de compostos menos oxidados, como o metanol, trazendo valor agregado ao gás utilizado, além de gerar energia elétrica. Esse fato deve-se ao efeito sinérgico da adsorção do metano nos sítios de Pd e a água ativada pelo PdO superficial e pelo carbono Vulcan.

Agradecimentos

CAPES, CNPq (302709/2020-7), FAPESP (2017/11937-4) e CINE-SHELL (ANP), pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- Chen, H. Y.; Lu, J.; Fedeyko, J. M.; Raj, A.; Zeolite supported Pd catalysts for the complete oxidation of methane: A critical review. *Applied Catalysis A: General* 2022, 633, 118534. [Crossref]
- Souza, F. M.; Souza, R. F. B.; Batista, B. L.; Santos, M. C.; Fonseca, F. C.; Neto, A. O.; Nandenha, J.; Methane activation at low temperature in an acidic electrolyte using PdAu/C, PdCu/C, and PdTiO₂/C electrocatalysts for PEMFC. *Research* on Chemical Intermediates 2020, 46, 2481. [Crossref]
- Wang, S.; An, Z.; Wang, Z.-W.; Em Advances in Bioenergy, Li, Y.; Khanal, S. K. (Eds.), Elsevier: Amsterdam, 2020, Cap 5. [Crossref]
- Lima, F. S.; Fontes, E. H.; Nandenha, J.; Souza, R. F. B.; Neto, A. O.; Addition of bismuth to Pt and Pd for electric power generation with selective cogeneration of acetate from ethanol in a fuel cell type reactor. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2021, 49, 1540. [Crossref]

- Yu, X.; Zholobenko, V. L.; Moldovan, S.; Hu, D.; Wu, D.; Ordomsky, V.V.; Khodakov, A. Y.; Stoichiometric methane conversion to ethane using photochemical looping at ambient temperature, *Nature Energy* 2020, *5*, 511. [Crossref]
- Rocha, R. S.; Reis, R. M.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R.; Electrosynthesis of methanol from methane: The role of V₂O₅ in the reaction selectivity for methanol of a TiO2/RuO2/V2O5 gas diffusion electrode. *Electrochimica Acta* 2013, *87*, 606. [Crossref]
- Ramos, A. S.; Santos, M. C. L.; Godoi, C. M.; Neto, A. O.; Souza, R. F. B.; Obtaining C2 and C3 Products from Methane Using Pd/C as Anode in a Solid Fuel Cell-type Electrolyte Reactor. *ChemCatChem* 2020, 18, 4517. [Crossref]
- Chetyrin, I. A.; Bukhtiyarov, A. V.; Prosvirin, I. P.; Bukhtiyarov, V. I.; Investigation of concentration hysteresis in methane oxidation on bimetallic Pt–Pd/Al2O3 catalyst by in situ XPS and mass spectrometry. *Mendeleev Communications* 2021, *31*, 635. [Crossref]
- Nandenha, J.; Yamashita, J. Y.; Souza F. M.; Fontes, E. H.; Batista, B. L.; Santos, M. C.; Linardi, M.; Neto, A. O.; Methane activation on PdMn/C-ITO electrocatalysts using a reactor-type PEMFC. *Research on Chemical Intermediates* 2020, 46, 4383. [Crossref]
- Shaw, D.; Malecka, J. K.; Kelly, P. J.; Doyle, A. M.; Methane oxidation over supported Pd catalysts prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 2021, 414, 127123. [Crossref]
- Godoi, C. M.; Santos, M. C. L.; Silva, A. J.; Tagomori, T. L.; Ramos, A. S.; Souza, R. F. B.; Neto, A. O.; Methane conversion to higher value-added product and energy co-generation using anodes OF PdCu/C in a solid electrolyte reactor: alkaline fuel cell type monitored by differential mass spectroscopy. *Research on Chemical Intermediates* 2021, 47, 743. [Crossref]
- Danielis, M.; Betancourt, L. E.; Orozco, I.; Divins, N. J.; Llorca, J.; Rodríguez, J. A.; Senanayake, S. D.; Colussi, S.; Trovarelli. A.; Methane oxidation activity and nanoscale characterization of Pd/CeO2 catalysts prepared by dry milling Pd acetate and ceria. *Applied Catalysis B: Environmental* 2021, 282, 119567. [Crossref]
- Colussi, S.; Fornasiero, P.; Trovarelli, A.; Structure-activity relationship in Pd/CeO₂ methane oxidation catalysts. *Chinese Journal of Catalysis* 2020, *41*, 938. [Crossref]
- Khan, H. A.; Hao, J.; Farooq, A.; Catalytic performance of Pd catalyst supported on Zr:Ce modified mesoporous silica for methane oxidation. *Chemical Engineering Journal* 2020, 397, 125489. [Crossref]
- Garcia, L. M. S.; Rajak, S.; Chair, K.; Godoy, C. M.; Silva, A. J.; Gomes, P. V. R.; Sanches, E. A.; Ramos, A. S.; Souza, R. F. B.;Duong, A.; Neto, A. O.; Conversion of Methane into Methanol Using the [6,6'-(2,2'-Bipyridine-6,6'-Diyl)bis(1,3,5-Triazine-2,4-Diamine)](Nitrato-O) Copper(II) Complex in a Solid Electrolyte Reactor Fuel Cell Type. ACS Omega 2020, 5, 16003. [Crossref]
- Santos, M. C. L.; Nunes, L. C.; Silva, L. M. G.; Ramos, A. S.; Fonseca, F. C.; Souza, R. F. B.; Neto, A. O.; Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to Converting Methane into Methanol. *Chemistry Select* 2019, *4*, 11430. [Crossref]

- Boyaci, I. H.;Genis, H. E.; Guven, B.; Tamer, U.; Alper, N.; A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy. *Journal* of Raman Spectroscopy 2012, 43, 1171. [Crossref]
- Zhou, R.; Zheng, Y.; Jaroniec, M.; Qiao,S.-Z.; Determination of the Electron Transfer Number for the Oxygen Reduction Reaction: From Theory to Experiment. ACS Catalysis 2016, 6, 4720. [Crossref]
- Souza, R. F. B.; Florio, D. Z.; Antolini, E.; Neto, A. O.; Partial Methane Oxidation in Fuel Cell-Type Reactors for Co-Generation of Energy and Chemicals: A Short Review. *Catalysts* 2022 12, 217. [Crossref]
- 20. Santos, M. C. L.; Godoi, C. M.; Kang, H. S.; Souza, R. F. B.; Ramos, A. S.; Antolini, E.; Neto, A. O.; Effect of Ni content in

PdNi/C anode catalysts on power and methanol co-generation in alkaline direct methane fuel cell type. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *578*, 390. [Crossref]

- Fang, X.; Wang, L.; Shen, P. K.; Cui, G.; Bianchini, C.; An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. *Journal of Power Sources* 2010, *195*, 1375. [Crossref]
- Fontes, E. H.; Piasentin, R. M.; Ayoub, J. M. S.; Silva, J. C. M.; Assumpção, M. H. M. T.; Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; Souza, R. F. B.; Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 2015, *4*, 3. [Crossref]