

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 235**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2009 E 09796469 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2364381**

54 Título: **Procedimientos y aparato de producción electroquímica de monóxido de carbono, y usos del mismo**

30 Prioridad:

06.11.2008 US 111754 P

01.06.2009 US 182766 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.07.2013

73 Titular/es:

**YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT CO.,
LTD. (100.0%)
The Weizmann Institute of Science, P.O. Box 95
76100 Rehovot, IL**

72 Inventor/es:

**LUBOMIRSKY, IGOR y
KAPLAN, VALERY**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 415 235 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimientos y aparato de producción electroquímica de monóxido de carbono, y usos del mismo

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un proceso electrolítico, procedimientos y aparato para la preparación de monóxido de carbono y en particular a la electrólisis de carbonatos fundidos para dar monóxido de carbono que puede usarse para el almacenamiento químico de energía eléctrica y adicionalmente como materia prima química para otros productos orgánicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las principales fuentes de energía renovable, eólica y solar, dependen del clima y del tiempo. Además, las áreas geográficas más aptas para extraer estos recursos son remotas. Por tanto, el almacenamiento/transporte de energía química se considera la forma más probable de extraer la energía renovable.

15 Fuentes de energía química alternativas pueden incluir hidrocarburos y alifáticos oxigenados sintetizados a partir de CO e H₂ mediante, por ejemplo, el proceso de Fischer-Tropsch. Más recientemente, el proceso de Fischer-Tropsch se ha considerado un procedimiento viable para preparar hidrocarburos incluso más pesados tales como combustibles diesel, y más preferentemente moléculas cerosas para la conversión en lubricantes eficientes limpios. La energía y materiales de partida para éstos se derivan actualmente de la combustión del carbón, con la liberación concomitante de CO₂ como subproducto. Sin embargo, tal proceso aumenta el CO₂ en la atmósfera y puede conducir a un clima global grave. Alternativamente, el propio CO₂ puede usarse como fuente de carbono para la producción de materiales similares a petróleo. Esto puede entonces conducir a la posibilidad de regular la concentración de CO₂ atmosférico.

20 Como el CO₂ es uno de los compuestos de carbono más termodinámicamente estables, se requiere una fuente de energía reductora altamente energética o externa para convertirlo en otros compuestos de carbono. Es muy conocido que los carbonatos

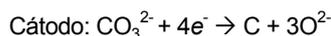


pueden reducirse electroquímicamente según lo siguiente:

25 Cátodo (1) $\text{CO}_3^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{CO} + 2\text{O}^{2-}$



Sin embargo, varios productos secundarios pueden dar carbono elemental sobre el cátodo o CO₂ sobre el ánodo:



o sobre el ánodo:

30 $\text{CO}_3^{2-} - 2e^- \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Además, el CO producido puede descomponerse:



35 El metanol es uno de los principales materiales de partida químicos, clasificándose el tercero en volumen detrás del amoníaco y el etileno. La demanda mundial de metanol como material de partida químico continúa aumentando, especialmente en vista de su función cada vez más importante (junto con el éter dimetílico) como fuente de olefinas tales como etileno y propileno y como fuente de energía alternativa, por ejemplo, como aditivo para combustible para motores o en la conversión de metanol en gasolina.

40 El metanol es no solo una forma conveniente y segura para guardar energía, sino que, junto con su éter dimetílico (DME) derivado, es un combustible excelente. El éter dimetílico se obtiene fácilmente a partir de metanol por deshidratación y es un combustible eficaz, particularmente en motores diesel debido a su alto índice de octanaje y propiedades favorables. El metanol y el éter dimetílico pueden mezclarse con gasolina o diesel y usarse como combustibles, por ejemplo, en motores de combustión interna o generadores de electricidad. Uno de los usos más eficientes del metanol es en celdas de combustible, particularmente en la celda de combustible de metanol directa (DMFC) en la que el metanol se oxida directamente con el aire a dióxido de carbono y agua a la vez que se produce la electricidad.

45 El documento GB-A-1109143 desvela la formación electroquímica de monóxido de carbono a partir de dióxido de carbono en un electrolito de carbonato fundido en una celda electrolítica equipada con un cátodo cubierto por un recubrimiento de

grafito.

Así, existe la necesidad de un procedimiento electroquímico eficiente y una celda electroquímica eficiente para la reducción de carbonato en monóxido de carbono (CO), que adicionalmente puede dar fuentes de energía química tales como, por ejemplo, metanol. Además, la producción de CO puede usarse para el transporte de energía.

5 **RESUMEN DE LA INVENCION**

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de producción electroquímica de monóxido de carbono que comprende: calentar sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo para formar carbonatos fundidos; electrólisis de dicho carbonato fundido usando al menos dos electrodos en el que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos, en el que un gas que comprende dióxido de carbono es opcionalmente inyectado a dicho carbonato fundido, dando así monóxido de carbono.

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de metanol o hidrocarburos que comprende: (a) calentar sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo para formar carbonatos fundidos; electrólisis de dicho carbonato fundido usando al menos dos electrodos en el que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos, en el que un gas que comprende dióxido de carbono es opcionalmente inyectado a dicho carbonato fundido, dando así monóxido de carbono; (b) hidrogenación de dicho monóxido de carbono para dar metanol o hidrocarburos.

En una realización, la presente invención proporciona una celda electroquímica para la fabricación de CO que comprende:

- a. una fuente de alimentación;
- 20 b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de carbonato de metal alcalino y carbonatos de metal alcalinotérreo;
- c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;
- d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;
- 25 e. un sistema de calentamiento;
- f. un primer conducto que transporta CO de dicha celda electroquímica a un acumulador de gas;

en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; en la que dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados; y en la que aplicando voltaje se forma CO y se transporta mediante dicho primer conducto a un acumulador de gas.

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de monóxido de carbono, comprendiendo dicho procedimiento la electrólisis de carbonato fundido usando una celda electroquímica de la presente invención.

En una realización, la presente invención proporciona un aparato para la fabricación de metanol o hidratos de carbono que comprende:

- (i) una celda electroquímica que comprende:
 - a. una fuente de alimentación;
 - b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y de carbonato de metal alcalinotérreo;
 - 40 c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;
 - d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;
 - e. un sistema de calentamiento;

en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; y dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en

compartimentos separados;

(ii) una segunda cámara de reacción una entrada para la introducción de H₂ en dicha segunda cámara de reacción;

(iii) un primer conducto que transporta CO de dicha celda electroquímica a dicha segunda cámara;

5 (iv) un segundo conducto que transporta metanol o hidrocarburos de dicha segunda cámara de reacción a una salida;

en el que aplicando voltaje se forma CO y se transporta mediante dicho primer conducto a dicha segunda cámara de reacción; y en el que dicho CO e H₂ reaccionan en dicha segunda cámara de reacción para dar dicho metanol o hidrocarburos.

10 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de metanol o hidrocarburos, comprendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno usando el aparato de la presente invención.

En una realización, la presente invención proporciona un aparato para la fabricación de metanol o hidrocarburos que comprende:

15 (i) una primera celda electroquímica que comprende:

a. una fuente de alimentación;

b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sal de carbonato de metal alcalino y de carbonato de metal alcalinotérreo;

c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;

20 d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;

e. un sistema de calentamiento;

25 en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; y dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados; en la que aplicando voltaje se forma CO;

(ii) una segunda celda electroquímica que comprende:

a. fuente de alimentación;

b. una tercera cámara de reacción;

30 c. al menos dos electrodos; en la que aplicando voltaje se forma H₂;

(iii) una segunda cámara de reacción;

(iv) un primer conducto que transporta CO de dicha primera celda electroquímica a dicha segunda cámara;

(v) un tercer conducto que transporta H₂ de dicha segunda celda electroquímica a dicha segunda cámara de reacción;

35 (vi) un segundo conducto que transporta metanol o hidrocarburos de dicha segunda cámara de reacción a una salida;

en el que dicho CO es transportado mediante dicho primer conducto a dicha segunda cámara de reacción; dicho H₂ es transportado mediante dicho tercer conducto a dicha segunda cámara de reacción; y dicho CO e H₂ reaccionan en dicha segunda cámara de reacción para dar metanol o hidrocarburos.

40 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La materia considerada como invención se muestra particularmente y se reivindica inequívocamente en la porción final de la memoria descriptiva. La invención, sin embargo, tanto en cuanto a la organización como al procedimiento de operación, junto con objetivos, características y ventajas de la misma, puede entenderse mejor por referencia a la siguiente

descripción detallada cuando se lee con los dibujos adjuntos en los que:

La **Fig. 1** representa **(a)** Dependencias de potencial de corriente cuasi-estática para cátodo de Ti en Li_2CO_3 fundido. **(b)** Dependencia del potencial de corriente cuasi-estática para ánodo de grafito comprimido en Li_2CO_3 fundido. Dependencia de potencial de corriente lineal indica que la corriente está limitada por la resistencia óhmica.

- 5 La **Fig. 2** representa **(a)** Cromatograma de los gases en el compartimento catódico durante la electrólisis a 900 °C; la presencia de una pequeña fracción de oxígeno y nitrógeno es debida al pequeño residuo de aire en el compartimento; **(b)** Cromatograma de los gases del compartimento anódico tres minutos después de empezar la electrólisis a 900 °C. Después de un rato, la concentración de oxígeno se aproxima al 100 %. Nota: no se detectó CO_2 en ningún compartimento.
- 10 Se apreciará que para simplicidad y claridad de ilustración, los elementos mostrados en las figuras no se han dibujado necesariamente a escala. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los elementos pueden exagerarse con respecto a otros elementos para claridad. Además, si se considera apropiado, los números de referencia pueden repetirse entre las figuras para indicar elementos correspondientes o análogos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

- 15 En la siguiente descripción detallada se exponen numerosos detalles específicos con el fin de proporcionar un entendimiento profundo de la invención. Sin embargo, se entenderá por aquellos expertos en la técnica que la presente invención puede ponerse en práctica sin estos detalles específicos. En otros casos, métodos, procedimientos y componentes muy conocidos no se han descrito en detalle de manera que no se oscurezca la presente invención.

- 20 La presente invención proporciona, en algunas realizaciones, procedimientos, celdas electroquímicas y aparato para la preparación de monóxido de carbono. En una realización, el monóxido de carbono, preparado según los procedimientos de la presente invención, encontrará aplicación como fuente de energía alternativa. En una realización, el monóxido de carbono, preparado según los procedimientos de la presente invención, encontrará aplicación como transporte de energía. En una realización, el monóxido de carbono, preparado según los procedimientos de la presente invención, encontrará aplicación como almacenamiento químico de energía eléctrica. En otra realización, el monóxido de carbono puede usarse como materia prima química para otros productos orgánicos tales como plásticos, polímeros, hidrocarburos, carbonilación de hidrocarburos y combustible. En otra realización, el monóxido de carbono encontrará aplicación como materia prima química para la preparación de metanol. En otra realización, el monóxido de carbono encontrará aplicación como materia prima química para la preparación de hidrocarburos o hidrocarburos oxigenados.

- 30 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de producción electroquímica de monóxido de carbono que comprende; calentar sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo para formar carbonatos fundidos; electrólisis de dicho carbonato fundido usando al menos dos electrodos en el que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos, en el que un gas que comprende dióxido de carbono es opcionalmente inyectado a dicho carbonato fundido, dando así monóxido de carbono.

- 35 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de producción electroquímica de monóxido de carbono que comprende; calentar sal de carbonato de metal alcalino para formar carbonato fundido; electrólisis de dicho carbonato fundido usando al menos dos electrodos en el que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, en el que un gas que comprende dióxido de carbono es opcionalmente inyectado a dicho carbonato fundido, dando así monóxido de carbono.

- 40 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de producción electroquímica de monóxido de carbono que comprende; calentar una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo para formar carbonatos fundidos; electrólisis de dicho carbonato fundido usando al menos dos electrodos en el que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende un electrodo de titanio recubierto de carbono; en el que un gas que comprende dióxido de carbono es opcionalmente inyectado a dicho carbonato fundido, dando así monóxido de carbono. En una realización, la presente invención proporciona una celda electroquímica para la fabricación de CO que comprende:

- 45
- a. una fuente de alimentación;
 - b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de carbonato de metal alcalino y carbonatos de metal alcalinotérreo;
 - 50 c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO_2 ;
 - d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;

e. un sistema de calentamiento;

f. un primer conducto que transporta CO de dicha celda electroquímica a un acumulador de gas;

5 en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; en la que dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados; y en la que aplicando voltaje se forma CO y se transporta mediante dicho primer conducto a un acumulador de gas.

En una realización, la presente invención proporciona una celda electroquímica para la fabricación de CO que comprende:

a. una fuente de alimentación;

10 b. una primera cámara de reacción que comprende una mezcla de carbonato de metal alcalino y carbonatos de metal alcalinotérreo;

c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;

d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende titanio recubierto de carbono;

e. un sistema de calentamiento;

15 f. un primer conducto que transporta CO de dicha celda electroquímica a un acumulador de gas;

en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; en la que dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados; y en la que aplicando voltaje se forma CO y se transporta mediante dicho primer conducto a un acumulador de gas.

20 En una realización, la presente invención proporciona una celda electroquímica para la fabricación de CO que comprende:

a. una fuente de alimentación;

b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino;

c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;

25 d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito;

e. un sistema de calentamiento;

f. un primer conducto que transporta CO de dicha celda electroquímica a un acumulador de gas;

30 en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato de metal alcalino para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; en la que dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados; y en la que aplicando voltaje se forma CO y se transporta mediante dicho primer conducto a un acumulador de gas.

35 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para fabricar electroquímicamente monóxido de carbono que comprende electrólisis de carbonato fundido por una celda electroquímica, en el que dicha celda electroquímica comprende:

a. una fuente de alimentación;

b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de carbonato de metal alcalino y carbonatos de metal alcalinotérreo;

c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;

40 d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;

e. un sistema de calentamiento;

f. un primer conducto que transporta CO de dicha celda electroquímica a un acumulador de gas;

en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; en la que dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados; y en la que aplicando voltaje se forma CO y se transporta mediante dicho primer conducto a un acumulador de gas.

- 5 En una realización, los procedimientos y celdas electroquímicas y aparato de la presente invención para la preparación de monóxido de carbono comprenden y/o hacen uso de carbonato fundido como electrolito. En otra realización, el carbonato fundido se forma mediante calentamiento de una sal de carbonato de la presente invención.

Una sal de carbonato de la presente invención se refiere a una sal de carbonato de metal alcalino o a una mezcla de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo.

- 10 Un carbonato fundido de la presente invención se refiere a sal de carbonato de metal alcalino fundido o a una mezcla de sal de carbonato de metal alcalino y de carbonato de metal alcalinotérreo.

- En una realización, la sal de carbonato de metal alcalino de la presente invención comprende carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato de potasio o cualquier combinación de los mismos. En otra realización, la sal de carbonato de metal alcalino es carbonato de litio (Li_2CO_3). En otra realización, la sal de carbonato de metal alcalino es carbonato sódico (Na_2CO_3). En otra realización, la sal de carbonato de metal alcalino es carbonato de potasio (K_2CO_3). En otra realización, la sal de carbonato de metal alcalino comprende al menos el 50 % de carbonato de litio (Li_2CO_3).
- 15

- En una realización, la sal de carbonato de metal alcalinotérreo de la presente invención comprende carbonato de bario, carbonato de estroncio, carbonato cálcico o cualquier combinación de los mismos. En otra realización, la sal de carbonato de metal alcalinotérreo es carbonato de bario. En otra realización, la sal de carbonato de metal alcalinotérreo es carbonato de estroncio. En otra realización, la sal de carbonato de metal alcalinotérreo es carbonato cálcico.
- 20

- En otra realización, la mezcla de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo está en una relación de entre relación molar 1:1 con respecto a relación molar 0,95:0,05, respectivamente. En otra realización, la mezcla de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo está en una relación de entre relación molar 1:1. En otra realización, la mezcla de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo está en una relación de entre relación molar 0,6:0,4; en otra realización, la mezcla de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo está en una relación de entre relación molar 0,7:0,3; en otra realización, la mezcla de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo está en una relación de entre relación molar 0,8:0,2; en otra realización, la mezcla de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo está en una relación de entre relación molar 0,9:0,1.
- 25

- En una realización, los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato de la presente invención comprenden y/o hacen uso de carbonatos fundidos para la preparación de monóxido de carbono. En otra realización, el carbonato fundido se forma mediante calentamiento de la sal de carbonato de la presente invención a su punto de fusión. En otra realización, un Li_2CO_3 fundido se forma mediante calentamiento de Li_2CO_3 a una temperatura superior a 723 °C.
- 30

- En una realización, los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato de la presente invención comprenden y/o hacen uso de carbonatos fundidos como electrolito para la preparación de monóxido de carbono. En otra realización, el electrolito de la presente invención es Li_2CO_3 . En otra realización, el electrolito de la presente invención comprende al menos el 50 % de Li_2CO_3 . En otra realización, el ión litio es estable y no se reduce a altas temperaturas de entre 780-900 °C. En otra realización, los iones litio no estabilizan la formación de peróxidos e iones peroxicarbonato. En otra realización se encontró que la pérdida de peso después del calentamiento durante 2 h a 900 °C era del 1,2 % (peso/peso) y el peso no aumentó después de calentar durante 24 h a 900 °C según el Ejemplo 2.
- 35

- Durante el proceso de electrólisis del carbonato fundido de la presente invención para dar monóxido de carbono, la concentración de los iones carbonato disminuye. En otra realización, durante el proceso de electrólisis del carbonato fundido de la presente invención para dar monóxido de carbono, el carbonato metálico se oxida y se forma óxido metálico. En otra realización, un óxido metálico en presencia de dióxido de carbono forma un carbonato metálico. En otra realización, durante el proceso de electrólisis de carbonato de litio fundido para dar monóxido de carbono se forma óxido de litio (Li_2O). En otra realización, el óxido de litio (Li_2O) en presencia de dióxido de carbono forma carbonato de litio (Li_2CO_3). En una realización, un gas que comprende dióxido de carbono se añade a la celda electroquímica con el fin de mantener constante la concentración de iones carbonato. En otra realización, el óxido metálico reacciona con el dióxido de carbono para dar carbonato metálico.
- 40
- 45

- Durante el proceso de electrólisis del carbonato fundido para dar monóxido de carbono, en el que el carbonato fundido es una mezcla de sal de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo, se forma capa de óxido metálico sobre la superficie del carbonato fundido.
- 50

En otra realización se forman cristales de óxido metálico sobre la superficie del carbonato fundido. En otra realización, los cristales o capa de óxido metálico en presencia de CO_2 atmosférico dan espontáneamente carbonato metálico, en la que dicho carbonato metálico se vuelve a usar en el proceso de electrólisis, celda electroquímica o aparato de la presente

invención.

5 Durante el proceso de electrólisis del carbonato fundido, en el que el carbonato fundido es una mezcla de sal de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo, se forman capa o cristales de óxido metálico sobre la superficie del carbonato fundido. En una realización, la capa o cristales de óxido metálico sobre la superficie del carbonato fundido se elimina y se recircula junto con el CO₂ para dar un carbonato metálico. En otra realización, el carbonato metálico recirculado puede usarse de nuevo en el proceso de electrólisis, celdas electroquímicas y/o aparato de la presente invención.

10 En una realización, un óxido metálico en presencia de dióxido de carbono da un carbonato metálico. En una realización, el gas que comprende CO₂ que reacciona con el óxido metálico de la presente invención es CO₂ puro o concentrado. En otra realización, el CO₂ que reacciona con el óxido metálico es CO₂ atmosférico. En otra realización se inyecta continuamente CO₂ a la celda electroquímica durante la electrólisis. En otra realización, el CO₂ difunde del aire a la celda electroquímica.

15 En otra realización, el gas que comprende dióxido de carbono comprende entre 0,01-100 % de dióxido de carbono en peso de gas. En otra realización, el gas que comprende dióxido de carbono comprende entre 0,03-98 % de dióxido de carbono en peso de gas. En otra realización, el gas que comprende dióxido de carbono comprende entre 50-100 % de dióxido de carbono en peso de gas. En otra realización, el gas que comprende dióxido de carbono comprende entre 80-100 % de dióxido de carbono en peso de gas. En otra realización, el gas que comprende dióxido de carbono comprende entre 0,1-5 % de dióxido de carbono en peso de gas. En otra realización, el gas que comprende dióxido de carbono comprende entre 0,01-5 % de dióxido de carbono en peso de gas.

20 En una realización, los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato de la presente invención para la preparación de monóxido de carbono comprenden y/o hacen uso de al menos dos electrodos. En una realización, un primer electrodo es un cátodo. En otra realización, el cátodo o primer electrodo comprende un metal de válvula. En otra realización, el cátodo o primer electrodo comprende titanio. En otra realización, el cátodo o primer electrodo es un electrodo de titanio. En otra realización, el cátodo o primer electrodo es una aleación que comprende titanio. En otra realización, el cátodo o primer electrodo es una aleación de titanio que comprende titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos.

25 El término "metal de válvula" se refiere a un metal que, cuando se oxida, permite que pase la corriente si se usa como cátodo, pero se opone al flujo de corriente si se usa como ánodo. Ejemplos no limitantes de metales de válvula incluyen magnesio, torio, cadmio, tungsteno, estaño, hierro, plata, silicio, tantalio, titanio, aluminio, circonio y niobio. En otra realización, los metales de válvula están cubiertos de una capa protectora de óxido y, por tanto, no deben promover la descomposición del CO producido según la reacción de Boudouard $\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$. En otra realización, las capas de óxido formadas sobre la superficie de los metales de válvula frecuentemente los protegen de fusiones agresivas.

30 En otra realización, el electrodo de titanio no se corroe en Li₂CO₃ fundido ya que forma una capa protectora de Li₂TiO₃ que, por encima de 750 °C, esta capa es conductora y no contribuye significativamente a la resistencia de la celda. En otra realización, el metal litio es insoluble en titanio, que excluye la aleación durante la electrólisis.

35 En una realización, los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato para la preparación de monóxido de carbono de la presente invención comprenden y/o hacen uso de un electrodo de titanio. En otra realización, el electrodo de titanio de la presente invención se prepara a partir de placas de Ti de 5 mm de espesor. En otra realización, el electrodo de titanio es estable durante la exposición prolongada a carbonato fundido. En otra realización, la exposición prolongada de aproximadamente 100 h del electrodo de titanio a carbonato de litio indicó que la concentración de titanio en el electrolito era inferior al 0,02 % en moles (trazas) y no ascendió tras la posterior exposición. En otra realización, el electrodo de titanio es estable durante la exposición prolongada al electrolito, como se ejemplifica en el Ejemplo 3.

40 En una realización, los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato de la presente invención para la preparación de monóxido de carbono comprenden y/o hacen uso de al menos dos electrodos. En otra realización, un segundo electrodo es un ánodo. En otra realización, el ánodo o segundo electrodo comprende titanio, grafito o combinación de los mismos. En otra realización, el ánodo o segundo electrodo comprende carbono. En otra realización, el ánodo o segundo electrodo es un electrodo de grafito. En otra realización, el ánodo o segundo electrodo es grafito comprimido o grafito vítreo. En otra realización, el grafito puro químicamente comprimido no se corroe en el Li₂CO₃ fundido. No se detectó pérdida de peso para el electrodo de grafito después de 100 h de electrólisis (100 mA/cm² a 900 °C) y exposición al electrolito sin corriente. En otra realización, la estabilidad del electrodo de grafito se describe en el Ejemplo 3.

50 En otra realización, el ánodo o segundo electrodo es un electrodo de titanio. En otra realización, el ánodo o segundo electrodo es una aleación de titanio. En otra realización, el ánodo o segundo electrodo es una aleación de titanio que comprende titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos. En otra realización, el ánodo o segundo electrodo es un electrodo de titanio recubierto de carbono/grafito.

Los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato de la presente invención para la preparación de monóxido de carbono comprenden y/o hacen uso de un ánodo. En una realización, el ánodo es un electrodo de titanio o de aleación de

titanio recubierto de carbono/grafito. En una realización, el electrodo de titanio recubierto de grafito se prepara envejeciendo un electrodo de titanio o electrodo de aleación de titanio sumergido en carbonato fundido bajo potencial negativo superior a 3 voltios a una temperatura de entre 700-900 °C durante entre 10-60 min, recubriendo así dicho electrodo de titanio con carbono. En otra realización, un electrodo tal se usa como ánodo tras aplicar un potencial positivo.

5 En otra realización, el proceso para preparar un electrodo de titanio recubierto de carbono es como se describe en el Ejemplo 4.

En otra realización, el potencial negativo usado para la preparación del electrodo de titanio o de aleación de titanio recubierto de carbono/grafito es entre 3-5 voltios. En otra realización, el potencial negativo es entre 3-6 voltios. En otra realización, el potencial negativo es entre 3-7 voltios.

10 En otra realización, la temperatura usada para la preparación del electrodo de titanio o de aleación de titanio recubierto de carbono/grafito es entre 700-900 °C durante entre 10-60 min. En otra realización, la temperatura es entre 750-850 °C. En otra realización, la temperatura es entre 750-900 °C. En otra realización, la etapa de envejecimiento es 20 min. En otra realización, la etapa de envejecimiento es entre 10-50 min. En otra realización, la etapa de envejecimiento es entre 15-60 min. En otra realización, la etapa de envejecimiento es entre 30-60 min. En otra realización, la etapa de envejecimiento es entre 10-20 min.

En una realización, los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato de la presente invención para la preparación de monóxido de carbono comprenden y/o hacen uso de al menos dos electrodos, en los que el primer electrodo es un cátodo; el segundo electrodo es un ánodo y un tercer electrodo es opcionalmente un electrodo de referencia. En otra realización, el electrodo de referencia es un alambre de Pt.

20 Un electrodo de referencia ideal tiene un potencial electroquímico bien definido estable. Electrodo de referencia comunes incluyen calomelano: mercurio/cloruro de mercurio; plata/cloruro de plata o cobre/sulfato de cobre cumplen este criterio cuando están funcionando apropiadamente y también deben tener impedancia cero.

El fin de un electrodo de referencia en la potenciometría es proporcionar un potencial estacionario contra el que medir la media celda del electrodo de trabajo (por ejemplo, un electrodo selectivo para iones, electrodo de potencial redox o electrodo de enzima).

25

En una realización, los procedimientos de la presente invención se realizan bajo gas inerte. En otra realización, los procedimientos de la presente invención se realizan en presencia de aire atmosférico. En una realización, los procedimientos de la presente invención se realizan bajo presión atmosférica. En una realización, los procedimientos de la presente invención se realizan bajo condiciones presurizadas. En una realización, los procedimientos de la presente invención se realizan a condiciones de alta temperatura.

30

En una realización, los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato de la presente invención para la preparación de monóxido de carbono comprenden y/o hacen uso de un sistema de calentamiento, en los que la electrólisis de la sal de carbonato alcalino se realiza con calentamiento. En otra realización, el sistema de calentamiento es un horno. En otra realización, la electrólisis se realiza a una temperatura de entre 780-950 °C. En otra realización, la electrólisis se realiza a una temperatura de entre 800-900 °C. En otra realización, la electrólisis se realiza a una temperatura de entre 850-900 °C. En otra realización, la electrólisis se realiza a una temperatura de entre 850-950 °C.

35

En una realización, los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato de la presente invención para la preparación de monóxido de carbono comprenden calentar la sal de carbonato de metal alcalino y/o alcalino para formar carbonato metálico. En otra realización, el calentamiento es a una temperatura de entre 780-950 °C. En otra realización, el calentamiento es a una temperatura de entre 800-900 °C. En otra realización, el calentamiento a una temperatura de entre 850-900 °C. En otra realización, el calentamiento es a una temperatura de entre 850-950 °C.

40

En una realización, los procedimientos y celdas electroquímicas de la presente invención para la preparación de monóxido de carbono incluyen electrólisis de iones carbonato. En otra realización se aplica un potencial de entre 0,9 y 1,2 V. En otra realización se aplica un potencial de entre 1,1 ± 0,05 V. En otra realización se aplica un potencial de entre 1,1 y 1,2 V. En otra realización se aplica un potencial de entre 1,0 y 1,1 V.

45

En una realización, la electrólisis de carbonatos fundidos de la presente invención tiene una eficiencia faradaica del 100 % y una eficiencia termodinámica de entre 80-100 %. En otra realización, la eficiencia termodinámica es entre 80-90 %. En otra realización, la eficiencia termodinámica es aproximadamente 85 ± 4 %.

El término "eficiencia faradaica" se refiere a la eficiencia energética con la que una especie se electroliza a una carga dada, puede llevarse a cabo. Altas eficiencias faradaicas sugieren que el proceso requiere menor energía para completar la reacción haciendo el proceso más factible.

50

El término "eficiencia termodinámica" se refiere a la máxima eficiencia de la celda electroquímica. La eficiencia termodinámica se refiere a la relación de la cantidad de trabajo hecho por un sistema con respecto a la cantidad de calor

generado haciendo ese trabajo. Eficiencia termodinámica:

$$\varepsilon_T = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

en la que ΔH es la entalpía de la reacción y ΔG es el cambio en la energía de Gibbs de combustión del CO: ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$). En otra realización, la energía de Gibbs de combustión del CO a 900 °C es $\Delta G = 181$ kJ/mol.

5 En una realización, la presente invención proporciona una celda electroquímica que es térmicamente estable. En otra realización, la celda electroquímica comprende una primera cámara de reacción. En otra realización, el marco de la primera cámara de reacción está hecho de titanio o aleaciones de titanio. En otra realización, la aleación de titanio comprende titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos. En otra realización, la celda electroquímica y/o el marco de la primera cámara de reacción están hechos de alúmina de alta pureza, GeO, cerámicas
10 que comprenden óxido de itrio, óxido de berilio, aleaciones de litio y berilio o aleaciones de litio e itrio.

En una realización, la presente invención proporciona procedimientos, celdas electroquímicas y aparato para la preparación de monóxido de carbono. En otra realización, el monóxido de carbono se recoge del compartimento catódico en un acumulador de gas. En otra realización, el acumulador de gas es un depósito, recipiente, matraz, material poroso o acumulador de gas.

15 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de metanol o hidrocarburos que comprende: (a) calentar sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo para formar carbonatos fundidos; electrólisis de dicho carbonato fundido usando al menos dos electrodos en el que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos, en el que un gas que comprende dióxido de carbono es opcionalmente inyectado a dicho carbonato fundido,
20 dando así monóxido de carbono.

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de metanol o hidrocarburos que comprende: (a) calentar sal de carbonato alcalino para formar carbonato fundido; electrólisis de dicho carbonato fundido usando al menos dos electrodos en el que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, en el que un gas que comprende dióxido de carbono es opcionalmente inyectado a dicho carbonato fundido, dando así monóxido de carbono; (b) hidrogenación de dicho monóxido de carbono para dar metanol o hidrocarburos.
25

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de metanol o hidrocarburos que comprende: (a) calentar una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo para formar carbonatos fundidos; electrólisis de dicho carbonato fundido usando al menos dos electrodos en el que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende titanio recubierto de grafito/carbono, en el que un gas que comprende dióxido de carbono es opcionalmente inyectado a dicho carbonato fundido, dando así monóxido de carbono; (b) hidrogenación de dicho monóxido de carbono para dar metanol o hidrocarburos.
30

En una realización, la presente invención proporciona un aparato para la fabricación de metanol o hidratos de carbono que comprende:

- 35 (i) una celda electroquímica que comprende:
- a. una fuente de alimentación;
 - b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y de carbonato de metal alcalinotérreo;
 - c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;
 - 40 d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;
 - e. un sistema de calentamiento;

en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; y dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados;
45

(ii) una segunda cámara de reacción una entrada para la introducción de H₂ en dicha segunda cámara de reacción;

(iii) un primer conducto que transporta CO de dicha celda electroquímica a dicha segunda cámara;

(iv) un segundo conducto que transporta metanol o hidrocarburos de dicha segunda cámara de reacción a una salida;

5 en el que aplicando voltaje se forma CO y se transporta mediante dicho primer conducto a dicha segunda cámara de reacción; y en el que dicho CO e H₂ reaccionan en dicha segunda cámara de reacción para dar dicho metanol o hidrocarburos.

En una realización, la presente invención proporciona un aparato para la fabricación de metanol o hidrocarburo que comprende:

(i) una primera celda electroquímica que comprende:

a. una fuente de alimentación;

10 b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sal de carbonato de metal alcalino y de carbonato de metal alcalinotérreo;

c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;

d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;

15 e. un sistema de calentamiento;

en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; y dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados; en la que aplicando voltaje se forma CO;

20 (ii) una segunda celda electroquímica que comprende;

a. fuente de alimentación;

b. una tercera cámara de reacción;

c. al menos dos electrodos;

en la que aplicando voltaje se forma H₂;

25 (iii) una segunda cámara de reacción;

(iv) un primer conducto que transporta CO de dicha primera celda electroquímica a dicha segunda cámara;

(v) un tercer conducto que transporta H₂ de dicha segunda celda electroquímica a dicha segunda cámara de reacción;

30 (vi) un segundo conducto que transporta metanol o hidrocarburos de dicha segunda cámara de reacción a una salida;

en el que dicho CO es transportado mediante dicho primer conducto a dicha segunda cámara de reacción; dicho H₂ es transportado mediante dicho tercer conducto a dicha segunda cámara de reacción; y dicho CO e H₂ reaccionan en dicha segunda cámara de reacción para dar metanol o hidrocarburos.

35 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de metanol o hidrocarburos, comprendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno usando un aparato, dicho aparato comprende:

(i) una celda electroquímica que comprende:

a. una fuente de alimentación;

40 b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y de carbonato de metal alcalinotérreo;

c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;

d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;

e. un sistema de calentamiento;

en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; y dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados;

5 (ii) una segunda cámara de reacción una entrada para la introducción de H_2 en dicha segunda cámara de reacción;

(iii) un primer conducto que transporta CO de dicha celda electroquímica a dicha segunda cámara;

(iv) un segundo conducto que transporta metanol o hidrocarburos de dicha segunda cámara de reacción a una salida;

10 en la que aplicando voltaje se forma CO y se transporta mediante dicho primer conducto a dicha segunda cámara de reacción; y en la que dicho CO e H_2 reaccionan en dicha segunda cámara de reacción para dar dicho metanol o hidrocarburos.

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de metanol o hidrocarburos, comprendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno usando un aparato, dicho aparato comprende:

15 (i) una primera celda electroquímica que comprende:

a. una fuente de alimentación;

b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sal de carbonato de metal alcalino y de carbonato de metal alcalinotérreo;

c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO_2 ;

20 d. al menos dos electrodos, en la que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;

e. un sistema de calentamiento;

25 en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; y dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados; en la que aplicando voltaje se forma CO;

(ii) una segunda celda electroquímica que comprende;

a. fuente de alimentación;

b. una tercera cámara de reacción;

30 c. al menos dos electrodos;

en la que aplicando voltaje se forma H_2 ;

(iii) una segunda cámara de reacción;

(iv) un primer conducto que transporta CO de dicha primera celda electroquímica a dicha segunda cámara;

35 (v) un tercer conducto que transporta H_2 de dicha segunda celda electroquímica a dicha segunda cámara de reacción;

(vi) un segundo conducto que transporta metanol o hidrocarburos de dicha segunda cámara de reacción a una salida;

40 en el que dicho CO es transportado mediante dicho primer conducto a dicha segunda cámara de reacción; dicho H_2 es transportado mediante dicho tercer conducto a dicha segunda cámara de reacción; y dicho CO e H_2 reaccionan en dicha segunda cámara de reacción para dar metanol o hidrocarburos.

En una realización, la presente invención proporciona procedimientos, celdas electroquímicas y aparato para la preparación de metanol o hidrocarburos en el que una primera cámara de reacción comprende sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sal de sal de carbonato de metal alcalino y de carbonato de metal alcalinotérreo. En otra

realización, la primera cámara de reacción comprende sal de carbonato de metal alcalino. En otra realización, la primera cámara de reacción comprende una mezcla de sal de carbonato de metal alcalino y sal de carbonato de metal alcalinotérreo.

5 En una realización, la presente invención proporciona procedimientos, celdas electroquímicas y aparato para la preparación de metanol o hidrocarburos que comprende al menos dos electrodos, en el que un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos. En otra realización, el segundo electrodo es un electrodo de grafito. En otra realización, el segundo electrodo es un electrodo de titanio. En otra realización, el segundo electrodo es un electrodo de titanio recubierto de grafito/carbono.

10 En una realización, la presente invención proporciona procedimientos, celdas electroquímicas y aparato para la preparación de metanol o hidrocarburos en el que el monóxido de carbono se forma en el compartimento catódico de la primera cámara de reacción y es transportado a una segunda cámara de reacción en la que la hidrogenación del monóxido de carbono se realiza para dar metanol y/o hidrocarburos.

15 En otra realización, la hidrogenación del monóxido de carbono se realiza en presencia de un catalizador. En otra realización, la hidrogenación del monóxido de carbono se realiza bajo condiciones presurizadas. En otra realización, la hidrogenación se realiza bajo condiciones de alta temperatura.

20 En una realización, la presente invención proporciona procedimientos, celdas electroquímicas y aparato para la preparación de metanol o hidrocarburos en el que se hacen reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno. En otra realización, el hidrógeno está siendo bombeado a la segunda cámara de reacción. En otra realización, el hidrógeno se produce por electrólisis del agua. En otra realización, el hidrógeno está siendo producido por electrólisis del agua en una segunda celda de electrólisis y está siendo transportado a la segunda cámara de reacción del aparato de la presente invención.

En una realización, los hidrocarburos se preparan mediante hidrogenación de monóxido de carbono según el proceso de Fischer-Tropsch. En otra realización, el metanol se prepara mediante hidrogenación de monóxido de carbono en presencia de catalizador heterogéneo. En otra realización, el catalizador heterogéneo es catalizador de cobre/cinc.

25 Tanto el metanol (además de éter dimetílico) como los líquidos de Fischer-Tropsch pueden producirse mediante la conversión catalítica de una materia prima gaseosa que comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido. Una mezcla gaseosa tal se denomina comúnmente gas de síntesis o "sintegas".

30 En una realización, la energía necesaria para las celdas electroquímicas y el aparato de la presente invención tal como para la electrólisis, calentamiento, enfriamiento, bombeo, bombas presurizadas, sistemas de filtración de gas o cualquier combinación de los mismos se proporciona por fuentes de energía renovables tales como solar, eólica, onda térmica, geotérmica o cualquier combinación de las mismas, o por fuentes de energía convencionales tales como carbón, petróleo, gas, centrales eléctricas o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato de la presente invención pueden realizarse y/o usarse durante un transcurso de semanas, o en algunas realizaciones meses o en algunas realizaciones años.

35 En una realización, las celdas electroquímicas y/o aparato de la invención pueden comprender múltiples entradas para la introducción de dióxido de carbono, hidrógeno y/o aire. En algunas realizaciones, las celdas electroquímicas y/o aparato comprenderán una serie de canales para el transporte de monóxido de carbono, hidrógeno y otros materiales respectivos a la cámara de reacción o al acumulador de gas. En algunas realizaciones, tales canales estarán contruidos de tal forma que se promueva el contacto entre los materiales introducidos, en caso de que esto sea una aplicación deseada. En algunas realizaciones, las celdas electroquímicas y/o aparato comprenderán bombas micro- o nano-fluídicas para facilitar el transporte y/o poner en contacto los materiales para la introducción en la cámara de reacción.

40 En otra realización, las celdas electroquímicas y/o aparato de la presente invención pueden comprender un agitador en la cámara de reacción, por ejemplo, en la segunda cámara de reacción. En otra realización, las celdas electroquímicas y/o aparato pueden ser aptos para un aparato que mezcla mecánicamente los materiales, por ejemplo, mediante sonicación, en una realización, o mediante aplicación de campos magnéticos en múltiples orientaciones, que en algunas realizaciones produce el movimiento y posterior mezcla de las partículas magnéticas. Se entenderá por el experto que las celdas electroquímicas y/o aparato de la presente invención están diseñados, en algunas realizaciones, modularmente para acomodar una variedad de maquinaria o instrumentos de mezcla y deben considerarse como parte de la presente invención.

50 En una realización, las celdas electroquímicas y aparato de la presente invención comprenden una tobera. En otra realización, un gas que comprende dióxido de carbono se inyecta al carbonato fundido mediante la tobera. En otra realización, la tobera para el gas que comprende dióxido de carbono está posicionada verticalmente con respecto a la cámara de reacción. En otra realización, la tobera para dicho gas que comprende dióxido de carbono está posicionada a

un ángulo de entre 0,1-45 grados de la línea vertical de dicha cámara de reacción. En otra realización, la tobera para dicho gas que comprende dióxido de carbono está posicionada a un ángulo de entre 45-90 grados de la línea vertical de dicha cámara de reacción. En otra realización, la tobera para dicho gas que comprende dióxido de carbono está posicionada a un ángulo de entre 45-90 grados de la línea vertical de dicha cámara de reacción.

5 En otra realización, la tobera para el gas que comprende dióxido de carbono tiene un diámetro de trabajo de la boquilla de entre 5-50 mm. En otra realización, la tobera para el gas que comprende dióxido de carbono tiene un diámetro de trabajo de la boquilla de entre 5-15 mm. En otra realización, la tobera para el gas que comprende dióxido de carbono tiene un diámetro de trabajo de la boquilla de entre 10-35 mm. En otra realización, la tobera para el gas que comprende dióxido de carbono tiene un diámetro de trabajo de la boquilla de entre 30-45 mm.

10 En otra realización, la boquilla de la tobera está posicionada a una distancia de entre 15-40 veces superior al diámetro de trabajo de la tobera desde el fondo de la cámara de reacción. En otra realización, la boquilla de la tobera está posicionada a una distancia de entre 10-40 veces superior al diámetro de trabajo de la tobera desde el fondo de la cámara de reacción. En otra realización, la boquilla de la tobera está posicionada a una distancia de entre 10-30 veces superior al diámetro de trabajo de la tobera desde el fondo de la cámara de reacción.

15 El término "tobera" se refiere a un canal, un tubo, una tubería u otro orificio por el cual el gas se insufla en un horno, en el que el gas se inyecta bajo presión de fuelles o una soplante u otros dispositivos.

El término "el fondo de la cámara de reacción" se refiere al punto más bajo o la superficie más baja de la cámara de reacción.

20 En una realización, la tobera está fabricada de titanio. En otra realización, la tobera está fabricada de una aleación que comprende titanio. En otra realización, la aleación comprende titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos.

25 En una realización, el monóxido de carbono es transportado directamente a la segunda cámara de reacción, de forma que no se pone en contacto con CO₂, aire o agua, antes de entrar dentro de la cámara. En una realización, tal transporte es mediante la presencia de múltiples cámaras separadas o canales dentro del aparato, transportando materiales individuales a la cámara. En otra realización, las cámaras/canales están construidos de forma que permitan la mezcla de los componentes en un momento y circunstancia deseado.

En una realización, las celdas electroquímicas y el aparato de la presente invención comprenden una salida de una celda y se usa como entrada para la siguiente celda.

30 En una realización, las celdas electroquímicas y el aparato de la presente invención pueden incluir además medios adicionales para aplicar controles ambientales tales como temperatura y/o presión. En una realización, las celdas electroquímicas y/o el aparato de la invención, excluyendo la celda electroquímica que comprende el sistema de calentamiento, pueden incluir una fuente de campo magnético y mezcladora para permitir la fluidización magnéticamente controlada. En otra realización, las celdas electroquímicas y/o el aparato pueden incluir un agitador mecánico, una fuente de calentamiento, de luz, de microondas, de ultravioleta y/o ultrasónica. En una realización, el dispositivo de la invención
35 puede incluir burbujeo de gas.

40 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento y un aparato para la preparación de metanol. Los dos procesos principales para la producción de metanol usan tanto tecnología a alta presión como a baja presión. Cada proceso usa gas de síntesis presurizado - una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. En el proceso a alta presión, la reacción de los componentes se produce a presiones de aproximadamente 300 atm (30,4 MPa). En el proceso a baja presión, la reacción es catalizada con un compuesto basado en cobre altamente selectivo a presiones de solo 50-100 atm (5,07-10,13 MPa).

45 En una realización, el monóxido de carbono que se produce en la primera celda electroquímica por electrólisis de carbonato fundido se somete a una reacción de desplazamiento agua-gas para formar CO₂ e H₂, y el CO₂ reacciona entonces con el hidrógeno para producir metanol. En otra realización, el CO₂ y el H₂ reaccionan en presencia de un catalizador para dar metanol. En otra realización, el catalizador comprende cinc, cobre o sus óxidos. En otra realización, el hidrógeno se produce a partir de combustible fósil basado en sintegas o por electrólisis del agua. En otra realización, la presente invención proporciona un aparato que comprende dos celdas electroquímicas, en el que la primera celda electroquímica electroliza carbonatos fundidos para formar monóxido de carbono y la segunda celda electroquímica electroliza agua para formar hidrógeno (H₂).

50 Los procedimientos para la electrólisis del agua son conocidos. Una configuración de celda electrolítica representativa para la electrólisis del agua comprendería un ánodo (+) y cátodo (-) separados por una barrera física, por ejemplo, diafragma poroso compuesto de asbestos, separador microporoso de politetrafluoroetileno (PTFE) y similares. Un electrolito acuoso que contiene una pequeña cantidad de ácido o base iónicamente conductor llena los compartimentos

del ánodo y cátodo de la celda. Con la aplicación de un voltaje a través de los electrodos se forma hidrógeno en el cátodo y se genera oxígeno en el ánodo.

Los electrodos para la electrólisis del agua son muy conocidos en la técnica. Tales electrodos, además de los procesos para su producción, evolucionaron a partir de la tecnología desarrollada para celdas de combustible. Tales celdas se describen, por ejemplo, por Carl Berger, Handbook of Fuel Cell Technology, páginas 401-406, Prentice Hall 1968 y H. A. Liebfafsky y E. J. Cairns, Fuel Cells and Fuel Batteries, páginas 289-294, John E. Wiley and Sons, 1968.

El proceso de Fischer-Tropsch implica una variedad de reacciones químicas competitivas que conducen a una serie de productos deseables. Las reacciones más importantes son aquellas que producen la formación de alcanos. Éstas pueden describirse por ecuaciones químicas de la forma:



en la que 'n' es un número entero positivo. La más simple de estas (n=1) produce la formación de metano, que es generalmente considerado un subproducto no deseado (particularmente cuando el metano es la materia prima primaria usada para producir el gas de síntesis). Las condiciones del proceso y la composición del catalizador se eligen normalmente de manera que favorezcan reacciones de mayor orden (n>1) y así se minimice la formación de metano. La mayoría de los alcanos producidos tienden a ser de cadena lineal, aunque también se forman algunos alcanos ramificados. Además de la formación de alcanos, las reacciones competitivas producen la formación de alquenos, además de alcoholes y otros hidrocarburos oxigenados. En otra realización se han desarrollado catalizadores que favorecen algunos de estos productos.

Generalmente, el proceso de Fischer-Tropsch es operado en el intervalo de temperatura de 150-300 °C (302-572 °F). Temperaturas mayores conducen a reacciones más rápidas y a mayores velocidades de conversión, pero también tienden a favorecer la producción de metano. Como resultado, la temperatura se mantiene normalmente en la parte de baja a media del intervalo. El aumentar la presión conduce a mayores velocidades de conversión y también favorece la formación de alcanos de cadena larga, ambos de los cuales son deseables. Presiones típicas están en el intervalo de una a varias decenas de atmósferas. Químicamente, presiones incluso mayores serían favorables, pero los beneficios pueden no justificar los costes adicionales del equipo de alta presión.

Puede usarse una variedad de composiciones de gas de síntesis. Para catalizadores basados en cobalto, la relación de H₂:CO óptima es aproximadamente 1,8-2,1. Los catalizadores basados en hierro promueven la reacción de desplazamiento agua-gas y así pueden tolerar relaciones significativamente inferiores.

Debe entenderse que en el presente documento se han descrito numerosas realizaciones con respecto a los procedimientos, celdas electroquímicas y aparato por el cual puede llevarse a cabo la preparación de monóxido de carbono y adicionalmente la preparación de metanol o hidrocarburos, y que cualquier realización representa como tal parte de la presente invención, además de múltiples combinaciones de cualquier realización como se describen en el presente documento.

Los siguientes ejemplos se presentan con el fin de ilustrar más completamente las realizaciones preferidas de la invención. Sin embargo, no deben interpretarse de ninguna forma como limitantes del amplio alcance de la invención.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1:

Electrólisis de Li₂CO₃ fundido

Procedimientos y materiales:

Se preparó una celda electroquímica que incluye un cátodo de titanio, ánodo de carbono comprimido y electrolito de Li₂CO₃ fundido. Se usó un cable de Pt como pseudo-electrodo de referencia. Se midió la polarización del electrodo con respecto al potencial de circuito abierto. El potencial de circuito abierto pareció ser altamente reproducible para tanto el cátodo de Ti como el ánodo de carbono.

Resultados:

Reacciones del cátodo. Usando voltametría de barrido lineal y analizando los gases producidos se encontró que dentro del intervalo de temperatura de 800 °C - 900 °C la producción de CO era la única reacción a bajas densidades de corriente (<1,5 A/cm²). A 900 °C y condiciones cuasi-estáticas, la producción de CO fue suficiente para aplicaciones prácticas (100 mA/cm²) al desplazamiento del potencial de -215 mV con respecto al potencial de circuito abierto (-0,9 V frente a Pt) (Fig. 1a). Sin embargo, a 850 °C, la densidad de corriente de 100 mA/cm² requirió desplazamiento del potencial de -320 mV con respecto al potencial de circuito abierto (-1,1 V frente a Pt) (Fig. 1a).

La deposición de carbono elemental sobre el electrodo de Ti requiere desplazamiento del potencial de > -3 V a 900 °C, a 850 °C este valor disminuye a ≈ -2 V y a $< -1,5$ V a 800 °C. Así, la ventana de potencial, dentro de la cual el CO es el único producto de reacción del cátodo, es suficientemente grande para la operación continua de la celda, pero disminuye rápidamente con temperatura decreciente. No se observó la reducción de ión Li mientras que el cátodo no se contaminara por carbono.

Reacciones del ánodo. Se encontró que el único producto de la reacción del ánodo es oxígeno sin trazas de CO_2 a cualquiera de las condiciones dentro del intervalo de temperatura de 800 - 900 °C (Fig. 2b). Sin embargo, la dependencia del potencial de corriente del ánodo de grafito indicó que la corriente estaba limitada por las pérdidas óhmicas (Fig. 1b) y la densidad de corriente de 100 mA/cm² podría lograrse si el potencial se desplazara 50 mV del voltaje del circuito abierto. Como la resistencia óhmica observada no dependió de la temperatura, es poco probable que se relacionara con la resistencia del electrolito.

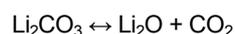
Eficiencia termodinámica:

La energía de Gibbs de combustión del CO ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$) a 900 °C es $\Delta G = 181$ kJ/moles, que se corresponde con un potencial de descomposición de $0,94$ V. La densidad de corriente de 100 mA/cm² sobre tanto el ánodo como el cátodo requirió la aplicación de $1,1 \pm 0,05$ V. La incertidumbre de ± 50 mV surge de la dificultad para restar la caída de voltaje de los cables de nicrom (2 mm de diámetro) que conducen a los electrodos. El voltaje de operación de $1,1 \pm 0,05$ V se corresponde con la eficiencia termodinámica del 85 ± 4 %. Eficiencia termodinámica relativamente alta combinada con alta densidad de corriente implica que un sistema electroquímico práctico puede ser muy compacto. Además, puede esperarse que la eficiencia pueda aumentarse adicionalmente si el sistema opera a menor densidad de corriente y se minimizan las pérdidas óhmicas en los electrodos.

EJEMPLO 2:

Estabilidad de Li_2CO_3 como electrolito

El Li_2CO_3 ($99,5$ %) se calentó primero hasta 450 °C durante 2 h para causar la pérdida completa de agua. Entonces se enfrió para determinar el peso. El crisol se calentó a 900 °C durante dos horas. Después de enfriarse el crisol a temperatura ambiente, la pérdida de peso se determinó de nuevo. Entonces, el crisol se calentó a 900 °C durante 24 horas. Se encontró que la pérdida de peso después del calentamiento durante 2 h a 900 °C era del $1,2$ % (peso/peso) y no aumentó después de calentar durante 24 h a 900 °C. Este resultado indica que se alcanzó el equilibrio entre el fundido y el aire. La pérdida de peso del $1,2$ % (peso/peso) se corresponde con la concentración de equilibrio de $\text{Li}_2\text{O} \approx 0,02$ % en moles. Así, en aire a 900 °C, la reacción



es fuertemente desplazada hacia Li_2CO_3 . Funde a ≈ 735 °C y es suficientemente conductora por encima de 800 °C.

EJEMPLO 3:

Estabilidad de los electrodos de titanio y de grafito

Se realizó la electrólisis de Li_2CO_3 a 900 °C, durante 100 horas a potencial constante con la densidad de corriente de 100 mA/cm² y 250 mA/cm². No se observaron cambios perceptibles en la densidad de corriente y la producción de gas. Después de la electrólisis, los electrodos se analizaron por XRD, que reveló la formación de una capa protectora de Li_2TiO_3 sobre el cátodo de Ti y no se detectaron cambios sobre el ánodo de C. La eficiencia faradaica determinada por mediciones directas de la tasa de producción de gas fue del 100 %.

Los presentes inventores también han determinado que después de la exposición prolongada (100 h) del sistema construido de Ti al electrolito, la concentración de Ti en el electrolito es inferior al $0,02$ % en moles (trazas) y no asciende tras la posterior exposición. Esto indica que esto es un límite de solubilidad del Ti en el fundido de Li_2CO_3 .

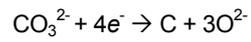
Los presentes inventores han encontrado que el grafito comprimido químicamente puro no se corroe en el Li_2CO_3 fundido, aunque sirve de ánodo. No se detectó pérdida de peso para el electrodo de grafito después de 100 h de electrólisis (100 mA/cm² a 900 °C) y exposición al electrolito sin corriente.

EJEMPLO 4

Proceso de preparación de cubierta de carbono sobre electrodo de titanio

Se envejeció preliminarmente electrodo de titanio bajo potencial negativo (3 - 5 voltios) a 900 °C sumergido en el fundido de carbonato. La duración del envejecimiento fue igual a 20 min. Durante el envejecimiento, el electrodo de titanio se recubrió con carbono conforme a la reacción:

ES 2 415 235 T3



La deposición de carbono elemental sobre el electrodo de Ti requiere el desplazamiento del potencial negativo de $> -3 \text{ V}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 5 Después de envejecerse bajo potencial negativo, el electrodo de titanio empieza a trabajar bajo potencial positivo como ánodo. Las ayudas de la cubierta de carbono del electrodo funcionan más correctamente y fidedignamente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción electroquímica de al menos uno de monóxido de carbono, metanol e hidrocarburos que comprende:
 - 5 calentar sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo para formar carbonato fundido;
 - realizar una electrólisis de dicho carbonato fundido usando al menos dos electrodos, en donde un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos, con inyección opcional de un gas que comprende dióxido de carbono a dicho carbonato fundido durante la electrólisis, dando así monóxido de carbono.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, por el cual durante dicha electrólisis del carbonato fundido el carbonato metálico se oxida para dar óxido metálico.
3. El procedimiento de la reivindicación 2 que comprende eliminar dicho óxido metálico de una mezcla de reacción y reciclar dicho óxido metálico junto con dióxido de carbono para dar dicho carbonato metálico.
- 15 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por al menos uno de lo siguiente: (a) dicha sal de carbonato de metal alcalino está seleccionada de carbonato de litio, carbonato de potasio, carbonato sódico o cualquier combinación de los mismos; (b) dicha sal de carbonato de metal alcalinotérreo está seleccionada de carbonato de bario, carbonato de estroncio, carbonato cálcico o cualquier combinación de los mismos.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que dicha sal de carbonato de metal alcalino comprende al menos el 50 % en peso de carbonato de litio.
- 20 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha mezcla de sales de carbonato de metal alcalino y alcalinotérreo está en una relación de entre relación molar 1:1 a relación molar 0,95:0,05, respectivamente.
- 25 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por al menos uno de lo siguiente: (i) dicho primer electrodo es un cátodo que es un electrodo de titanio o de aleación, en el que dicha aleación comprende al menos una de titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos; y (ii) dicho segundo electrodo es un ánodo que es al menos uno de un electrodo de grafito, un electrodo de grafito comprimido, un electrodo de grafito vítreo, un electrodo de titanio recubierto de grafito, un electrodo de titanio, un electrodo de aleación de titanio, comprendiendo dicha aleación al menos uno de titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos.
- 30 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho calentamiento se realiza a una temperatura de entre aproximadamente 850-950 °C.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende recoger dicho monóxido de carbono en un acumulador de gas.
- 35 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción electroquímica de metanol o hidrocarburos, comprendiendo el procedimiento la hidrogenación de dicho monóxido de carbono para dar metanol o hidrocarburos.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicha electrólisis se realiza en una primera cámara de reacción y dicho monóxido de carbono es transportado a una segunda cámara de reacción en la que se realiza dicha hidrogenación.
- 40 12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho dióxido de carbono es absorbido en dicho carbonato fundido desde gas que comprende entre el 0,01-100 % de dióxido de carbono en peso.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho dióxido de carbono es directamente absorbido del aire en dicho carbonato fundido.
- 45 14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por al menos uno de lo siguiente: dichos hidrocarburos se preparan mediante hidrogenación de monóxido de carbono según el proceso de Fischer-Tropsch; y dicho metanol se prepara mediante hidrogenación de monóxido de carbono en presencia de catalizador heterogéneo.
- 50 15. Una celda electroquímica para la preparación de monóxido de carbono que comprende:
 - a. una fuente de alimentación;
 - b. una primera cámara de reacción que comprende una sal de carbonato de metal alcalino o una mezcla de sal de carbonato de metal alcalino y de carbonato de metal alcalinotérreo;
 - c. una tobera para inyectar un gas que comprende CO₂;

- d. al menos dos electrodos, en donde un primer electrodo comprende titanio y un segundo electrodo comprende grafito, titanio o combinación de los mismos;
- e. un sistema de calentamiento; y;
- f. primer conducto que transporta monóxido de carbono de dicha celda electroquímica a un acumulador de gas;
- 5 en la que dicho sistema de calentamiento calienta dicha sal de carbonato metálico para formar carbonato fundido; en la que dicha tobera inyecta opcionalmente dicho gas a dicho carbonato fundido; en la que dichos al menos dos electrodos están en contacto con dicho carbonato fundido y están opcionalmente localizados en compartimentos separados; y en la que aplicando voltaje se forma monóxido de carbono y se transporta mediante dicho primer conducto a un acumulador de gas.
- 10 16. La celda electroquímica de la reivindicación 15, en la que el marco de dicha primera cámara de reacción está hecho de titanio o de una aleación de titanio, en donde dicha aleación comprende al menos uno de titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos.
- 15 17. La celda electroquímica de la reivindicación 15 ó 16, caracterizada por al menos uno de lo siguiente: (i) dicho primer electrodo es un cátodo, dicho cátodo está seleccionado de un electrodo de titanio o un electrodo de aleación de titanio, en donde dicha aleación comprende al menos uno de titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos; y (ii) dicho segundo electrodo es un ánodo, dicho ánodo está seleccionado de un electrodo de grafito, de grafito comprimido, de grafito vítreo, un electrodo de titanio recubierto de grafito y un electrodo de titanio o de aleación de titanio, en donde dicha aleación de titanio comprende al menos uno de titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos.
- 20 18. La celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en la que dicha tobera está hecha de titanio o de una aleación que comprende titanio, en donde dicha aleación comprende al menos uno de titanio, aluminio, circonio, tantalio, niobio o cualquier combinación de los mismos.
19. Un aparato para la preparación de metanol o hidratos de carbono que comprende:
- la celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 15-18;
- 25 una segunda cámara de reacción;
- una entrada para la introducción de H₂ en dicha segunda cámara de reacción;
- un primer conducto que transporta monóxido de carbono de dicha celda electroquímica a dicha segunda cámara; y;
- 30 un segundo conducto que transporta metanol o hidrocarburos de dicha segunda cámara de reacción a una salida para la recogida del metanol o los hidrocarburos;
- en la que aplicando voltaje se forma CO y se transporta mediante dicho primer conducto a dicha segunda cámara de reacción; y en la que dicho CO e H₂ reaccionan en dicha segunda cámara de reacción para dar dicho metanol o hidrocarburos.
20. El aparato de la reivindicación 19 que comprende:
- 35 una segunda celda electroquímica que comprende:
- a. fuente de alimentación;
- b. una tercera cámara de reacción;
- c. al menos dos electrodos;
- en la que aplicando voltaje se forma H₂; y;
- 40 un tercer conducto que transporta H₂ de dicha segunda celda electroquímica a dicha segunda cámara de reacción.

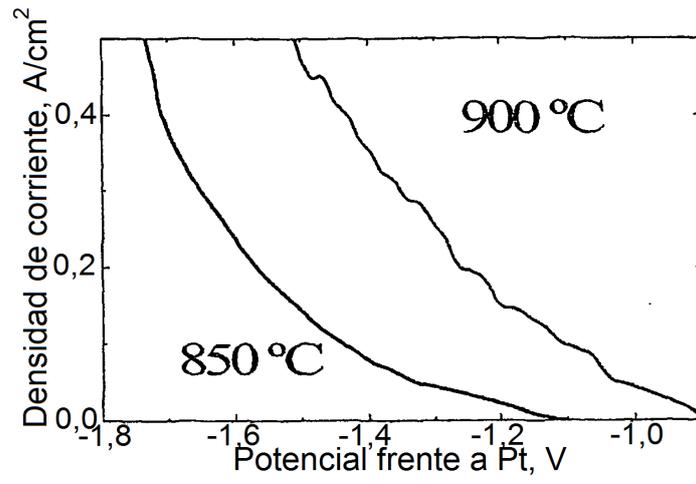


Figura 1A

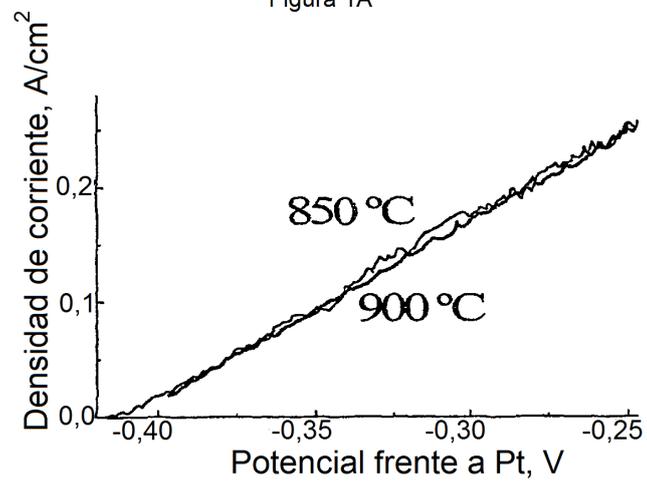


Figura 1B

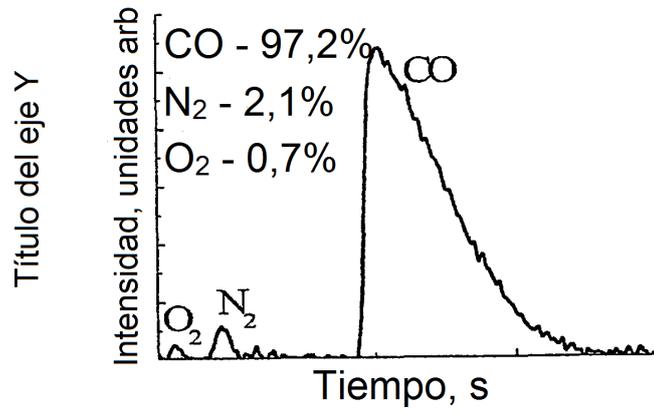


Figura 2A

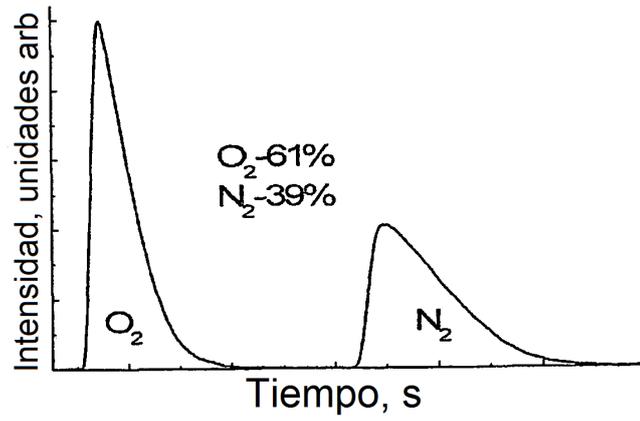


Figura 2B