

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 050**

51 Int. Cl.:

C25B 5/00 (2006.01)

H01M 8/1253 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2009 PCT/BR2009/000191**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2010 WO10000049**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2009 E 09771863 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2319113**

54 Título: **Un método para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas con alto contenido de metano, una pila de combustible de óxido sólido para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas con alto contenido de metano, y un catalizador para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas con alto contenido de metano**

30 Prioridad:

03.07.2008 BR PI0803895

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

21.01.2019

73 Titular/es:

**OXITENO S.A. INDUSTRIA E COMERCIO (50.0%)
Av. Brigadeiro Luis Antonio, 1343 7 Andar - Bela Vista
01317-910 Sao Paulo SP, BR y
INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS
GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA-
COPPE/UFRJ (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DE MIRANDA, PAULO, EMILIO, VALADÃO;
DE SÁ, LUIS, GUILHERME;
GUTIERRES, TAISA, EVA, FUZIGER;
VENÂNCIO, SELMA, APARECIDA;
LEOCADIO, ISABELA, CALDEIRA, LEITE;
BALDANZA, MARIA, AUXILIADORA,
SCARAMELO;
SCHMAL, MARTIN y
VICENTINI, VALÉRIA, PERFEITO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 697 050 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

Un método para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas con alto contenido de metano, una pila de combustible de óxido sólido para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas con alto contenido de metano, y un catalizador para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas con alto contenido de metano

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a la conversión de combustibles gaseosos con alto contenido de metano, tales como gas natural, biogás, gas de síntesis o gas obtenido de varios desechos de procedimientos industriales, con o sin desulfuración anterior y eliminación de otros contaminantes, en una pila de combustible de óxido sólido (SOFT), con ánodos especiales, basados en óxidos mixtos u óxidos de metales con estructura de perovskita, nanoestructurados o no, en hidrocarburos ligeros, principalmente etileno y etano.

REACCIÓN DE COPULACIÓN OXIDATIVA DE METANO

Actualmente, se puede conseguir la conversión de metano en hidrocarburos de mayor valor añadido, tal como C₂ básicamente de dos maneras: directamente, por medio de copulación, o indirectamente, por lo que se forma un producto intermedio en una primera etapa, y de donde se producen otros compuestos orgánicos.

Los catalizadores para la copulación química oxidativa estudiados en la bibliografía se pueden dividir en tres categorías:

1. Catalizadores basados en metales alcalinos y alcalinotérreos;
2. Catalizadores basados en metales de tierras raras; y,
3. Catalizadores basados en elementos de transición y post-transición.

Los catalizadores basados en metales alcalinotérreos son activos para la reacción de copulación oxidativa de metano, sin embargo cuando se promueven mediante metales apropiados, la conversión y la selectividad se incrementan significativamente. Lunsford et al., en "Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide", Nature 314, 721-722, 1985, desarrollaron los sistemas Li/MgO y Na/CaO, para los que los radios catiónicos del dopante y del hospedante son muy parecidos, produciéndose allí una sustitución del metal alcalinotérreo por el metal alcalino. Los autores demostraron que se produce la formación de radicales del tipo [M[•]O], que son los sitios activos de esa reacción, consiguiéndose de este modo un incremento en la conversión y selectividad a 720 grados centígrados y una formación favorecida de etileno sobre etano. Sin embargo, este catalizador se desactiva significativamente debido a la pérdida de Li por volatilización de las especies de LiOH, como se señala por Van. T. et al., en "Structure sensitivity of the catalytic oxidative coupling of methane on lanthanum oxide", Catalysis Letters, V. 6, página 395, 1989. Según Mirodatos et al., en "The nature, role and fate of surface active sites in Li/MgO oxidative coupling catalysts", Catalysis Today, V. 4, páginas 301-310, 1989, la adición de sílice evita esta volatilización, sin alterar la selectividad a C₂. Lunsford et al., en "Oxidative dimerization of methane over sodium-promoted calcium oxide", Journal of Catalysis, V. 111, páginas 302-316, 1988, observaron que la presencia de Na⁺ sobre CaO mejora la actividad debido a la formación de sitios de Na⁺O.

Morikawa A. et al.; en "Active and selective catalysts for the synthesis of C₂H₄ and C₂H₆ via oxidative coupling of methane", Journal of Catalysis, V. 100, páginas 353-359, 1986, informan de que los catalizadores basados en metales de tierras raras en la forma de M₂O₃ son activos para esta reacción, con la excepción de cerio, praseodimio y terbio; los mejores resultados catalíticos se consiguieron con lantano, samario y neodimio. Esta actividad está directamente relacionada con la basicidad del material, pero no es suficiente por sí sola para garantizar un buen rendimiento, siendo requeridos sitios activos que contienen ácidos débiles que ayudan a la formación de radicales metilo, del tipo de CH₃[•], en fase gaseosa, que proporcionan un alto nivel de conversión. La adición de metales alcalinotérreos mejora la selectividad en C₂. Baronetti et al.; en "Structure of unpromoted and alkali-metal promoted MnOx-based catalysts for oxidative coupling of methane", Applied Catalysis, V. 61, páginas 311-328, 1990, añadieron CeO₂ sobre Li/MgO y observaron una mejora en la reactividad y selectividad, validando por ello el mecanismo propuesto por Lunsford et al. en "Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithiumdoped magnesium oxide", Nature 314, 721-722, 1985. Según estos autores, el metano se activa por sitios del tipo [Li[•]O], formando por una parte los radicales CH₃[•], que generan C₂H₆, mientras que por otra parte se activa mediante sitios [Li⁺HO], que generan agua y compuestos del tipo [Li⁺e], que se deben regenerar con la introducción de oxígeno gaseoso para volver a la forma [Li⁺O]. Bartsch et al., en "Investigations on a Ce/Li/MgO-Catalyst for the oxidative coupling of methane", Catalysis Today, V. 6, páginas 527-534S, 1989, propusieron un mecanismo por el que el cerio participa en la forma de Ce³⁺ y Ce⁴⁺ y actúa como promotor en el transporte de carga.

Se estudiaron adicionalmente elementos de transición y post-transición; sin embargo los mismos plantean serios problemas de estabilidad. Jiaxin Wang et al., en "Low-temperature selective oxidation of methane to ethane and ethylene over BaCO₃/La₂O₃ catalysts prepared by urea combustion method", Catalysis Communication, V. 7, páginas 59-63, 2006, mientras se estudia la copulación química oxidativa del metano usando 5% de BaCO₃/La₂O₃ como catalizador, obtuvieron un 31,8% de conversión y selectividad del 45,9% para C₂ a 320°C. Los autores observaron que el aumento en el contenido de BaCO₃ favoreció la formación de C₂.

En la bibliografía se han encontrado datos que dicen que la selectividad total a C₂ disminuye con el aumento de la conversión de metano y solo unos pocos catalizadores son capaces de conseguir selectividad a C₂ por encima del 80%, con una conversión de metano de más del 15%. De este modo, los valores de rendimiento obtenidos para C₂ son, en general, menos del 30%.

5

LA PRESENTE INVENCION

El principal reto para hacer el procedimiento de copulación química oxidativa de metano comercialmente viable consiste en el hecho de que se consiga un mayor rendimiento del producto. De este modo, complementando la cuestión, se ha decidido investigar reactores alternativos con el fin de superar la limitación de baja selectividad en la alta conversión de metano. Se eligió el uso de sistemas electroquímicos del tipo de pila de combustible de óxido sólido – SOFC.

10

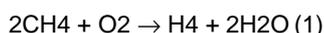
Las SOFCs están compuestas por pilas unitarias de potencia pequeña. Estos grupos, a su vez, también se pueden conectar en serie o en paralelo, para aumentar la potencia instalada o la corriente generada. Esta característica presta gran flexibilidad en términos de escalado de potencia, fácil mantenimiento de las pilas de combustible y selectividad incrementada con alta conversión de metano.

15

Con tal fin, se ensayaron inicialmente compuestos con capacidad química catalítica para a continuación diseñar electrocatalizadores para uso en SOFCs. Los mecanismos asociados con cada uno de los tipos de conversión mencionados se citan a continuación.

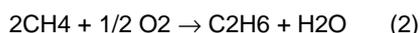
20

Se especifican las siguientes reacciones químicas catalíticas fundamentales para la copulación oxidativa de metano:



25

formación del etileno

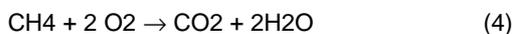


30

formación del etano



formación del gas de síntesis.



35

Se sabe que, además de estas, también hay otras reacciones intermedias que no se mencionan aquí. El propósito de la copulación química oxidativa catalítica de metano a C₂ consiste en priorizar las ecuaciones (1) y (2). Con frecuencia, la deshidrogenación del etano se cataliza para producir etileno. Este tipo de copulación implica dos mecanismos básicos que requieren la presencia de elementos catalíticos para cada uno de ellos, actuando con:

40

1. La actividad catalítica en el CH₄, que produce un complejo activado del CH₄ que: a) facilita la conversión del mismo en CH₃⁺, liberando un hidrógeno, para permitir la reacción de dos CH₃⁺ para formar C₂H₆ o b) facilita la conversión del mismo en CH₂⁺⁺, liberando dos hidrógenos, para permitir la reacción de dos CH₂⁺⁺ para formar el C₂H₄. El hidrógeno liberado de este modo servirá para producir agua o H₂; c) facilita su conversión en carbonos e hidrógeno, disponibles para la formación de CO, CO₂ y H₂;

45

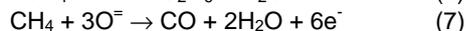
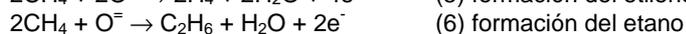
2. La actividad catalítica en el O₂ para generar O⁻, que reaccionará con dos hidrógenos, originados de la producción de CH₃⁺ o CH₂⁺⁺ a partir del CH₄, para producir agua.

50

Análogamente, se especifican las siguientes reacciones fundamentales electrocatalíticas para la conversión electroquímica del metano en una SOFC:

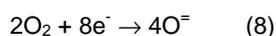
a) reacciones anódicas de oxidación parcial del metano:

55



b) reacción catódica:

60



Se sabe que otras reacciones intermedias pueden eventualmente estar presentes y que la reacción de oxidación total, que se desea cuando el propósito principal es la generación de electricidad con la SOFC, es:

65



Se busca dar preferencia a las reacciones (5) y (6) con el propósito de usar una SOFC como un reactor electroquímico para la producción de C_2 a partir de metano.

La deseada copulación oxidativa electroquímica electrocatalítica del metano en una SOFC con un electrolito de itria estabilizada con circonia, que es un conductor para iones O^- , implica dos mecanismos básicos, que se procesan por separado en el cátodo y en el ánodo de la pila de combustible:

1. La reacción catalítica del oxígeno en el cátodo, que produce iones O^- , que son absorbidos por el electrolito y proceden a cruzar el mismo por difusión en estado sólido en la dirección del ánodo;
2. La llegada de los iones O^- al ánodo, por difusión en estado sólido a través del electrolito, para promover la reacción de oxidación parcial (o total) del metano en el ánodo, liberando electrones que siguen un camino externo para llegar al cátodo, continuando la producción de iones O^- en el cátodo y la consiguiente formación de agua en el ánodo.

Es importante señalar que la copulación química oxidativa catalítica de metano requiere la existencia de un elemento catalítico para la producción de O^- , mientras que este ion ya está presente en la pila de combustible por la reacción que tiene lugar en el cátodo, que se suministra al ánodo por medio del electrolito.

La principal dificultad en la obtención de la conversión directa del CH_4 en hidrocarburos más grandes consiste en la necesidad de tener temperaturas iguales o mayores de 700 grados centígrados, que impone una limitación en el tipo de material usado en los reactores electroquímicos. En este contexto, las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) tienen propiedades apropiadas para funcionar en sistemas a altas temperaturas.

El principio de funcionamiento de las SOFCs se basa en la separación física de las reacciones de oxidación del metano y de reducción del oxígeno en compartimentos herméticos, que contienen catalizadores apropiados para cada tipo de reacción electroquímica, simultáneamente con la provisión de los medios (interconexiones electrónicas e iónicas, en la forma de colectores de corriente y electrolitos, respectivamente), para que se procese la reacción electroquímica de oxi-reducción en condiciones controladas, es decir, generar energía eléctrica mediante un circuito externo.

La SOFC se compone de dos electrodos porosos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito. El oxígeno, que típicamente procede del aire, se adsorbe en la superficie del cátodo, cuya función consiste en catalizar las reacciones electroquímicas para la reducción de oxígeno. Por lo tanto, las especies reactivas ya no son moléculas de oxígeno en fase gaseosa y se convierten en iones oxígeno, que se suministran directamente a los sitios catalíticos del ánodo a través de una membrana cerámica de itria estabilizada con circonia (YSZ), que es densa, impermeable al gas, y conductora de éstos iones O^- . En el ánodo se producen reacciones electrocatalíticas de copulación de metano con los iones O^- que proceden del electrolito.

En los sistemas de SOFC, una parte de esta energía libre se puede transformar en energía eléctrica. El control de la reactividad y la penetración de las especies de oxígeno por el electrodo catalítico puede limitar aún más la formación de CO_2 durante la reacción de superficie.

Además de estas ventajas, por lo que la reactividad y la selectividad de los iones de oxígeno se puede modular por medio de la aplicación de un potencial externo, un efecto conocido como NEMCA (siglas en inglés de "Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity"), que modifica la función de trabajo de un catalizador electroquímico por medio de la imposición de un potencial externo, modulando consecuentemente su reactividad y selectividad.

Ozum et al., en "Fuel cells composed of bi-functional catalyst anodes and proton conducting membranes for direct utilization of natural gas", patente canadiense No. 2.186.786 de octubre de 1996, informaron del uso de una pila de combustible de electrolito con una membrana conductora de protones para la reacción de copulación de metano y la co-generación de energía. Sin embargo, los autores no especificaron los materiales implicados ni el rendimiento del sistema sugerido, ya sea con respecto a la producción de hidrocarburos de C_2 o de cadena de carbono más larga en relación con la generación de energía.

La bibliografía muestra que los óxidos de lantano son catalizadores activos y selectivos para la copulación de metano. Esto ha despertado interés en el campo de estudio de los óxidos con estructura cristalina de tipo perovskita. Estos óxidos se caracterizan por la alta movilidad de los electrones e iones de oxígeno, que promueven una reacción que es apropiada para la copulación del metano. Además, para cumplir con los requisitos mencionados anteriormente, se están estudiando los óxidos de metales de tierras raras debido a su capacidad para activar el oxígeno y a su alta actividad electrocatalítica para la copulación oxidativa electroquímica de metano. Esto sugiere que un catalizador que contiene lantano, por ejemplo, (LaAlO_3), es activo y las especies de oxígeno son capaces de moverse a la temperatura de funcionamiento de la SOFC.

- Los óxidos que tienen estructuras de tipo perovskita tienen la fórmula general ABO_3 y la composición de los mismos se puede cambiar mediante la sustitución de los cationes en ambos sitios A y B por otros metales con diferentes estados de oxidación. En este caso, la formación de defectos estructurales, tales como lagunas aniónicas o catiónicas, se incrementa con el fin de mantener la neutralidad eléctrica del compuesto. Por ejemplo, la sustitución con cationes A^{3+} y/o B^{3+} por un metal preferentemente más estable, con un estado de oxidación de menos de +3, consigue la compensación de la carga. Este hecho interfiere con la propiedad redox del catalizador.
- El compuesto $LaAlO_3$ (en la que La^{3+} y Al^{3+} ocupan los sitios A y B, respectivamente), con estructura de perovskita, contiene una especie de oxígeno limitada y, por ello aparece como un electrocatalizador apropiado para la reacción de copulación oxidativa electroquímica del metano.
- Kiatkittipong, et al., en "Oxidative Coupling of Methane in the LSM/YSZ/ $LaAlO_3$ SOFC Reactor", Journal of Chemical Engineering, vol. 37, páginas 1461-1470, 2004, mostraron que se han propuesto varias alternativas para la utilización de la perovskita intrínseca $LaAlO_3$, en un reactor de SOFC, con el propósito de obtener una alta tasa de conversión de metano y selectividad a C_2 sin reducir la capacidad de generación de energía eléctrica. Sin embargo, los autores no informaron de la conductividad electrónica y los valores de rendimiento en relación con una conversión suficiente de metano para dar un buen rendimiento de la SOFC.
- Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas rico en metano que usa pilas de combustible de óxido sólido, caracterizado por que se usa una pila de combustible de óxido sólido que comprende un ánodo nanoestructurado o no nanoestructurado con una composición química basada en aluminato de lantano ($LaAl_{1-x}M_xO_3$), en la que M corresponde a un elemento químico de entre elementos de transición tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; y x representa aproximadamente un contenido en el intervalo de 35 a 50% en moles; siendo suministrados a la pila combustibles gaseosos ricos en metano para la coproducción de energía eléctrica e hidrocarburos ligeros, ricos en la fracción de C_2 .
- En una realización preferida del procedimiento, los combustibles gaseosos o gasificables ricos en metano alimentados a la pila se seleccionan de entre gas natural, biogás, gas de síntesis y gas derivado de varios desechos de procedimientos industriales.
- En otra realización preferida del procedimiento, los hidrocarburos de C_2 producidos son etileno y etano.
- En otra realización preferida del procedimiento, se producen hidrocarburos de la fracción de C_3 .
- En otra realización preferida del procedimiento, la pila se hace funcionar a una temperatura en el intervalo de 600 a 1.000 grados centígrados.
- En otra realización preferida del procedimiento, la energía eléctrica se genera simultáneamente por medio de conversión electroquímica de energía química en energía eléctrica con un alto grado de eficiencia durante la oxidación selectiva.
- En otra realización preferida del procedimiento, la pila se hace funcionar con relaciones variables de combustible / flujo de gas oxidante (de 0,5:1 a 3:1 y de 2:1 a 1:3).
- En otra realización preferida del procedimiento, la pila se hace funcionar con combustible precalentado.
- En otra realización preferida del procedimiento, la pila se hace funcionar con combustible a temperatura ambiente.
- También es un objetivo de la presente invención proporcionar una pila de combustible de óxido sólido usada para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas rico en metano, caracterizada por comprender un ánodo nanoestructurado o no nanoestructurado con una composición química basada en aluminato de lantano ($LaAl_{1-x}M_xO_3$), en la que M corresponde a un elemento químico de entre elementos de transición, tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu y x representa aproximadamente un contenido en el intervalo de 35 a 50% en mol.
- En una realización preferida de la pila, el cátodo de la misma presenta una composición de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ y que funciona con oxidantes seleccionados de entre O_2 obtenido del aire, O_2 puro u otras mezclas gaseosas ricas en O_2 y su electrolito es YSZ (circonia estabilizada con itria).
- En una realización preferida de la pila, la misma exhibe por lo menos una de las configuraciones: soportada por electrolito, por el ánodo o por el cátodo.
- En una realización preferida de la pila, el electrolito es un conductor de iones de oxígeno O^{2-} o de protones, H^+ .
- En una realización preferida de la pila, no soportada por el electrolito, el electrolito está presente en la forma de películas delgadas y la pila funciona a temperaturas de 500 a 800 grados centígrados.

En una realización preferida de la pila, el electrolito está presente bajo el soporte de los electrodos o de una capa depositada en el electrodo de soporte, y la pila funciona a temperaturas de 700 a 1.000 grados centígrados.

- 5 En una realización preferida de la pila, el ánodo exhibe actividad electroquímica y electrocatalítica con selectividad para hidrocarburos de C_2 y resistencia a la deposición de carbono.

10 También es un objetivo de la presente invención proporcionar un catalizador para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas rico en metano usado en ánodos de pila de combustible de óxido sólido, caracterizados por estar compuestos de óxidos mixtos basados en aluminio y lantano ($LaAl_{1-x}M_xO_3$) en la que M corresponde a un elemento químico de entre elementos de transición tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; y x representa aproximadamente un contenido en el intervalo de 35 a 50% en moles, es activo y selectivo en la copulación oxidativa electroquímica del metano y exhibe una estructura que es preferentemente una estructura de tipo perovskita.

- 15 En una realización preferida del catalizador, el mismo exhibe una estabilidad térmica en el intervalo de hasta 1.200 grados centígrados.

En una realización preferida del catalizador, el mismo se sintetiza con concentraciones molares de La:Al que varían en el intervalo de 1:1 a 2:3.

- 20 En una realización preferida del catalizador, el mismo exhibe, simultáneamente, funciones catalítica y electrocatalítica para la conversión química y electroquímica del CH_4 en hidrocarburos ligeros ricos en C_2 .

25 En una realización preferida del catalizador, el mismo exhibe un diámetro medio de partícula de tamaño submicrométrico o nanométrico y con una distribución de tamaño de partícula aproximadamente monomodal, que permite la preparación de suspensiones cerámicas para películas o capas de grosor micrométrico, submicrométrico o incluso nanométrico.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 La presente invención describe el uso de combustibles gaseosos o gasificables rico en metano, del tipo de gas natural, biogás, gas de síntesis y gas derivado de varios desechos de procedimientos industriales, con o sin desulfuración previa y eliminación de otros contaminantes, en un reactor del tipo de pila de combustible de óxido sólido de tipo SOFC, que tiene ánodos con especiales características, basados en óxidos mixtos u óxidos metálicos de estructura de tipo perovskita, nanoestructurados o no, para la producción de hidrocarburos ligeros, ricos en la fracción de C_2 .

35 Para este propósito, se desarrollaron ánodos basados en aluminatos de lantano ($LaAl_{1-x}M_xO_3$) en la que M corresponde a elementos de transición tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; y x representa aproximadamente un contenido en el intervalo de 0 a 50% en moles. La sustitución del $LaAlO_3$ con altas cantidades de elementos M ($\geq 35\%$ en moles) en el sitio B, mejora la conductividad electrónica, convirtiendo el mismo en un candidato potencial para un ánodo, para la co-generación de hidrocarburos de C_2 , debido a la compensación de carga.

40 Se describen a continuación algunos procedimientos experimentales como ejemplos de la metodología que se usó para obtener catalizadores con estructura de perovskita y la fabricación de ánodos funcionales para SOFCs con el fin de proporcionar la conversión electrocatalítica del metano a hidrocarburos de C_2 .

45 Los catalizadores con estructura cristalina de tipo perovskita se obtuvieron de la descomposición del citrato amorfo. Como precursores, se usaron disoluciones basadas en nitrato. Inicialmente, se preparó una disolución acuosa que se calentó, con agitación magnética, hasta que se observó la formación de un sistema muy viscoso. A partir de ahí el citrato se secó en un horno, se precalcinoó y se sometió subsecuentemente a calcinación.

50 Las suspensiones de cerámica para la fabricación de los ánodos se prepararon a partir de la mezcla de polvo precursor, de un agente formador de poros (por ejemplo, almidón de maíz) y un dispersante, para obtener una suspensión viscosa y satisfactoriamente homogénea, con un alto contenido de sólidos. Tal mezcla se preparó en un molino de bolas planetario (RETSCH PM100) mediante molienda consecutiva, con un cuerpo de molienda de YSZ. Se adoptó el mismo procedimiento para la preparación del cátodo, usando como material precursor el $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$.

55 En la preparación de una SOFC unitaria la suspensión anódica se deposita en un lado del electrolito de YSZ (circonia estabilizada con 8% en moles de itria). Después de la deposición, se realiza un tratamiento de sinterización térmica con etapas y velocidades de calentamiento y enfriamiento según cada material catalítico específico. Usando la otra cara del electrolito, se inicia la producción del cátodo, depositando una suspensión cerámica catódica basada en manganito de lantano, seguida de sinterización, componiendo por ello los electrodos conjugados / electrolito de una SOFC unitaria. Para la recogida de corriente, durante el ensayo de rendimiento, hay cables de oro soldados al cátodo y cables de platino al ánodo.

65

Se diseñó un reactor electroquímico de tipo SOFC, mostrado en la Figura 1, con la alimentación y la eliminación del combustible (1) y (2), respectivamente, alimentación y eliminación del oxidante (3) y (4), respectivamente, para controlar la conversión del gas rico en metano en productos (2), con alta selectividad a hidrocarburos de C₂. El montaje de un banco de ensayo consiste en la alimentación de la SOFC con combustible y oxidante, con una estanqueidad de gases garantizada, que se proporciona por medios de sellado de las pilas unitarias con material de sellado vítreo-cerámico (a), siendo recogida la corriente por medio de alambres de níquel adaptados al cátodo (b) y al ánodo (d). Las pilas unitarias en una disposición apilada están separadas por materiales de interconexión (e), también denominados placas bipolares, que guían el paso hermético del combustible y del oxidante a través de la pila y recogen la corriente eléctrica producida en la pila de combustible.

Todo el banco de ensayo para el rendimiento electroquímico de una SOFC estaba estructurado. Proporciona un reactor que puede funcionar hasta a 1.200 grados centígrados; tuberías y distribución de gas; controladores de flujo, un aparato de cromatografía de gases, que opera en línea con el reactor; un potencióstato/galvanostato; un multímetro digital usado para medir la corriente eléctrica y una secuencia de cargas resistivas, que varían, por ejemplo, en el intervalo de 1,2 Ω a 10,26 MΩ.

EJEMPLOS

EJEMPLO1 (no incluido en la definición de las reivindicaciones).

Este ejemplo demuestra la influencia del procedimiento de fabricación en la microestructura del ánodo. En el ánodo basado en aluminato de lantano, LaAl_{1-x}M_xO₃, en la que M corresponde a un elemento químico de entre elementos de transición tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; y x representa aproximadamente un contenido en el intervalo de 0 a 50% en moles.

En el ánodo de una pila de combustible de óxido sólido, la porosidad es importante para el suministro de combustible a través de los poros en el límite de la fase triple en el que ocurre la reacción. En la figura 2, se puede observar, mediante análisis de microscopía de barrido electrónico realizado en la superficie del ánodo en incrementos de (a) 1.000 y (b) 5.000 veces, que la superficie es bastante homogénea y que el agente formador de poros, almidón de maíz, demostró ser eficiente en la formación de poros, dado que ambas microestructuras (a) y (b) evidencian una distribución uniforme de poros e interconectividad entre los mismos. Esto ayuda a la difusión del gas hasta el límite de la fase triple (gas/electrodo/electrolito). Un análisis morfológico evidenció que la superficie del ánodo aparece homogénea y sin fisuras.

EJEMPLO 2 (no incluido en la definición de las reivindicaciones).

En el ensayo de rendimiento electroquímico realizado con la SOFC de La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃/YSZ/LaAl_{1-x}M_xO₃ (en la que M corresponde a un elemento químico de entre elementos de transición tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; y x representa aproximadamente un contenido en el intervalo de 0 a 50% en moles), la pila unitaria con electrolito de 200 μm, evidenció eficiencia en la generación de energía eléctrica. En la Figura 3 se muestra el valor del potencial en circuito abierto igual a 1,2 V y la máxima potencia y densidades de corriente. Este resultado es bastante significativo teniendo en cuenta los datos del potencial de circuito abierto entre 1,02 y 1,08 V, obtenido por Kiatkittipong et al., en "Oxidative coupling of methane in the LSM/YSZ/LaAlO SOFC reactor", Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.37, No.12, páginas 1461-1470, 2004, en un sistema de oxígeno/La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃/8% mol Y₂O₃-ZrO₂/La_{1,8}Al_{0,2}O₃/metano.

Basado en los resultados obtenidos experimentalmente, se concluye que la SOFC unitaria desarrollada en este estudio es capaz de convertir la energía de oxidación parcial directamente en energía eléctrica, cuando se opera con combustibles gaseosos o gasificables ricos en metano (y no hidrógeno).

EJEMPLO 3 (no incluido en la definición de las reivindicaciones).

Se efectuó un análisis cromatográfico de los productos de la reacción electroquímica efectuada cuando el reactor funciona con la SOFC con una composición de La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃/YSZ/LaAl_{1-x}M_xO₃ (en la que M corresponde a un elemento químico de entre elementos de transición tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; y x representa aproximadamente un contenido en el intervalo de 0 a 50% en moles), y alimentado con relaciones de combustible/oxidante que varían en el intervalo de 1/2 a 3/1 y de 2/1 a 1/3. En estas condiciones operativas, la pila unitaria evidenció la conversión de combustibles gaseosos o gasificables ricos en metano y selectividad a hidrocarburos ligeros, principalmente etileno y etano, en el intervalo de 4 a 30% y de 100% al 60%, respectivamente. Según los datos, se observa que la SOFC evidencia una eficiencia significativa en términos de conversión, selectividad, generación de energía eléctrica y calor. Kiatkittipong et al., en "Oxidative coupling of methane in the LSM/YSZ/LaAlO SOFC reactor", Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 37, No. 12, páginas 1461-1470, 2004, estudiaron la copulación oxidativa del metano en un reactor de SOFC, usando oxígeno/La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃/8% mol Y₂O₃-ZrO₂/La_{1,8}Al_{0,2}O₃/metano, y consiguieron la conversión y selectividad en C₂ de 23,7% y 91,7%, respectivamente, a 1.000 grados centígrados. Por otra parte, Tagawa et al., en "Design of electrode for solid oxide fuel cells reactor", Solid State Ionics 106, páginas 227-235, 1998, en la investigación de la copulación oxidativa del

5 metano en un reactor de SOFC usando aire/ $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ /8% mol Y_2O_3 - ZrO_2 / $\text{La}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ /metano observaron la conversión y selectividad del orden de 4,01% y 96,5% respectivamente. Al comparar los datos de la bibliografía con los resultados obtenidos experimentalmente, se observa que los valores obtenidos en los ensayos que se han efectuado tienen el mismo orden de magnitud cuando el reactor funciona con LSM/YSZ/ LaAlO_3 , sin embargo, las sustituciones apropiadas en el sitio octaédrico B de la perovskita ABO_3 mejoran la reactividad y selectividad de los hidrocarburos de C_2 de 10 a 15% en comparación con LaAlO_3 , debido a la alta compensación de carga, considerando que para este óxido intrínseco se consiguió un resultado satisfactoriamente bueno

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas con alto contenido de metano, usando pilas de combustible de óxido sólido, **caracterizado por que** se usa una pila de combustible de óxido sólido que comprende un ánodo nanoestructurado o no nanoestructurado con una composición química basada en aluminato de lantano $\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, en la que M corresponde a un elemento químico de entre elementos de transición tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; en la que x representa un contenido en el intervalo de 35 a 50% en moles; siendo suministrados a la pila combustibles gaseosos o gasificables ricos en metano para la coproducción de energía eléctrica e hidrocarburos ligeros, ricos en la fracción de C_2 .
- 10 2. Un método, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los combustibles gaseosos o gasificables ricos en metano suministrados a la pila se seleccionan de entre gas natural, biogás, gas de síntesis y gas que proviene de varios desechos de procedimientos industriales, en el que preferentemente los hidrocarburos de C_2 producidos por ello son etileno y etano; o en el que preferentemente se producen por ello hidrocarburos de la fracción de C_3 .
- 15 3. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** la pila funciona a una temperatura en el intervalo de 600 a 1.000 grados centígrados.
- 20 4. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la energía eléctrica se genera simultáneamente por medio de la conversión electroquímica de energía química a energía eléctrica con alta eficiencia durante la oxidación selectiva.
- 25 5. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la pila funciona con relaciones variables de combustible / flujo de gas oxidante en el intervalo de 0,5:1 a 3:1 y de 2:1 a 1:3.
- 30 6. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la pila funciona con combustible precalentado; o **caracterizado por que** la pila funciona con combustible a temperatura ambiente.
- 35 7. Una pila de combustible de óxido sólido para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas con alto contenido de metano, **caracterizada por** comprender un ánodo nanoestructurado o no nanoestructurado con una composición química basada en aluminato de lantano $\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, en la que M corresponde a un elemento químico de entre elementos de transición tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; en la que x representa un contenido en el intervalo de 35 a 50% en moles.
- 40 8. Una pila de combustible de óxido sólido según la reivindicación 7, **caracterizada por que** su cátodo exhibe una composición de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ y su electrolito es YSZ (circonia estabilizada con itria).
- 45 9. Una pila de combustible de óxido sólido, según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizada por** exhibir por lo menos una de las siguientes configuraciones: soportada por el electrolito, por el ánodo o por el cátodo.
- 50 10. Una pila de combustible de óxido sólido según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizada por** que el electrolito es un conductor de iones oxígeno O^{2-} o protones H^+ .
- 55 11. Una pila de combustible de óxido sólido, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, no soportada por el electrolito, **caracterizada por que** el electrolito se proporciona en forma de películas delgadas; o caracterizada por el hecho de que el electrolito se proporciona sobre un soporte constituido por los electrodos o una capa depositada sobre un electrodo de soporte; caracterizada además por el hecho de que el ánodo evidencia actividad electroquímica y electrocatalítica con selectividad a hidrocarburos de C_2 y resistencia a la deposición de carbono.
- 60 12. Un catalizador para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de gas con alto contenido de metano usado en ánodos de pilas de combustible de óxido sólido, **caracterizado por** estar constituido por óxidos mixtos basados en aluminio y lantano $\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, en la que M corresponde a un elemento químico de entre elementos de transición tales como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; en la que x representa un contenido en el intervalo de 35 a 50% en moles, activo y selectivo en la copulación oxidativa electroquímica de metano, y que evidencia una estructura que es preferentemente del tipo perovskita.
- 65 13. Un catalizador, según la reivindicación 12, **caracterizado por** evidenciar una estabilidad térmica en el intervalo de hasta 1.200 grados centígrados.
14. Un catalizador, según la reivindicación 12, **caracterizado por que** se sintetiza con concentraciones molares de La:Al que varían dentro del intervalo de 1:1 a 2:3.
15. Un catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, **caracterizado por** evidenciar, simultáneamente, funciones catalíticas y electrocatalíticas en la conversión química y electroquímica del CH_4 en hidrocarburos ligeros ricos en C_2 ; preferentemente **caracterizado por** tener un diámetro medio de partícula de

tamaño submicrométrico o nanométrico y una distribución de tamaños aproximadamente monomodal, permitiendo la preparación de suspensiones cerámicas para películas o capas de grosor micrométrico, submicrométrico o incluso nanométrico.

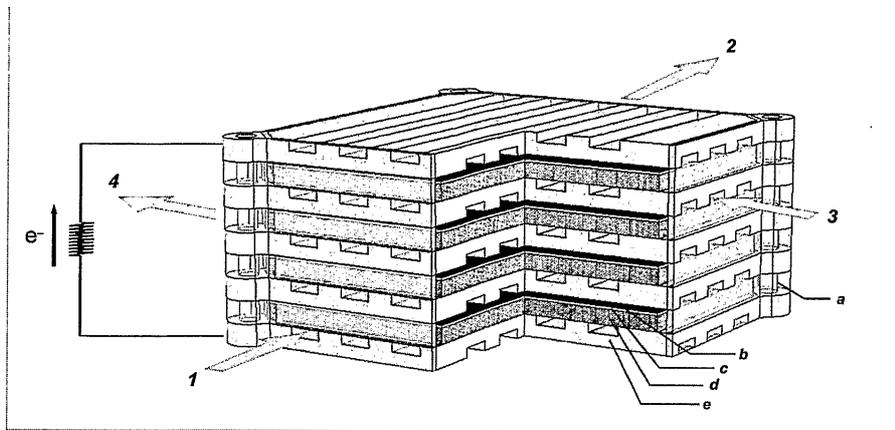


FIGURA 1

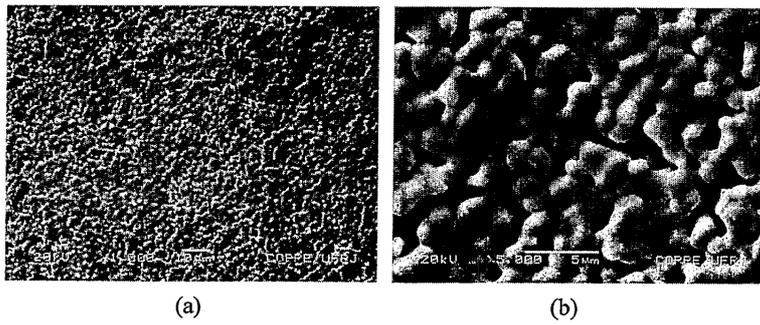


FIGURA 2

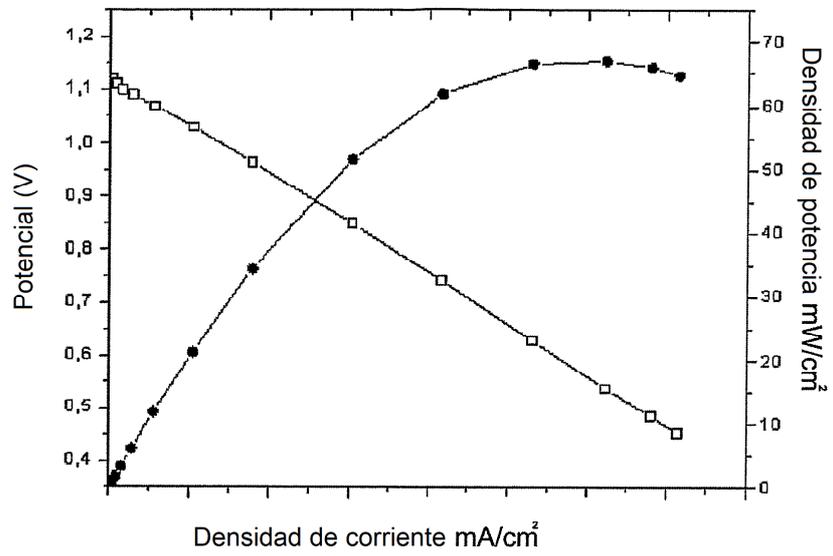


FIGURA 3