

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 407**

51 Int. Cl.:

C07C 29/48 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 29/072 (2006.01)
B01J 35/00 (2014.01)
B01J 29/46 (2006.01)
C25B 3/23 (2011.01)
C25B 9/17 (2011.01)
C25B 11/051 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2018** **PCT/FI2018/050539**
87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2019** **WO19155113**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2018** **E 18755501 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3752662**

54 Título: **Método y dispositivo para la preparación de alcoholes a partir de hidrocarburos**

30 Prioridad:

12.02.2018 US 201862629132 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
29.10.2024

73 Titular/es:

ABO-HASHEMA, KHALED A. H. (100.0%)
c/o IP Solved (ANZ) Pty Ltd Level 7, 185
O'Riordan Street
Mascot NSW 2020, AU

72 Inventor/es:

ABO-HASHEMA, KHALED A. H.

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 984 407 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

Método y dispositivo para la preparación de alcoholes a partir de hidrocarburos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la producción de alcoholes a partir de hidrocarburos utilizando la conversión accionada por electrones calientes en condiciones ambiente y de una manera escalable. Más específicamente, la invención se refiere a un proceso y a una heteroestructura multicapa que comprende una capa nanoporosa para generar electrones calientes bajo un campo eléctrico externo.

La presente invención llena un vacío existente en la industria de la energía.

15 Antecedentes

La 'valorización' de metano, es decir, la conversión catalítica directa de metano en metanol (DMTM) a gran escala, en condiciones económicamente factibles y medioambientalmente benignas, se ha considerado uno de los retos clave en la catálisis contemporánea. Según el ganador del Premio Nivel Sir Derek Barton, este reto constituye un 'santo grial en la química'. Mientras que el metano es un compuesto inerte y, en virtud de ser un gas, no puede ser transportado, la versatilidad del metanol, que tiene una densidad de ~1000 veces mayor que el metano, como materia prima química es bastante única. Además, el metanol es completamente miscible en la mayoría de los disolventes de reacción, en comparación con la escasa solubilidad del metano debido a su propiedad gaseosa. En la FIG. 1 se muestran ejemplos de la variedad de productos químicos en los que se puede convertir industrialmente el metanol.

El gas natural es el recurso petroquímico más abundante del mundo, de los que el metano es el principal componente (hasta ~95-97 %, dependiendo del origen). Se estiman las reservas de gas natural en aproximadamente 197-208,4 billones de m³ (es decir, ~7.000 billones de pies³), y probablemente esta cifra continuará aumentando con el descubrimiento de nuevos depósitos. A ello hay que añadir la mayor base de recursos de fuentes no convenciones, tales como gas de esquisto, estimada en ~215 billones de m³ (es decir, ~7600 billones de pies³), gas estancado, metano de lechos de carbón e hidratos de metano, que ha sido más difícil y cara de explotar que los depósitos convencionales. La mayoría de estos abundantes recursos de energía están bloqueados sin vías económicamente viables hacia el mercado debido a que (1) el gas natural tiene una densidad demasiado baja (0,75 kg/m³ a 20 °C) para ser transportable en su forma gaseosa o para almacenarse en instalaciones en superficie similares a las usadas para el petróleo, y (2) no todos los campos de gas natural son económicamente viables para ser explotados, especialmente para campos pequeños remotamente localizados donde el volumen de negocio no justifica la inversión de capital intensivo en costes fijos necesaria para los proyectos de gas natural. Incluso para los campos de gas natural explotados (GN), solo el 71 % del GN es capturado, el 16 % es quemado en antorcha por motivos técnicos y el 13 % es quemado debido a la limitación impuesta por el coste de las capacidades de transporte del gasoducto (un valor de ~14 mil millones de dólares de gas natural es quemado inevitablemente cada año en todo el mundo, "dinero quemado")

Además, como la capacidad de almacenamiento del metano es muy limitada en su estado gaseoso natural, es inevitable el despilfarrador quemado en antorcha del metano. Por lo tanto, en ausencia del laberinto de gasoductos, como medio de transporte que está restringido por barreras geográficas, consideraciones de seguridad y económicas, el gas natural se debe convertir en una forma líquida que pueda ser transportada. Actualmente no existe tecnología industrial y rentable para dirigir el gas natural a la conversión líquida. Ello obligó a la industria a emprender dos rutas que distaban mucho de ser ideales desde el punto de vista económico, concretamente, la vía del gas natural licuado (GNL) y la conversión indirecta multietapa de metano en metanol a través de la producción de singás.

El GNL es gas natural (metano), licuado enfriándolo hasta -162 °C (-260 °F) bajo 20 atm, y así es ~624 veces más denso (es decir, ~ 468 kg/m³). Eso hizo posible transportar el gas natural en una forma líquida a lugares que están fuera del alcance de los sistemas de los gasoductos. Ese proceso de GNL demanda una enorme infraestructura donde las plantas de licuefacción normalmente necesitan 10 años para ser desarrolladas desde el concepto hasta la producción, que incluye 4 años para la construcción en el sitio y el coste normalmente se amortiza en más de 20 años. Es decir, para que la planta de GNL sea económica, el operador tiene que tener un recurso de gas natural comprometido y suficiente para transportar durante al menos 20 años. Además, el proceso del GNL no crea ninguna adición de valor, debido a que el GNL será regasificado (es decir, convertido de nuevo en gas) en la terminal receptora.

Una vía alternativa y más cara para el GNL es convertir indirectamente el metano (gas natural) en metanol (líquido) a través de combustión y reformado del metano en gas de síntesis (singás), que es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. A continuación, los productos gaseosos se reforman con vapor de agua para alcanzar la relación CO/H₂ de 1:2, para que se combinen para formar metanol. La producción de singás es un proceso multietapa que requiere la cara preparación de la alimentación, reactores y unidades de separación, y las

reacciones en sí se hacen en condiciones muy duras de altas temperatura (hasta 900 °C) y presión (hasta 100 atm). Se hizo todo tipo de intentos por encontrar catalizadores ideales pero, a pesar de las muchas afirmaciones no confirmadas en la bibliografía, no parecía que los catalizadores ofrecieran ventajas de rendimiento significativas, excepto por la reducción de la intensidad de las condiciones de proceso. La operación del singás es económicamente factible solo a escalas muy pequeñas, que deja inoperables campos de gas natural de pequeños a medianos. La producción de metanol basada en singás es actualmente la única operación industrial para convertir el metano en metanol. Sin embargo, ese proceso tiene características de funcionamiento mediocres de rendimiento y selectividad del metanol del 5,5 % y 80 %, respectivamente. Este es el estándar de rendimiento que debe sobrepasar cualquier DMTM prospectivo para ser económicamente factible. Se informó de resultados algo mejores, pero nunca se reprodujeron, por lo tanto, la escasa reproducibilidad es uno de los problemas más graves en la oxidación parcial controlada del metano.

Un reto adicional cuando se usan catalizadores para oxidar parcialmente el metano es que, a diferencia del CO₂, que tiene un momento de cuadrupolo y puede ser capturado tanto física como químicamente en una variedad de disolventes y sólidos porosos, el metano es completamente no polar. Por lo tanto, interactúa muy débilmente con la mayoría de los materiales. Cuando se usaron óxidos metálicos como catalizadores, el metano no se adsorbió significativamente sobre los óxidos como sería el caso en la secuencia catalítica clásica, que empieza con la adsorción no disociativa o disociativa de un reactante sobre el catalizador. En su lugar, las moléculas de metano colisionaron con la superficie y así la reacción se vuelve no selectiva. Por tanto, amplios estudios de detección encontraron que la solubilidad del metano era demasiado baja en disolventes líquidos, que incluyen líquidos iónicos. Por lo tanto, los sistemas que utilizan catalizadores en una fase acuosa padecen limitaciones de la transferencia de masa y difusión. Esto es opuesto a la plataforma usada por la naturaleza, donde en el caso de los metanotrofos, el metano es fácilmente soluble en la membrana lipídica y así es capturado y oxidado eficientemente por los organismos

También se hicieron intentos por convertir el metano a ~700 °C en compuestos aromáticos líquidos (es decir, benceno, tolueno y xileno (BTX)), mediante deshidroaromatización no oxidativa de metano (MDA). La mayoría de las innovaciones en esa dirección se centraron en el uso de vapor de agua para retirar el coque (acumulación de carbono), que se forma durante la reacción y obstruye el lecho de catalizador, y el uso de membranas cerámicas catalíticas densas conductoras de protones para extraer hidrógeno, que de otro modo provocaría una inhibición de la retroalimentación de la reacción. El rendimiento, la velocidad de conversión y la viabilidad del proceso tecnoeconómico para MDA son todavía dudosos, y además el benceno no es una materia prima química tan versátil y eficaz como el metanol.

El metanol, como un combustible líquido, no requiere enfriamiento a temperatura ambiente ni una costosa infraestructura de alta presión y se puede usar con las unidades de almacenamiento y distribuidoras existentes. Sin embargo, el beneficio económico de la conversión de DMTM va más allá, creando vías viables para el mercado transformando eficaz y eficientemente el gas natural en una mercancía transportable y eliminando así las barreras entre el suministro y la demanda de gas natural. La DMTM también reducirá la barrera de entrada económica para comercializar campos de gas natural de tamaño pequeño a mediano y ubicados remotamente, que actualmente son tecnológica y económicamente inoperables. Una ventaja adicional será ampliar el valor tecnoeconómico del metano, más allá de su uso primario actual como un combustible barato. El metano como compuesto inerte no es de por sí una materia prima química útil. El metanol, por otra parte, es el combustible sintético y la materia prima química más versátil. El metanol (pero no el metano) es adecuado para ser alimentado en cámaras de reactor como un material de partida en diversos procesos químicos y un precursor para otros tipos de combustibles líquidos. Si la DMTM se vuelve una operación satisfactoria a un nuevo bajo coste, se espera que el metanol sustituya a los compuestos de materia prima actuales más caros, tales como el etileno y el propileno, para producir productos químicos que incluyen ácido acético, acetaldehído, etanol, etilenglicol, estireno y etilbenceno, y diversos productos de hidrocarburo sintético. Además, el metanol también es un excelente portador del combustible hidrógeno. La ausencia de enlaces C-C en el metanol facilita su transformación en hidrógeno puro con una eficiencia del 80 al 90 %.

La conversión directa de metano en metanol (DMTM) en condiciones ambiente, empezando con la funcionalización eficaz del metano, se ha considerado desde hace tiempo una reacción imposible. La presente invención proporciona una vía de conversión directa de metano en metanol para tratar las triples limitaciones de tiempo, coste y eficiencia de la práctica actual para convertir el metano en líquido. En la FIG. 2 se muestra la mejora tecnoeconómica de la conversión del metano en metanol en la presente invención a diferencia del proceso actual.

La presente invención llena un vacío evidente existente en el estado de la técnica, en los campos casi desconectados de la bioquímica, la física en estado sólido y la física y química cuántica. La presente invención presenta novedosos sitios catalíticos de tipo enzima activada por electrones calientes en una plataforma para los procesos de oxidación/reducción (redox) selectiva como se ejemplifican por la oxidación selectiva de metano a metanol en condiciones ambiente y de un modo que imita al mismo proceso en la naturaleza. Los sitios catalíticos se incorporan en ciertos tipos de zeolitas o materiales carbonáceos de soporte que imitan la naturaleza policristalina (multicristalina) de las membranas de zeolita y la estructura interna anisotrópica de los sistemas de poros de las zeolitas. Las actuales tecnologías del estado de la técnica son incapaces de imitar la eficiencia y selectividad de mediación en una oxidación de una sola etapa de CH₄ en CH₃OH como se hace en la naturaleza por las enzimas

metano monooxigenasa (MMO) en condiciones ambiente. Por lo tanto, la presente invención posee el potencial de vencer la incapacidad del estado de la técnica para cumplir el estándar industrial para esa conversión

A pesar de la imposibilidad ostensible (pero evidente) de la eficiente operación artificial de DMTM, la naturaleza ha descubierto no una, sino tres, soluciones para convertir directamente el metano en metanol. La naturaleza ha conseguido producir metanol como producto principal a partir de metano como se demuestra en dos sistemas biológicos (operados por la metano monooxigenasa soluble (MMOs) y la MMO en partículas (MMOp), encontradas en las bacterias metanotróficas, y un sistema cosmológico. El efecto de los rayos cósmicos sobre la formación de metanol a partir de metano en el medio interestelar (MIS) se ha replicado en el laboratorio por irradiación de electrones de H₂O y CH₄ combinados, donde el átomo de H sale del metano por efecto túnel asistido por vibración. En las tres soluciones de la naturaleza, dos enlaces químicos se rompen eficientemente, el enlace que mantiene los dos átomos de oxígeno juntos, y los enlaces carbono-hidrógeno (C-H) extremadamente fuertes en el metano. Los presentes inventores se tropezaron con la posibilidad de que las tres soluciones adoptadas por la naturaleza para DMTM pudieran compartir un denominador común. Es decir, la transferencia de átomos en los procesos de conversión de DMTM adoptados por la naturaleza se hace por tunelización cuántica en vez de excitación o excitación térmica convencional. En realidad, la tasa de tunelización del átomo de hidrógeno aumenta a medida que disminuye la temperatura, que será clásicamente un comportamiento imposible, excepto que los presentes inventores estén lidiando con mecánica cuántica donde la dispersión (una función de temperatura) de las partículas tunelizadas desempeña una función

En la FIG. 3 se muestra la reacción biológicamente catalizada de metano en metanol, que ha sido codiciada por la industria durante décadas.

Han fracasado todas las explotaciones industriales de metanotrofos (también conocidos como metanófilos). La biocatálisis de células completas ha demostrado estar inexorablemente limitada por las operaciones unitarias de bajo rendimiento con limitaciones de transferencia de masa. Además, las MMO no son susceptibles a técnicas de inmovilización estándar y la enzima resistió a todos los intentos de cultivo para fines industriales. Esto se atribuyó al hecho que tanto la MMO soluble (MMOs) como la MMO en partículas (MMOp) unida a la membrana son enzimas de esqueleto multimérico/ de multisubunidad. Las MMOs y MMOp realizan la misma función, es decir, coordinar la reactividad de cuatro sustratos (hidrocarburo, oxígeno, electrones y protones) para producir metanol a partir de metano. Sin embargo, se diferencian estructuralmente, mecanísticamente, y más perplejamente se diferencian en la configuración de sitio activo y los cofactores metálicos. El sitio activo en la MMO contiene un centro de dihierro unido por puente por un átomo de oxígeno (Fe-O-Fe), y el sitio activo en MMOp utiliza cobre. Los presentes inventores, como el resto de la comunidad científica, se quedaron atónitos por el concepto de que la naturaleza pudiera usar dos iones metálicos diferentes, hierro y cobre, para la misma tarea catalítica. En una reacción de MMO clásica, se utilizan dos equivalentes reductores a partir de NAD(P)H para romper el enlace O-O del O₂. A continuación, un átomo de oxígeno es reducido en agua por una reducción de 2 e⁻ y el segundo se incorpora en el metano para dar el metanol

La reacción de DMTM es la clave de la verdadera valorización del gas natural. Por lo tanto, la industria de la energía/química la ha estado buscando durante varias décadas sin un verdadero éxito industrial, aparte de alimentar el interés académico del problema. El estado de la técnica incluye una cantidad considerable de trabajo sintético en la bibliografía que condujo a satisfactorias imitaciones estructurales del sitio activo de MMO. En la FIG. 4 se muestra la analogía entre los sitios activos en las zeolitas intercambiadas con Fe y Cu y los sitios activos propuestos en la metano monooxigenasa soluble (MMOs). Sin embargo, los biomiméticos fueron muy inferiores a los rendimientos de su precedente natural, es decir, la MMO, hasta el punto de ser no funcionales o casi. Este último fracaso fue debido principalmente al hecho de que el sitio activo de la MMO no es uno convencional, sino un sitio "entático". Se denomina así debido a su estado "tenso" de energía poco usual, donde el metal activo se desplaza entre múltiples estados de espín y de valencia, que pareció que eran imposibles de replicar artificialmente. La presente invención confiere a estos biomiméticos ese estado de energía "poco usual" al dotar a los biomiméticos de una fuente de electrones altamente energéticos. Por lo tanto, la presente invención transforma los ineficaces biomiméticos en un potente catalizador con el potencial de rivalizar incluso con la enzima natural.

La reacción $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ se describe como una reacción de ensueño, debido a que requiere proporcionar dos condiciones térmicas simultáneas opuestas, que es físicamente imposible. La baja temperatura "ambiente" para favorecer la formación del metanol como producto final, y la alta temperatura (varios cientos de grados Celsius) para superar la barrera de alta energía de activación. Se requiere añadir una alta energía térmica (normalmente aprox. >500 °C) en la reacción para vencer esa barrera de energía de activación. Sin embargo, la adición de esa energía térmica hará inevitablemente que la termodinámica de la reacción se desplace hacia reacciones secundarias (por ejemplo, $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ y con el tiempo a la reacción estequiométrica: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), con respecto a la reacción objetivo de $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. Nunca se ha fabricado un catalizador artificial que pueda reducir la energía de activación suficiente para que la reacción ocurra a temperatura ambiente a una velocidad aceptable. Además, existe un dilema de espín, esto es debido a que el CH₄ y el CH₃OH poseen estados básicos de singlete, entonces la reacción es de espín prohibido cuando el O₂, cuyo estado de espín prevalente es el estado triple, se usa como oxidante terminal. Esto invocó intentos esporádicos basados en el concepto de reactividad a dos estados (TSR), donde los reactantes pasan por una inversión/transición de espín utilizando metales de transición de

la primera fila abundantes en la tierra e iones de radicales de óxido del elemento que presentan, sin excepción, altas densidades de espín en un átomo de oxígeno terminal. Se ha mostrado que, en la MMOs, la naturaleza utiliza agrupaciones de hierro(IV) de alta valencia-oxo, contenidas en el denominado compuesto Q, que se sabe que es el oxidante más poderoso encontrado en la naturaleza, para provocar los procesos de activación de C-H, donde los restos Fe(IV)-oxo cambian entre los estados de espín $S = 1$ y $S = 2$. A pesar de los intentos por bioimitar la naturaleza, hasta la fecha, ningún catalizador artificial puede convertir eficientemente el metano (CH_4) y oxígeno (O_2) directamente en metanol (CH_3OH) a baja temperatura. Durante más de 100 años, la oxidación selectiva de este simple alcano ha permanecido sin resolver.

La oxidación del metano es una química extremadamente difícil de realizar en el laboratorio debido a que el enlace C-H en el CH_4 tiene la mayor energía de enlace de 104 kcal/mol (435 kJ/mol) entre los sustratos orgánicos. El metano, con su perfecta estructura tetraédrica, es un alcano altamente termodinámicamente estable con una configuración electrónica de tipo gas noble. Tiene una afinidad electrónica despreciablemente pequeña (si no negativa), gran energía de ionización (12,5 eV), enorme banda prohibida HOMO-LUMO (orbital molecular ocupado más alto (HOMO) que se encuentra más bajo y orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO) que se encuentra más alto) y valor de pK extremadamente alto. En la molécula de CH_4 , un orbital s del hidrógeno baja en energía (se estabiliza) y se enlaza con el orbital s del carbono. Los otros tres hidrógenos se enlazan con los orbitales p. Solo los orbitales de enlace se llenan (ningún orbital de antienlace), por lo que la molécula es muy estable. El CH_4 se ha considerado el ácido protónico más débil en la fase gaseosa hasta 2008, cuando el ion LiO^- se descubrió que era un ácido ligeramente más débil (base más fuerte) que el metano.

Aunque existen varios informes sobre la activación de C-H en metano, es decir, la conversión de metano en derivados de metilo a baja temperatura, dichos métodos están todavía lejos de ser prácticos. Cuando la reacción se hace a temperatura más baja, normalmente es compensada por presión más alta, o usando estructuras de óxido metálico que permiten la formación de los llamados sitios "superficiales" de oxígeno α "altamente reactivos" que se forman en sitios de hierro sobre zeolitas de Fe o catalizadores con centros de oxígeno reactivo similares de agrupaciones metal-oxo pequeñas.

Los sitios catalíticos de MMO se caracterizan estructuralmente por un centro dimetálico unido por puentes por oxígeno y se caracteriza funcionalmente por diferentes estados de espín y de oxidación del centro metálico. Las caracterizaciones estructurales y funcionales fueron el objetivo de la presente invención para producir un sistema artificial eficiente análogo al sistema biológico para producir metanol a partir de metano. Sin embargo, los presentes inventores no cayeron en la tentación de enlazar la estructura con la función, que se basa principalmente en la mecánica clásica o electrostática, debido a que la MMO es una enzima poco convencional donde la estructura y la función no están estrechamente unidas. Esto se basa en dos hechos. En primer lugar, el efecto isotópico cinético (EIC) del deuterio para la reacción catalizada por MMO es 50-100, que es posiblemente el mayor observado para cualquier sistema biológico. Es decir, a diferencia de las reacciones enzimáticas clásicas, la reacción catalizada por MMO es independiente de la temperatura. En otras palabras, se trata de una enzima tunelizadora que cataliza una reacción que no avanza de forma clásica (con respecto a la barrera de energía), sino por tunelización a través de, por debajo de o evitando la barrera, que hace que sea independiente de la temperatura de reacción. En segundo lugar, miembros enzimáticos altamente relacionados (por ejemplo, la butano monooxigenasa) y estructuras sintéticas similares no podrían producir la función realizada por MMO. Les pareció a los presentes inventores que el esqueleto de proteína de MMO estaba elaborado de tal forma que usara vibraciones, basadas en no solo el sitio activo, sino la dinámica de proteína completa, para dirigir la alta energía en una dirección específica para ayudar en la transferencia del protón del metano (mediante tunelización) con adición simultánea de un grupo OH para formar metanol. En el caso de la enzima se espera que presente una función de onda electrónica con orbitales moleculares de enzima que están altamente localizados en el centro activo binuclear. Está documentada dicha colocación de los orbitales moleculares de la enzima frontera con sitios catalíticos de la enzima. La estructura diseñada en la presente invención incluye centros bimetalicos unidos por puentes de oxígeno que son estructuralmente similares a los centros catalíticos en MMO. Sin embargo, eso solo no podría reproducir la función de la enzima. Para lograr eso, la presente invención proporcionó un medio electrónico para generar una nube de electrones calientes que se propagan a través de los centros catalíticos en el orbital molecular del metano para debilitar el enlace C-H, suficiente para ser escindido. Este es el mismo efecto producido por la enzima mediante tunelización potenciada vibracionalmente como mecanismo para la transferencia enzimática de hidrógeno.

Aquellos electrones calientes se usan entonces para la activación reductora basada en electrones calientes de sitios catalíticos de átomos metálicos unidos por puentes de oxígeno μ , preferentemente en zeolitas intercambiadas con cobre o hierro o materiales porosos de soporte carbonáceos similares. Los sitios artificiales ahora activados imitan la acción catalítica de sitios análogos en la enzima metano monooxigenasa (MMO), que de forma única, selectiva, directa y eficiente convierte el metano (gas) en metanol (líquido) en condiciones ambiente. Esta función catalítica ha cautivado la industria de la energía ya desde los años 20 a propósito de la aparición de las aspiraciones industriales basadas en la directa de metano en metanol (DMTM). Sin embargo, esa reacción cautivadora no pudo ser verdaderamente imitada por ninguno de los catalizadores artificiales. Esto dejó a industria con la interminable síntesis de múltiples etapas de Fischer-Tropsch (F-T), desarrollada por Franz Fischer y Hans Tropsch en 1923, como el único proceso autorizado comercialmente para producir metanol a partir de metano "sin reparar en gastos". En F-T, el metano debe ser en primer lugar quemado y reformado en CO e H_2 antes de producir el metanol.

La presente invención llena un vacío que existió en las tecnologías del estado de la técnica, que fueron incapaces de imitar la eficiencia y selectividad de la mediación de una oxidación de una sola etapa de CH₄ en CH₃OH como se hace en la naturaleza por las metano monooxigenasas (MMO) en condiciones ambiente. Por lo tanto, la presente invención posee el potencial de vencer la incapacidad del estado de la técnica de cumplir el estándar industrial para dicha conversión.

El documento de patente DE 10 2015 003003 desvela una celda fotoelectroquímica para la producción accionada por luz de hidrógeno y oxígeno a partir de medio acuoso en entorno básico.

MARIJKE H. GROOHTHAERT ET AL: "Selective Oxidation of Methane by the Bis([mu]-oxo)dicopper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolitas", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 127, n.º 5, 15 de enero de 2005 (15-01-2005), páginas 1394-1395, desvela una oxidación de inspiración biológica a baja temperatura de metano en metanol sobre la superficie de una zeolita cargada de Cu. La selectividad hacia la producción de metano se atribuye al núcleo catalítico y a la microestructura de zeolita.

DINESH KUMAR ET AL: "Ultrafast and Efficient Transport of Hot Plasmonic Electrons by Graphene for Pt Free, Highly Efficient Visible-Light Responsive Photocatalyst", NANO LETTERS, vol. 16, n.º 3, 8 de febrero de 2016 (08-02-2016), páginas 1760-1767, desvela una partícula de fotocatalizador para la reducción de CO₂ en ácido fórmico cuyo mecanismo se basa en electrones calientes. La absorción de luz por la nanopartícula plasmónica de Au genera electrones calientes que son extraídos por una envoltura de grafeno, lo que les permite participar en la reacción de reducción en la superficie.

Definiciones

Oxígeno μ : (pronunciado, oxígeno 'mu') describe un complejo de coordinación en donde un único átomo de oxígeno (es decir, ligando (L)) une mediante un puente dos metales (M). Algunas veces, el carácter 'mu', μ , va seguido de un número en subíndice que indica el número de metales unidos al ligando puente. En el presente caso, μ_2 se indica simplemente μ (M- μ -M).

η ('eta'): La η indica la hapticidad del ligando, que es el número de átomos (indicado por un superíndice que sigue a " η ") en el ligando unido al centro metálico. En el presente caso, donde el metano se trata como un ligando coordinado con el centro metálico en la heteroestructura de los presentes inventores, el enlace del metano es tipo η^2 o η^3 (es decir, mediante 2 o 3 átomos de hidrógeno de coordinación). Esto se hace mediante una interacción agóstica en la que los dos electrones implicados en el enlace σ C-H entran en el orbital d vacío de un metal de transición.

Oxígeno α , O $_{\alpha}$ u (oxígeno α): es un anión de radical oxígeno quimiosorbido en la superficie catalítica ((O)_{ad}, también conocido como adátomo) (O $^{\bullet}$) con orientación específica en sitios metálicos superficiales específicos (por ejemplo (Fe^{II}) $_{\alpha}$) formado en materiales porosos dopados con metal (por ejemplo, soporte carbonáceo, tal como algunas zeolitas intercambiadas con metal). Los sitios del oxígeno α se forman cuando las vacantes del oxígeno promueven la adsorción disociativa del O₂ dando como resultado la formación de especies de oxígeno monovalente, O $^{\bullet}$. En comparación, las especies de oxígeno divalentes, O²⁻ y O₂²⁻, también conocidas como oxígeno β , están asociadas con los cationes de sitio β parcialmente reducidos, que es más selectivo para el acoplamiento oxidativo del metano (OCM) al etileno en vez de la oxidación parcial de metano a metanol. Los sitios β se forman cuando las vacantes de oxígeno se reducen, por ejemplo por iones haluro que se dopan dando perovskita, que entonces sustituyen parcialmente al O²⁻ u ocupan las vacantes del oxígeno.

Los sitios del oxígeno α se forman tradicionalmente por reoxidación de complejos (Fe^{II}) $_{\alpha}$, que se estabilizan químicamente en la matriz de zeolita intercambiada con metal. Esa reoxidación de (Fe^{II}) $_{\alpha}$ en zeolitas por O₂ es termodinámicamente desfavorable incluso a 700-900 °C. Sin embargo, las moléculas de óxido nitroso lograron esa tarea oxidativa tras su descomposición sobre zeolita tratada con vapor de agua o zeolita tratada a alta temperatura (200-250 °C), generando una especie de radical oxígeno altamente activa (oxígeno α , O $_{\alpha}$): [(Fe^{II}) $_{\alpha}$ + N₂O → Fe^{III} - O $^{\bullet}$] $_{\alpha}$ + N₂].

A juzgar por el éxito de la conversión del metano en metanol, es probable que el oxígeno α de la presente invención se forme en condiciones ambiente bajo la acción balística de electrones altamente energéticos.

τ ('tau'): indica vida útil de electrones calientes

e^{cal}: electrón caliente

e^{ac}: electrón hidratado

M/P-M//Z: es una heteroestructura catódica, dispuesta en una deposición capa a capa en el siguiente orden desde atrás hacia adelante: Metal/Metal semiconductor (similar a tipo P)/Aislante/Zeolita o material carbonáceo de tipo

zeolita, donde el semiconductor similar al tipo P puede ser cualquier material con una banda prohibida ancha.

NiO_x indica mezcla no estequiométrica de NiO y Ni₂O₃ con más exceso de oxígeno confirmado debido a la mayor relación entre Ni₂O₃ y NiO (es decir, mayor relación entre Ni³⁺ y Ni²⁺). El exceso de átomos de oxígeno en NiO_x crea vacantes en los sitios de catión Ni normalmente ocupados, dando como resultado un comportamiento más similar a semiconductor de tipo p.

Bucle cuasi químico basado en electrones calientes: en la presente invención, "bucle químico" se aplica al uso de un metal con estados de oxidación variables (tales como hierro o cobre), dopado en el material poroso (tal como zeolitas), para transferir oxígeno desde el aire o agua para la oxidación parcial del metano. En este esquema redox cíclico, la vía reductora está mediada por electrones calientes, y la vía oxidativa está mediada por peróxido de hidrógeno, radical hidroxilo y/o aniones superóxido producidos tras la interacción entre electrones calientes tunelizables por energía y agua. El término bucle químico se usa en la presente invención para describir un proceso cíclico donde el oxígeno se suministra indirectamente a través del material portador de oxígeno, tal como óxido metálico u oxígeno de red de un catalizador redox. Básicamente, en una reacción de "bucle químico" tradicional, las partículas de metal se recirculan entre el compartimento de la reacción de oxidación y el compartimento de la reacción de reducción. Es decir, se oxidan las partículas metálicas por oxígeno del aire para formar un óxido metálico, que se transporta al horno de combustión para oxidar el combustible, producir CO₂ y ser convertido de nuevo en metal puro para terminar un ciclo y empezar otro. Por lo tanto, los productos intermedios en las reacciones de bucle químico son principalmente óxidos metálicos. El concepto de bucle químico tiene sus orígenes en la segunda ley de la termodinámica, como se aplica a la reducción de la irreversibilidad del proceso y, por tanto, a la eficiencia energética mejorada del proceso.

El término metal de transición cubre los metales de transición externos (por ejemplo, Fe y Cu) y los metales de transición internos, tales como Ce, que presentan estados de oxidación variables.

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método de conversión de metano en metanol como se define en la reivindicación 1.

En una realización ventajosa del método, la estructura comprende un circuito eléctrico adicional que comprende un nodo conectado de forma conductora a la capa metálica conductora posterior, y se aplica una tensión de polarización negativa a ese nodo, causando el desplazamiento de huecos, por lo que se proporciona la tensión de polarización negativa por una fuente de tensión que tiene un extremo negativo conectado a la capa metálica conductora posterior y un extremo positivo conectado a un potencial de tierra o al ánodo.

En una realización ventajosa adicional del método, el metal en los centros catalíticos de metales de transición son Fe, Cu o mezclas de estos.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un dispositivo para convertir metano en metanol como se definió en la reivindicación 10.

En una realización ventajosa del dispositivo según la invención, el dispositivo comprende además un circuito eléctrico que comprende al menos un terminal catódico conectado de forma conductora a la capa conductora catódica y al menos un terminal anódico conectado de forma conductora al ánodo.

En una realización ventajosa adicional del dispositivo según la invención, el dispositivo comprende además un circuito eléctrico adicional que comprende un nodo conectado de forma conductora a la capa metálica conductora.

Realizaciones ventajosas adicionales se definen en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una tabla de ejemplos de la variedad de productos químicos en los que se pueden convertir industrialmente el metanol,

la Figura 2 es una compilación de los métodos del estado de la técnica para convertir metano en metanol y una comparación con la vía de conversión directa de la presente invención,

la Figura 3 ilustra la reacción DMTM catalizada por la metano monooxigenasa,

las Figuras 4 A a C ilustran la analogía entre los sitios activos en zeolitas intercambiadas con Fe y Cu y los sitios activos propuestos en la metano monooxigenasa en partículas (MMOp) y soluble (MMOs),

la Figura 5 ilustra el control estérico de la selectividad hacia la oxidación del metano a metanol en la presente

invención, en vista de cómo de exigente es espacialmente la extracción basada en radicales OH de un átomo de H a partir de metanol a diferencia del mismo proceso del metano en el interior de sitios activos de zeolita restringidos espacialmente,

5 la Figura 6 muestra una realización general de la presente invención,

la Figura 7 es una representación esquemática de una unidad de dispositivo de conversión de metano en metanol según la presente invención,

10 la Figura 8 ilustra un posible modo de aumentar de escala el proceso de la presente invención,

la Figura 9 muestra la caracterización por RMN del producto del proceso de la presente invención, que muestra el CH₃OH como el único producto en la fase líquida,

15 la Figura 10 muestra una realización de la presente invención donde la geometría plana de los electrodos en las Fig. 6-8 está sustituida por una geometría cilíndrica tubular en forma de una columna.

Descripción detallada de la invención

20 La invención se describe con detalle a continuación, con referencia a los dibujos adjuntos. Las Figuras 1-2 se tratan anteriormente a propósito de los antecedentes técnicos.

La Figura 3 es una representación esquemática de la reacción DMTM catalizada por metano monooxigenasa, que se ha demostrado que es una enzima no industrializable.

25 Las Figuras 4 A-C muestran la analogía entre los sitios activos en zeolitas intercambiadas con Fe y Cu y los sitios activos propuestos en la metano monooxigenasa en partículas (MMOp) y soluble (MMOs) del siguiente modo:

30 La Figura 4A es una vista de la zeolita mordenita intercambiada con cobre (MOR) que muestra la estructura esquemática y la localización de una agrupación de $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ predicha por la teoría funcional de densidad (DFT). El modelo de zeolita contiene átomos de Al emparejados (tipo I) y aislados (tipo II) localizados en la boca del poro del sitio lateral (SP). La agrupación "protónica" es estabilizada por dos centros aniónicos debido a los sitios de red de Al^{SP} en la entrada del sitio del lado de MOR, de manera que los aniones oxígeno fuera del armazón responsables de la activación inicial de C-H están indicando hacia el canal principal de MOR. El sitio activo es la agrupación fuera del armazón de $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ de sitio activo de tipo anillo, en la que la carga positiva que está equilibrada por dos sitios de Al del armazón de la zeolita es análoga a un sitio activo similar, que se ha propuesto para MMOp. Los sitios de dicobre y polinucleares Cu_xO_y ($x = 1-5$) también se han propuesto como posibles sitios catalíticos responsables del metano.

40 La Figura 4B muestra ZSM-5 intercambiada con Fe (oxígeno α), que incorpora lo más probablemente el ion ferrilo (FeO^{2+}), que es análogo al centro activo de MMOs.

45 La Figura 4C es una representación esquemática del componente de hidroxilasa de núcleo de diamante de di- μ -oxo de MMO ($\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$), donde dos átomos de oxígeno individuales (retenidos de O_2) son los ligandos de puente, indicados por el símbolo μ .

50 La presente invención incorpora una estructura para generar electrones altamente energéticos (también conocidos como electrones calientes) con una vida útil más larga que la de los descritos en la técnica contemporánea y en el estado de la técnica al proporcionar una mejora espacial del campo eléctrico e incorporar una estructura que purga los huecos "calientes", que se crean tras la salida de electrones energéticos. Por lo tanto, se previene la recombinación de huecos de electrones, que permite una generación más sostenible de electrones calientes, bajo un campo eléctrico mejorado, para ejercer su función de inducción en la oxidación catalítica de metano a metanol.

55 La combinación de la mejora espacial de la inducción de electrones calientes basada en el campo eléctrico y la capacidad de eliminación de huecos permitió el uso de electrones calientes para mejorar sustancialmente la catálisis heterogénea, que es el objeto principal de la presente invención.

60 Se ha mostrado en el estado de la técnica que los electrones calientes (e^{cal}) poseen energía cinética "no térmica" que es mucho mayor que la temperatura de la red (de ahí el término "caliente"), pero sin embargo no están en equilibrio térmico con sus átomos metálicos. El término 'electrones calientes' indica un conjunto de no equilibrio de portadores altamente energéticos (cerca del nivel de Fermi). El estado de no equilibrio de los electrones calientes (conjuntos de electrones de no equilibrio) se describió por primera vez en los semiconductores. Desde entonces, esta característica de los electrones calientes se ha observado en metales y sistemas superconductores.

65 Los electrones calientes (también conocidos como electrones energéticos) generados en la presente invención se usan para activar la conversión DMTM.

Los electrones calientes se generan cuando la energía externa (por ejemplo, la fotoenergía de una fuente de luz, tal como un láser o un campo eléctrico) es forzada a entrar directamente en el sistema a una velocidad umbral que es superior a la velocidad de salida de energía de ese sistema (por ejemplo, como consecuencia de tener un aislante "dieléctrico" o vacío en la trayectoria de una corriente eléctrica). Otra fuente de esa energía externa que desencadena la generación de electrones calientes es el exceso de energía de una reacción química exotérmica, que cuando se libera en la superficie, desencadena una excitación electrónica no adiabática, dando lugar al flujo de electrones energéticos con una energía de 1-3 eV en una escala de tiempo corta (femtosegundos) antes de que la vibración atómica disipe adiabáticamente la energía (en picosegundos). En el proceso de generación de electrones calientes, las energías cinéticas de una fracción de portadores suben, se 'calientan', y su distribución de velocidades se desvía significativamente de la forma maxwelliana de equilibrio. Esos electrones energéticos tendrán ahora energía suficiente para atravesar la barrera de energía de la heterounión (por ejemplo, la unión metal/aislante o metal/semiconductor), que clásicamente no se podía superar o cruzar. Si esos electrones tunelizados alcanzan el borde de la banda de conducción de la capa aislante, ganan energía en el campo eléctrico de esa banda de conducción. Sin embargo, también pierden algo de energía debido a la dispersión inelástica en la capa dieléctrica, cuya densidad eléctrica es alta. Esos electrones calientes siguen un mecanismo de túnel de Fowler-Nordheim, que puede considerarse como un túnel directo de varias etapas a través de trampas en la capa dieléctrica. De hecho, el transporte de carga en dieléctricos se rige por trampas, donde las vacantes de oxígeno (en óxido de silicio) actúan como trampas de electrones. Bajo un campo eléctrico externo, cuando la densidad de trampas es alta y la distancia entre ellas es corta, los electrones (o huecos) atrapados pueden hacer un túnel entre las trampas vecinas sin ionizarse a la banda de conducción. Dado que las trampas vecinas tienen diferentes niveles de energía, la tunelización de electrones entre esas trampas va acompañada de procesos inelásticos (dispersión) para compensar la diferencia de energía. Por lo tanto, lo mejor para el propósito de los presentes inventores es que los electrones calientes eviten completamente la capa dieléctrica. Si la capa aislante es lo suficientemente fina, normalmente unos pocos nanómetros, entonces los electrones calientes pueden eludir la banda de conducción dieléctrica y alcanzar el siguiente borde de la banda de conducción de la capa posterior (tunelización directa), y mientras atraviesan el campo eléctrico de esa banda de conducción, obtienen una energía cinética mucho mayor. Algunos cálculos de las longitudes de onda de de Broglie para partículas y experimentos mostraron que los electrones energéticos pueden atravesar largas distancias (10-30 Å) en una escala de tiempo tan corta como 10 fs en sistemas biológicos y químicos. Se propuso una distancia de túnel aún mayor en sistemas biológicos con bandas de energía análogas a las encontradas en dispositivos de electrones calientes. En 1941, Albert Szent-Györgyi propuso que los electrones viajan entre enzimas redox inmovilizadas en membranas usando bandas de energía análogas a las que se encuentran en los semiconductores. El panorama cambió radicalmente en 1966, cuando DeVault y Chance demostraron que un citocromo de la bacteria fotosintética *Chromatium vinosum* se oxidaba con una semivida de 2 μ s tras la excitación con un láser de rubí pulsado en una cinética que solo puede explicarse por la tunelización de electrones sobre 30-70 Å, dependiendo de la energía del electrón y de la altura real de la barrera.

Un proceso del estado de la técnica comúnmente usado, desde los años 60, es generar electrones en túnel a través de barreras de óxido metálico aislante mediante la aplicación de tensión a diferentes estructuras catódicas de varias uniones, incluyendo metal/aislante/metal (M/I/M), metal/aislante/semiconductor (M/I/S) y semiconductor/metal/semiconductor (S/M/S).

Los electrones calientes producidos a través de esas uniones pueden dirigirse entonces en "chorro" al vacío, a líquidos aislantes o a disoluciones acuosas de electrolitos. El conductor metálico/aislante/disolución electrolítica (C/I/E) o (M/I/E) fue otra variante de unión, de la que también se informó hace tiempo, en la que la disolución electrolítica se aplicaba sobre una fina película metálica de óxido metálico recubierta sobre cátodo metálico. De hecho, la capacidad de una fracción de electrones en la región de densidad crítica (de la región de energía cercana a la energía de Fermi) para hacer un túnel elástico desde el cátodo metálico a través del aislante (sin pérdida de energía durante el proceso de túnel si el aislante es lo suficientemente fino), hacia diferentes materiales, se demostró por primera vez en agosto de 1960.

Para generar electrones calientes se usan estructuras de heterounión basadas en dos o tres capas (heteroestructuras), en las que diferentes propiedades de los materiales, es decir, diferentes bandas prohibidas, crecen unas sobre otras en multicapas con alternancia de materiales. Dependiendo de la alineación de las bandas de valencia y conducción, se producen etapas de potencial en la interfase. Diversos parámetros, tales como el tipo de conductor (un metal o un semiconductor dopado) usado, la composición de los semiconductores compuestos o del aislante implicado, los espesores de capa o las concentraciones de dopaje permiten, en principio, la ingeniería de cualquier perfil de potencial deseado y las propiedades de la estructura de banda de un dispositivo de heteroestructura. Otra variable, que a menudo se pasa por alto, es el tipo de material hospedador de electrones calientes, que hace que la unión después de que los electrones calientes atraviesan la capa de óxido metálico afecte la vida útil (a menudo indicada por el símbolo τ) de los electrones calientes. Por ejemplo, en el cobre y el oro, τ está fuertemente potenciado, digamos que a diferencia del aluminio. La gran densidad de estados de la banda d por debajo de la energía de Fermi E_F es la responsable de ese fuerte aumento de τ debido al eficaz apantallamiento de electrones (blindaje de los núcleos). El comportamiento dinámico de un portador libre (electrón caliente y/o hueco caliente) bajo campos aplicados viene determinado en parte por la estructura electrónica del material hospedador y en parte por la forma en que el portador deforma o polariza a su hospedador.

Con la invención de técnicas de crecimiento tales como la epitaxia de haces moleculares y la deposición química de vapor organometálico (MOCVD) en los años 70, se hizo posible hacer crecer capas de heteroestructuras a escala atómica.

Las aplicaciones prácticas de los electrones energéticos se limitan principalmente a aquellos electrones con exceso de energía ligeramente superior al nivel de Fermi, que pueden tratarse aproximadamente como partículas independientes. Este tipo de electrones calientes de "menor energía" (que quizá puedan denominarse electrones "calientes") tienen una vida útil mucho más larga que la de los electrones calientes "verdaderos" de mayor energía, que son de vida demasiado corta. Por eso, los electrones calientes de menor energía han encontrado varias aplicaciones. Entre ellas están las memorias flash de estado sólido no volátiles (NV), en las que un espesor de 7-8 nm de óxido metálico (aislante) es el mínimo indispensable para que el chip de memoria flash pueda retener la carga en las puertas flotantes durante al menos 20 años, mientras que un espesor de 4,5 nm provoca una pérdida de carga del 20 % en 4,4 minutos. También cabe mencionar otras aplicaciones basadas en electrones calientes de "menor energía", tales como la microscopía de túnel de barrido, la fotodetección y los diodos emisores de luz.

Mientras que los electrones calientes de menor energía se caracterizan por una vida útil más larga, los electrones calientes de mayor energía tienen una vida corta con un decaimiento biexponencial en una escala de tiempo de femtosegundos, debido a la dispersión y la recombinación de cargas. Estos electrones calientes existen primero en un estado de equilibrio no térmico y luego entran en una fase de termalización rápida bajo el efecto de la dispersión y los procesos electrón-electrón. Posteriormente se equilibran con la red, y en el caso de que un electrón caliente sea el producto de un plasmón superficial inducido por la luz (es decir, oscilaciones incompresibles de electrones en nanoestructuras metálicas), ese equilibrio se produce a través de procesos electrón-fonón (e-p). La generación de esos electrones calientes, en el estado de la técnica, va seguida de relajación temporal ultrarrápida, decaimiento, atrapamiento en estado excitado y recombinación de cargas, en una escala temporal de femtosegundos y en una escala espacial de nanómetros. Estos procesos plagaron los anteriores intentos "industriales" de aplicaciones prácticas basadas en electrones calientes de "alta energía", que pierden su energía demasiado rápido para ser utilizados o aprovechados. Esto se aplica a los intentos de usar electrones calientes de alta energía como reactivos energéticos que catalizan reacciones químicas y rompen enlaces químicos mediante transferencia de energía no térmica, que es el tema de la invención actual. Por ejemplo, la mayoría de los electrones calientes fotogenerados en celdas solares basadas en uniones se termalizan y, por lo tanto, no pueden ser una fuente directa de fotocorriente, pero pueden usarse como una segunda fuente de fotones (mediante recombinación radiativa en contraposición a la desintegración no radiativa) y contribuir así a la generación de fotocorriente adicional. Del mismo modo, la mayoría de las aplicaciones prácticas de los electrones calientes de alta energía se basan en conjuntos cuasi-térmicos (como es el caso del efecto Gunn).

Debido a su vida útil extremadamente corta en el estado de la técnica, las aplicaciones basadas en electrones calientes "energéticos" no pudieron ganar terreno en la industria. La presente invención supera esta limitación usando la mejora espacial de la inducción de electrones calientes basada en el campo eléctrico y la capacidad de eliminación de huecos para producir electrones calientes.

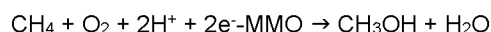
Por cada electrón caliente que sale de la superficie, queda un hueco positivo "caliente" en el metal, donde se acumulan con la generación continua de electrones calientes. Una cierta fracción de los huecos se recombina con electrones de la banda de conducción en la superficie (recombinación superficial, dando lugar a la pérdida por recombinación superficial. Aunque esos huecos calientes están separados espacialmente de los electrones calientes por medio de una barrera de Schottky, aún pueden ganar suficiente energía para atravesar por túnel esa frontera (una vez satisfechos los criterios de momento para atravesar la barrera de Schottky metal-aislante) o sobrepasarla por emisión. Una vez en la capa dieléctrica aislante, los huecos calientes serán propensos a quedar atrapados, donde el principal constituyente de los centros trampa de huecos es O⁻. Es decir, los huecos quedarán atrapados en un puente de oxígeno entre dos átomos en una red de silicio. A partir de entonces, los huecos se mueven saltando entre átomos de oxígeno vecinos, con una movilidad independiente del campo.

En sistemas biológicos análogos, se ha establecido el salto de huecos 20 Å (túnel de etapas múltiples). Esto da lugar a vacantes de oxígeno con múltiples estados de carga, hasta cinco en el caso de óxidos de alta constante dieléctrica como el dióxido de hafnio (HfO₂). Si hay impurezas en el metal que producen electrones calientes, los huecos calientes también pueden quedar atrapados en el metal (donde los huecos se localizan en un anión regular). De lo contrario, los huecos calientes también pueden ser autoatrapados al acoplarse a vibraciones iónicas que afectarían a su masa aparente y podrían inmovilizar eficazmente el hueco caliente (autoatrapamiento). El resultado final será un desplazamiento atómico permanente y la ruptura de la fina capa aislante de óxido metálico. El autoatrapamiento provoca una localización de la energía que puede permitir procesos defectuosos. El atrapamiento y el autoatrapamiento suelen producirse en combinación con una barrera energética entre los estados de autoatrapamiento y no autoatrapamiento, con una interacción de dicho autoatrapamiento intrínseco con el atrapamiento y la localización asociados a defectos o desorden. Esto permite cortocircuitos y el compromiso de generación de electrones calientes de alta energía. A esto hay que añadir la pérdida de energía en la recombinación de electrones calientes/huecos calientes.

Para evitar la disipación de energía basada en huecos calientes, la presente invención utiliza preferentemente óxido

de níquel no estequiométrico, NiO_x , como semiconductor de tipo p en la cara posterior, caracterizado por una banda prohibida ancha, para extraer huecos del metal bajo un efecto de campo eléctrico adicional. Cálculos teóricos bien establecidos y trabajos experimentales confirman la característica del NiO_x como aislante que ofrece un elevado desplazamiento de la banda de conducción y un bajo desplazamiento de la banda de valencia con el Si y, al reducir la altura de la barrera Schottky, puede usarse para la transferencia selectiva de huecos mientras bloquea el transporte de electrones. El IrO_2 también se ha usado para permitir que los radicales de oxígeno eliminen los huecos atrapados. Sin embargo, estas capturas selectivas de huecos sólo pudieron eliminar una fracción de los huecos atrapados. Es probable que esto se deba en parte a que el IrO_2 (y probablemente el NiO_x) se mueve hacia el equilibrio de carga y a la inaccesibilidad de los huecos atrapados en trampas profundas.

Según una realización preferible de la presente invención, se usa NiO_x bajo un campo eléctrico mejorado (a diferencia de la aplicación pasiva de NiO_x en el estado de la técnica) para desplazar efectivamente los huecos formados fuera del sistema al cátodo y por lo tanto confiere un mayor nivel de eficiencia para toda la operación para generar electrones calientes con el propósito de la interrupción no térmica de enlace C-H en metano como una etapa obligatoria en la vía de la oxidación parcial de metano en metanol. En presencia de moléculas de agua en el medio de reacción, los electrones calientes, si alcanzan la banda de conducción del agua, pueden convertirse en electrones hidratados. Éstos son el mismo tipo de especies que también se producen en la radiólisis acuosa y en la fotólisis. Los electrones hidratados (designados por el símbolo e_{ac}^-) tienen una semivida más larga (en una escala de nanosegundos) que la de los electrones calientes, que está en una escala de picosegundos con una vida útil más corta para los electrones calientes más energéticos. Los electrones hidratados se consideran como la entidad química aniónica más pequeña posible; son especies reductoras altamente reactivas, incluso hacia el agua misma y el oxígeno disuelto para formar el radical iónico superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). El peróxido de hidrógeno es un conocido oxidante del metano en metanol. Además, el radical hidroxilo es el único radical oxi con una energía de formación de enlaces suficientemente grande para romper el enlace C-H del metano y, de este modo, llevar a cabo la química neta de las metano monooxigenasas:



Cabe señalar que los electrones hidratados pueden compartir la misma entidad que los electrones solvatados, pero difieren en el nivel de energía y la dinámica. La observación basada en electrones solvatados se remonta a Humphry Davy, quien describió en su libro de laboratorio de 1808 la “bella apariencia metálica” y el “color azul fino” observados cuando se calientan cristales de potasio en presencia de vapor de amoníaco. Un siglo más tarde, C. Kraus atribuyó en 1908 esa observación al equilibrio de disociación $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + e^-$, cuando un metal alcalino se disuelve en amoníaco líquido ($\text{M} + x\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{M}(\text{NH}_3)_{a-x}] + e^-(\text{NH}_3)_x$). Se necesita un número mucho mayor de moléculas de amoníaco (aprox. 32-40) para solvatar lentamente un electrón dado, mientras que un electrón caliente puede ser hidratado rápidamente por solo tres moléculas de agua.

Si bien la invención actual demuestra la eficacia del enfoque basado en electrones calientes para oxidar el metano, cualquier oxidación selectiva satisfactoria del metano, donde el metanol es el producto final, debe proporcionar medios para evitar la oxidación posterior del metanol. Se dedujo que el control estérico de la oxidación del metano y la inestabilidad del complejo de transición entre el metanol y el metal de transición catalítico eran los medios probablemente utilizados por la naturaleza, así como en la invención actual, para hacer la oxidación del metano selectiva hacia el metanol.

Las FIG. 5 *i-iii* muestran el principio del control estérico de la selectividad de oxidación de metano a metanol en la presente invención a la luz de lo espacialmente exigente que sea la extracción basada en radicales OH de un átomo de H del metanol en comparación con el mismo proceso en metano dentro de los sitios activos de la zeolita restringidos espacialmente.

En la FIG. 5*i* se representa la superficie esquemática de energía potencial para la reacción entre el radical OH y el metanol, con todas las energías dadas en kJ mol^{-1} en relación con los reactivos. \underline{P} se refiere al complejo de enlace de hidrógeno antes de la reacción entre el radical OH y la molécula de metanol. TS-H y TS-M representan estados de transición situados en las barreras a los estados de transición formados por el radical OH itinerante que extrae el átomo H del grupo hidroxilo (TS-H) o uno de los átomos H del grupo metilo (TS-M), respectivamente. Los coeficientes de velocidad macroscópica $k_{1,1}$ y $k_{1,-1}$ corresponden a la formación y redisociación del complejo antes de la reacción y $k_{1,2}$ corresponde a la extracción de hidrógeno a través de cualquiera de los dos estados de transición. El complejo de enlace de hidrógeno antes de la reacción se caracteriza por ser un complejo de enlace de hidrógeno débil ($-20,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Alrededor de la temperatura ambiente y por encima de ella, este complejo débilmente unido tiene una vida útil demasiado corta para permitir una extracción significativa basada en la tunelización de un átomo de hidrógeno en metanol. Así pues, este mecanismo de oxidación del metanol es más pronunciado a temperatura muy baja, como ocurre en las condiciones de baja temperatura de las nubes moleculares interestelares.

La FIG. 5 *ii* es una representación esquemática del enlace $\text{OH}\cdots\text{OHCH}_3$ muy laxo, donde el enlace de hidrógeno entre el OH y el OHCH_3 está separado por una distancia de 1,806 Å, en el complejo de enlace de hidrógeno antes de la reacción para la oxidación del metanol. Las distancias entre átomos se muestran en Angstroms.

La FIG. 5 *iii* es una representación esquemática del CH₄, coordinado con el centro del metal de transición para mostrar los tamaños de enlace en comparación con el del metanol. Hay un mínimo de dos líneas de coordinación entre el metano y el metal de transición que cataliza la oxidación del metano. Se muestra un modo de coordinación optimizado geométricamente del CH₄ con el centro del metal de transición, con dos posibles modos de coordinación para la unión del metano al centro del metal de transición (M), con dos átomos de hidrógeno de coordinación $\eta^2\text{-H}_2$ o un hidrógeno y un átomo de carbono $\eta^2\text{-C,H}$.

En el complejo antes de la reacción $\text{OH}\cdots\text{OHCH}_3$, el OH se desplaza y extrae uno de los átomos de H del grupo metilo, o el átomo de H de la reacción del grupo hidroxilo. Esto lleva a suponer que la oxidación del metanol a formaldehído basada en radicales hidroxilo es más exigente espacialmente que la del metano a metanol. Esta conclusión se ve apoyada por los datos experimentales que indican que cuando la oxidación del metanol se realiza en una zeolita, ésta debe tener un tamaño de poro de mediano a grande y ser tratada para cambiar sus parámetros geométricos y modificar sus propiedades catalíticas ácidas y/o redox. Por lo tanto, el tamaño de poro de la zeolita o el tamaño de las jaulas catalíticas se convierte en una herramienta para mejorar la selectividad de la reacción a favor del metanol como producto principal o único en la fase líquida.

No existe ninguna vía oxidativa termodinámica o química en la que la oxidación del metano, que comienza con la escisión del enlace C-H muy estable, termine con la formación de metanol. Un catalizador que pueda usarse para la hidroxilación del enlace C-H muy fuerte del metano también debería oxidar el producto metanol, posiblemente hasta los productos finales de H₂O y CO₂. En principio, el metanol se oxida más fácilmente (en formaldehído) que el metano en metanol. Si el HOMO del nuevo compuesto (es decir, el metanol) es más alto en energía que el HOMO del enlace C-H (en el metano), entonces el nuevo compuesto será más reactivo como nucleófilo (es decir, más susceptible a la unión electrófila) y más fácil de oxidar aún más. Esto es lo que ocurre en este caso. En el metanol, ese orbital es antienlazante con el par solitario (par no enlazante) del oxígeno. Esto hace que el orbital donante en el metanol esté más cerca (que en el metano) del orbital aceptor $\text{dp}\sigma^*$, que es el orbital de espín α más bajo (es decir, $m_s = +1/2$) desocupado, formado por la hibridación del orbital d de un átomo de Fe y el orbital p de un átomo de O en FeO^{2+} . Cuanto más cercana es la banda prohibida energética entre el orbital donante y el aceptor, más factible es la interacción donante-aceptor. Esto hace que el metanol sea más fácilmente oxidado que el metano por el FeO^{2+} . Sin embargo, cuando se forma metanol, al final de la vía de reacción, el hierro en ese punto no está en su estado de alto espín sino en su estado de oxidación de bajo espín, inestable, Fe(I) , y el complejo metanol-Fe estará en la forma $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$. Esta condición momentánea no favorece la oxidación posterior del metanol, antes de ser desorbido del metal. En el caso de la MMO, basándose en trabajos computacionales previos, se propuso un factor inhibidor en forma de impedimento estérico sobre el metanol, que es más voluminoso y más polar que el metano, para que la reacción fuera selectiva para la oxidación del metano. La invención actual utiliza estructuras de zeolita bien conocidas que proporcionan un impedimento estérico para el metanol, análogo al que existe en la MMO.

Las zeolitas se conocen principalmente como aluminosilicatos micro y nanoporosos con diversas relaciones Si-Al. Estas zeolitas están formadas estructuralmente por tetraedros unidos entre sí en las esquinas para formar una red 3D. Los tetraedros consisten en un átomo "T" en el centro, como Si o Al, unido a cuatro átomos de oxígeno en las esquinas. Los tetraedros están organizados de tal manera que proporcionan una plétora de tipos de armazones conocidas actualmente, cada una con una topología única y un código de tres letras asignado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA). El tamaño de los canales y poros de la zeolita viene determinado por el tamaño del anillo, que es el número de átomos T unidos entre sí (con átomos de oxígeno entre los átomos T) para formar un anillo. Estas aberturas de poro consisten en anillos de 6, 8, 9, 10, 12, 14, 18 y 20 miembros.

También existen varios tipos que no son aluminosilicatos, tales como las zeolitas de aluminofosfato y la zeolita de germanato (por ejemplo, SBN, material UCSB-9, inventado por la Universidad de California, Santa Bárbara, con la fórmula $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_8] [\text{Ga}_8\text{Ge}_{12}\text{O}_{40}]$ - Santa Barbra Nine. El SBN ha demostrado tener una excelente capacidad para capturar metano de forma selectiva. Ejemplos de estructuras de zeolita con canales unidimensionales y un diámetro que es óptimo para las moléculas de metano son la zeolita ZON (ZAPO-M1 - fórmula: $[(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+)_8] [\text{Zn}_8\text{Al}_{24}\text{P}_{32}\text{O}_{128}]$ - ZON $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$ = tetrametilamonio, inventada en 1995) y FER (ferrierita - fórmula: $[\text{Mg}^{2+}_2 \text{Na}^+_2 (\text{H}_2\text{O})_{18}] [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$ - FER, inventada en 1978). Para el fin de la oxidación selectiva del metano, las zeolitas se suelen dopar con metales de transición (Ce, Cu o Fe (zeolitas intercambiadas con metales Ce, Cu o Fe (también llamadas "zeolitas dopadas con metales")), que han demostrado ser prometedoras. Dado que el Si tiene una carga de 4+ y el Al de 3+, la sustitución isomorfa de Al por Si da lugar a una estructura con carga negativa, que se compensa con cationes. Este es el origen de la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas.

Las estructuras de las zeolitas presentan una propiedad geométrica denominada 'ventana de flexibilidad', que cambia de tamaño al interactuar con moléculas hospedadoras. Dentro de los armazones de las zeolitas, los átomos de oxígeno se tratan como articulaciones esféricas libres de fuerzas, que se supone que actúan como articulaciones esféricas libres de fuerzas que giran libremente, alrededor de las cuales pueden rotar los bloques de construcción poliédricos. El sistema de articulaciones y barras forma entramados periódicos. Fuera de la ventana de flexibilidad, las distorsiones de la estructura pueden ser geométricas. Este efecto estérico se minimiza en las zeolitas cuando se aumenta la flexibilidad dinámica, por ejemplo, mediante la incorporación de germanio. En dichos casos, las moléculas con un diámetro cinético mayor que la entrada de los poros de las zeolitas pueden ser adsorbidas y difundidas a través de esa zeolita "flexible".

Las estructuras de armazón de las zeolitas pueden contener cavidades enlazadas, canales y jaulas con efecto de confinamiento, donde las nanojaulas pequeñas actúan como nanorreactores. Las zeolitas dopadas con Fe o Cu han mostrado algunas características análogas con el centro activo de MMO, incluyendo el centro tri- o dimetalico unidos por puente por un átomo de oxígeno. La analogía entre estas zeolitas y MMO se extiende para incluir el impedimento estérico que impiden que la molécula de metanol más voluminosa se acerque lo suficiente al núcleo de oxígeno oxo para beneficiarse del estado electrónico favorable que es crítico para la oxidación. Por ejemplo, el octaedro truncado conocido como jaula β de los armazones de aluminosilicato de faujasita puede diseñarse para impedir que el metanol entre en contacto con el centro catalítico. La ventana de flexibilidad extrínseca puede verse limitada no solo en compresión, sino también en expansión, ya que las jaulas beta de un armazón expandido al máximo carecen de la flexibilidad para adaptar contenidos voluminosos, tales como el metanol, especialmente en presencia de moléculas menos voluminosas tales como las moléculas de agua. En nuestro caso, las moléculas de metano son moléculas menos voluminosas que competirían satisfactoriamente con el metanol por ocupar esas jaulas. Una vez formado el metanol, no se acomodaría fácilmente dentro de esas jaulas y se desorbería fuera del complejo inestable metanol-Fe, donde el Fe está en forma de un estado de oxidación inestable de Fe(I). Además, el metanol se enfrenta a restricciones estéricas para pasar a través de las ventanas de 8 anillos en las zeolitas de poros pequeños y en los zeotipos, es decir, materiales similares a las zeolitas con una estructura cristalina similar, propiedades finamente ajustadas pero composición química diferente. En el armazón de la zeolita sodalita (SOD), el impedimento estérico impide que el metanol se sitúe en las ventanas de seis anillos, por lo que la molécula se sitúa (como fisisorbida en lugar de quimisorbida) en la región de jaula más abierta de la estructura. La mordenita intercambiada con cobre (MOR) tiene canales de anillos de 12 miembros no cortados (12-MR) con sitios de anillos de 8 miembros, y se usó para la conversión selectiva de metano en metanol. A pesar de sus grandes poros, se postuló que MOR tiene restricciones estéricas similares a las encontradas para la cavidad hidrófoba formada por las subunidades pmoA y pmoC de MMOp. Este efecto estérico está quizás más potenciado en zeolitas de poro pequeño, tales como AEI, CHA, AFX que en zeolitas de poro medio, tales como ZSM-S (MFI), o zeolitas de poro grande, tales como MOR.

Además del efecto estérico, también existe el efecto de confinamiento de las zeolitas. La idea básica de este efecto es que los orbitales de la molécula dentro de la jaula de la zeolita no se extienden por todo el espacio, como ocurre en la fase gaseosa. Por ejemplo, se sabe que la zeolita ZSM-5 con un tamaño de anillo medio de 10 miembros posee distintos efectos estéricos y propiedades de tamizado para moléculas que tienen un diámetro cinético $>6,9$ Å. Dado que el diámetro cinético del metano es de $\sim 3,7$ Å, debería adsorberse y difundirse fácilmente a través de esa zeolita. Sin embargo, cuando alcanza el sitio de la especie metálica situada en la pared del anillo, el metano empieza a sufrir el confinamiento del espacio debido a la naturaleza nanoporosa de la zeolita. Esto obliga al enlace entre el metano y el metal catalítico activo a adoptar una estructura doblada, lo que debilita la energía de adsorción del metano y aumenta su probabilidad de ser activado. Es decir, cuanto menor sea el ángulo \angle O-metal-carbono, más débil será la energía de enlace. Se supone que este efecto de confinamiento es más pronunciado en el metanol, cuyo diámetro cinético es $>3,7$ Å y el momento dipolar (D) es 1,70, a diferencia del metano, que es apolar. Sin embargo, en el estado de la técnica informado, mientras que el metanol recién formado se encuentra espacialmente bajo el efecto de confinamiento de la zeolita y puede estar estéricamente obstaculizado contra la oxidación posterior, de alguna manera permanece adsorbido en la pared de los canales y no se libera espontáneamente. Así, la desorción de metanol se convierte en la etapa determinante de la velocidad de la reacción, como se pone de manifiesto en un experimento que muestra que se hizo reaccionar metano a 60 °C, pero luego se elevó la temperatura a 200 °C para obtener metanol, con tratamiento de agua. Así pues, la estrategia más eficaz para evitar que el metanol siga oxidándose es eliminarlo del sistema en cuanto se forma. La presente invención utiliza electrones calientes, que poseen la capacidad de estimular no térmicamente la desorción de moléculas "polares" adsorbidas en la superficie de los metales. Esto ocurre por medio de electrones calientes que saltan e interactúan con el orbital π (que está ausente en el metano pero existe en el metanol) de la molécula adsorbida. La repulsión coulombiana electrón-electrón y la transferencia vibracional de energía son lo suficientemente grandes como para superar la energía de desorción. También pueden provocar la excitación de los modos vibracionales y/o rotacionales internos de la molécula desorbida.

Si la oxidación posterior del metanol basada en los sitios catalíticos se impide mediante el efecto colectivo del impedimento estérico estructuralmente impuesto por la zeolita, el efecto del confinamiento de los sitios catalíticos y la desorción no térmica inducida por electrones calientes del metanol de la superficie de la zeolita, cabría esperar que la sobreoxidación estuviera mediada por radicales hidroxilo generados por electrones calientes. Sin embargo, la extracción de un átomo de H del metanol basada en radicales OH es demasiado exigente espacialmente (FIG. 5) para tener lugar en las jaulas restringidas de las zeolitas.

La oxidación del metanol basada en el OH comienza con la formación de un complejo de enlace de hidrógeno entre el radical hidroxilo y el metanol para formar $\text{OH}\cdots\text{OHCH}_3$ (también conocido como complejo antes de la reacción). Este complejo debe ser lo suficientemente duradero contra la redisociación para aumentar la probabilidad de tunelización para extraer un átomo de hidrógeno del metano. Sin embargo, alrededor de la temperatura ambiente y por encima de ella, como en el caso de la presente invención, este complejo débilmente unido tiene una vida útil demasiado corta para permitir una eliminación significativa basada en la tunelización de un átomo de hidrógeno en el metanol. Esto explica por qué este mecanismo de oxidación del metanol es más pronunciado a temperatura muy baja, como es característico de las condiciones de temperatura de las nubes moleculares interestelares, donde se

detectan productos de oxidación del metanol.

Si el $\text{OH}\cdots\text{OHCH}_3$ vive lo suficiente, entonces el radical hidroxilo deambula para extraer un átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo o del grupo metilo del metanol, para formar $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, o $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, respectivamente, y proceder a formar formaldehído ($\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$, o $\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$).

La estructura del complejo antes de la reacción ($\text{OH}\cdots\text{OHCH}_3$) es muy laxa (FIG. 5), con un enlace de hidrógeno en el que la separación entre OH y OHCH_3 es de 1,806 Å. Además, la disposición espacial de las nubes de electrones en los enlaces relevantes, así como los requisitos rotacionales, llevan a suponer que la oxidación del metanol a formaldehído basada en radicales hidroxilo es más exigente espacialmente que la del metano en metanol. Esta conclusión se ve respaldada por los datos experimentales que indican que cuando la oxidación del metanol se realiza en una zeolita, esa zeolita debe tener un tamaño de poro de mediano a grande y ser tratada para cambiar sus parámetros geométricos y modificar sus propiedades catalíticas ácidas y/o redox. Por lo tanto, el tamaño de poro de la zeolita o el tamaño de las jaulas catalíticas se convierte en una herramienta para mejorar la selectividad de la reacción a favor del metanol como producto principal y en algunos casos único.

Las estructuras de las zeolitas permiten un margen de maniobra para mejorar la selectividad de la oxidación de metano en metanol. El armazón ordenado (F) de la zeolita se denomina red cristalina; en su superficie externa o en el interior de sus canales, cavidades o jaulas existen sitios fuera de la estructura (EF), que se forman durante la síntesis o el tratamiento posterior a la síntesis, y albergan especies "catiónicas" intercambiables que equilibran la carga negativa de la estructura. Los sitios EF contribuyen a estabilizar el armazón y también contienen sitios catalíticamente activos adicionales. Los sitios EF también pueden estrechar el tamaño de los canales de la zeolita o de sus bocas, mejorando así el efecto de la selectividad.

La presente invención proporciona un nano/microentorno en el que es probable que se produzca un cruce de espín (SCO) basado en metales a través de la transferencia de energía bajo el impacto directo de electrones calientes generados en pulsos. Esto debería proporcionar un medio para desplazar el metal entre los estados de baja y alta oxidación y espín durante y entre pulsos de electrones calientes, lo que refleja (pero no imita) el escenario de desplazamiento entre diferentes estados de oxidación y espín del hierro en el centro activo de MMOs. Esta conclusión se basa en el hecho de que los compuestos metálicos experimentan un cambio en la configuración electrónica y el cruce de espín (SCO) en respuesta a una entrada externa, tal como el calor, la luz, la presión, la irradiación, la temperatura o los cambios en el campo magnético. La presente invención proporciona así un nuevo bucle cuasi químico basado en electrones calientes, en el que tiene lugar un esquema redox cíclico y un desplazamiento del metal catalítico entre diferentes estados de espín y valencia. Esto se consigue a través de una vía reductora mediada por electrones calientes, mientras que la vía oxidativa está mediada por peróxido de hidrógeno, radicales hidroxilo y/o aniones superóxido, producidos por la interacción entre electrones calientes sintonizables energéticamente y agua.

En una realización alternativa, se omite la capa aislante, de modo que la heteroestructura se convierte en MP/MZ en lugar de MP/MIZ. No obstante, se seguía midiendo una corriente de emisión del orden de $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a una tensión de polarización de $>5,2 \text{ V}$, lo que presumiblemente refleja la función de trabajo de la superficie del compuesto de zeolita. Esto significa que seguía habiendo generación de electrones calientes en ausencia de la capa aislante. Aunque esto fue muy inesperado, puede explicarse en parte con la escasa luz que ofrecen algunas publicaciones dispersas relacionadas con la química de coordinación y las estructuras electrónicas. Cuando un complejo de metal de transición entra en la cavidad de la zeolita, forma una doble capa en las cavidades de la zeolita con un campo eléctrico existente entre la doble capa. Ese campo eléctrico altera los niveles de energía y el comportamiento químico de los complejos de metales de transición, en los que el orbital molecular del complejo metálico no puede extenderse por todo el espacio, sino que queda restringido dentro de la dimensión de las jaulas de zeolita. El campo eléctrico que actúa dentro de la matriz de la zeolita hace que la posición de los niveles HOMO y LUMO de los complejos metálicos cambie en varias zeolitas, mientras que el armazón de la zeolita actúa intrínsecamente como aislante. Las zeolitas de aluminosilicato se consideran aislantes con una banda prohibida ancha de aproximadamente 7 eV, que es ligeramente inferior a la del SiO_2 (es decir, 8,9 eV). En el armazón de aluminosilicato de la zeolita, el Si tiene una carga de 4^+ y el Al tiene una carga de 3^+ . Así pues, la sustitución isomorfa de Al por Si da lugar a un armazón cargado negativamente, que repelería los electrones, en función de la compensación de carga realizada por los cationes dopados. Ello debería conducir a la formación de una barrera Schottky análoga en la unión, lo que desencadenaría la generación de electrones calientes "energéticos" que lograrían acumular energía por encima de la barrera y, por tanto, abrirse paso a través de ella. Ese efecto basado en la red de zeolitas combinado con el campo eléctrico heterogéneo inducido por la estructura anisotrópica interna de la zeolita explicaría la generación de electrones calientes en la heteroestructura MP/MZ presentada en esta realización de la presente invención.

Se espera que la omisión de la capa de óxido metálico (es decir, la capa aislante) tenga un impacto positivo progresivo en el potencial tecnoeconómico de la invención, relacionado con la producción en masa. Así, en lugar de usar obleas similares a las usadas en la industria informática, pueden usarse capas de zeolitas o materiales porosos de soporte carbonosos adecuados más baratos depositados sobre metales conductores, tales como el acero o materiales más baratos (por ejemplo, aluminio). Por ejemplo, esto se hace mediante procesos de crecimiento de

cinta sobre sustrato (RGS), ya disponibles para la fabricación de celdas solares, en los que se usan diferentes tecnologías (por ejemplo, el crecimiento alimentado por película definida en el borde (EFG), String Ribbon (SR) y la tecnología de red dendrítica) para estabilizar los bordes. Así pues, los elevados costes asociados a la fabricación de obleas pueden evitarse sustituyendo las etapas de corte de las obleas por una producción continua de una fina lámina u hoja directamente a partir de un metal fundido.

Está bien documentado en la bibliografía de dominio público que la presencia de puntas/protuberancias afiladas en la superficie provoca un factor de mejora geométrica (indicado por β) de la emisión de campo. La emisión de campo es la expulsión de electrones de la superficie metálica mediante tunelización mecánica cuántica bajo el efecto de un campo eléctrico, regida por el modelo de Fowler-Nordheim. Cuanto mayor es β , mayor es la concentración de campo y, por tanto, menor es la tensión umbral efectiva para la emisión. Así pues, las superficies anisótropas (rugosidad superficial) con protuberancias afiladas deberían tener la capacidad de crear aumentos del campo electromagnético alrededor de sus protuberancias superficiales (con respecto a la superficie inferior). Esto conduce a un aumento de la población de electrones calientes en esas puntas/protuberancias.

Se sabe que el ajuste de la rugosidad de la superficie y de la geometría de la estructura para crear un campo eléctrico heterogéneo (a diferencia del campo eléctrico uniforme cuando se usa una capa aislante plana de espesor uniforme) aumenta la generación de electrones calientes. Además, existen deficiencias en los dispositivos de electrones calientes que se basan en un campo eléctrico heterogéneo, que induce una intensidad de campo localizada en puntas afiladas de la superficie del material que emite electrones calientes. Las formas y configuraciones geométricas de esas puntas son propensas a las deformaciones, la más leve de las cuales tendrá efectos sustanciales en la densidad de emisión de electrones calientes. Incluso si esas deformaciones no son el resultado de imperfecciones de fabricación, inevitablemente aparecen durante el curso de la operación, donde los contaminantes cargados son atraídos y colisionan con esas puntas, causando daños, lo que altera la topología de esas puntas. Esto sin duda compromete la eficiencia y vida útil de esos dispositivos.

Una ventaja de la presente invención es que el campo eléctrico heterogéneo que induce la generación de electrones calientes se crea dentro de la estructura de la zeolita (más que en la superficie) debido a la heterogeneidad de los canales internos de la zeolita. Es decir, los electrones energéticos están colocados con los centros catalíticos en las jaulas de las zeolitas. Esto refleja el sitio "entático" en MMO, caracterizado por un estado "tenso" de energía poco usual en el que se activa la molécula de metano.

Los electrodos mejorados geométricamente, mediante protuberancias (simbolizadas por nanoconos) en la superficie, generan un campo eléctrico heterogéneo, con mayores concentraciones de campo en los bordes, lo que crea una diferencia en las energías de Fermi entre la superficie inferior del metal y las puntas de los nanoconos. Esto crea una barrera de tipo Schottky, que es inherentemente sensible a la diferencia de energías de Fermi entre la superficie inferior del metal y las puntas de los nanoconos. Por lo tanto, los electrones calientes pueden generarse con una intensidad que es inversamente proporcional al radio de conicidad del nanocono y tras alcanzar un umbral de radio de conicidad que depende del tipo de metal usado.

En la presente invención, el campo eléctrico heterogéneo se induce usando material de soporte (por ejemplo, zeolitas) con una estructura interna heterogénea. Estas estructuras heterogéneas internas están más cerca del electrodo que las protuberancias superficiales distantes y, por lo tanto, tienen una ventaja espacial para influir en el campo eléctrico. Debido a las características físicas, químicas y geométricas de las zeolitas dopadas con metales usadas, el peculiar confinamiento estructural interno conduce a un comportamiento inusual de electrones y huecos con profundas consecuencias en términos de conversión de metano en metanol.

Para los emisores de electrones túnel basados en capas finas de aislante, es bien sabido que la capa aislante "I" debe ser fina (unos pocos nanómetros) y uniforme, lo que supone un reto de fabricación. Además, durante el funcionamiento, la degradación de esa capa aislante (rotura del enlace Si-O-Si) resulta inevitable debido a la tensión eléctrica, la dispersión de electrones, el atrapamiento de huecos y la tensión física debida a la expansión de volumen de (de Si a SiO₂, en el caso de la interfaz Si/SiO₂). Esos inconvenientes se abordan en la presente invención, en la que esa capa aislante de óxido actúa como un elemento auxiliar, pero no el elemento principal que induce la acumulación espacial de carga en una región hasta que se alcanza el umbral para la conducción por túnel, al aplicar un campo eléctrico externo. Por lo tanto, fue posible omitir la capa de óxido metálico de la heteroestructura descrita en la realización principal sin perjudicar la funcionalidad de la invención, y que elimina un cuello de botella en el futuro proceso de fabricación de la presente invención.

En la FIG. 6 se muestra una realización general de la presente invención. Representa una estructura y un proceso para convertir selectivamente metano en metanol en condiciones ambiente y de manera escalable mediante simulación electrónica del mismo proceso realizado en la naturaleza por la enzima metano monooxigenasa, así como en el proceso observado astrofísicamente de la misma conversión. La figura es una representación esquemática de componentes, conexiones y circuitos; se muestran parámetros de espesores de capas, tensiones y dimensiones. La estructura del cátodo en capas se muestra en la parte derecha de la FIG. 6 en una vista en despiece, con las capas indicadas por los siguientes números:

1 es una capa de un metal conductor, preferiblemente Al,

2 es una capa para el propósito de desplazar huecos, ventajosamente P-NiO_x (ventajosamente de un espesor ~40 nm) o materiales semiconductores alternativos similares al tipo P o de banda prohibida ancha,

3 es una capa de Si elemental (metal) (espesor ventajoso ~>20 nm),

4 es una capa aislante, por ejemplo SiO₂ (espesor ventajoso ~4 nm) o cualquier aislante verdadero (es decir, nivel de Fermi en la región de banda prohibida media). Puede ser un óxido metálico dieléctrico de κ alto "kappa alto", por lo que puede usarse una capa más gruesa,

5 es una capa de material de soporte poroso, ventajosamente una zeolita dopada con un elemento de transición, tal como zeolita intercambiada con cobre, cerio o hierro, preferiblemente de espesor > 500 nm (por ejemplo, ZSM-5, MOR, FAU, etc.). También pueden usarse materiales carbonosos alternativos, tales como nanotubos, grafeno y fullerenos cilíndricos con geometría plana o tubular/cilíndrica,

6 es una placa anódica, preferiblemente formada de cobre o material de aleación de cobre, o material compuesto con buena conductividad, situada ventajosamente a aproximadamente 2-3 mm del material de soporte poroso,

7 representa una extensión de la capa metálica más allá del área activa para permitir la realización de conexiones eléctricas mecánicas,

8 indica un detalle ampliado de un sitio activo (cavidad catalítica) en el soporte poroso, mostrando un átomo metálico 9 confinado con puente de oxígeno μ y un electrón caliente entrante 10, así como materiales de partida entrantes y productos salientes.

Además en la FIG. 6, EMC indica el circuito de emisión de electrones, HSC indica el circuito de desplazamiento de huecos, que en una realización alternativa puede ser configurado como una conexión a tierra, A indica amperímetros, V_c es la tensión del colector (ánodo), V_{POLARIZACIÓN} es la tensión de polarización, I_t es la corriente de transmisión e I_E es la corriente de emisión que llega al ánodo.

Una realización general de la presente invención utiliza, por tanto, un dispositivo eléctrico en el que el ánodo es una placa metálica y los componentes de la heteroestructura catódica están dispuestos capa a capa depositados en el siguiente orden de atrás hacia delante del extremo emisor de electrones calientes del dispositivo: Semiconductor (similar a tipo P) metálico/Metal-Aislante-Zeolita (MP/MIZ). El componente MIZ (*circuito de emisión de electrones (EMC)*) está destinado a generar electrones calientes, mientras que el componente MP (*circuito de desplazamiento de huecos (HSC)*) está destinado a desplazar fuera del dispositivo los "huecos calientes" que quedan en la interfase metálica tras la emisión del electrón caliente. La capa metálica se extiende ventajosamente más allá de la zona activa para permitir la realización de conexiones eléctricas mecánicas. La placa metálica que funciona como ánodo suele ser algunos milímetros mayor que el área activa de emisiones de electrones energéticos y la cubre por completo para minimizar el número de electrones emitidos que escapan del ánodo (también conocido como colector). El EMC y el HSC pueden compartir un electrodo anódico común, pero deben estar polarizados entre sí o el HSC, en lugar de ser un circuito de bucle cerrado, puede estar conectado a tierra.

En una realización preferida, la presente invención proporciona la activación reductora basada en electrones calientes de sitios catalíticos de átomos metálicos con puente de oxígeno μ en zeolitas intercambiadas con cobre o hierro. Las zeolitas intercambiadas con metales pueden ser cualquiera de las zeolitas disponibles en el dominio público, por ejemplo, zeolitas de poro pequeño tales como AEI, CHA, AFX; zeolitas de poro medio, tales como ZSM-5 (MFI) y zeolitas de poro grande, tales como MOR.

En realizaciones alternativas de la invención, los átomos metálicos con puente de oxígeno μ pueden anclarse (dispersarse o incrustarse) en diferentes materiales carbonosos, tales como nanotubos, grafeno y fullerenos cilíndricos. Aunque una geometría plana es útil, también pueden usarse geometrías tubulares en diferentes realizaciones de la invención para maximizar el área superficial de interacción. Si el metano se convierte primero en especies intermedias de metoxi o en un complejo de metil-metal, anclado en el metal, antes de la segunda etapa de formación de metanol, la estabilidad energética de las especies "ancladas" injertadas varía en función de los materiales usados para soportar los átomos metálicos con puente de oxígeno μ . Cuanto menos estable energéticamente sea el producto intermedio anclado, mayor será la velocidad de formación del metanol. Por lo tanto, debe entenderse que la realización ilustrada se ha expuesto únicamente a título de ejemplo y que no debe tomarse como limitante de la invención como se define en las reivindicaciones.

La instrumentación eléctrica se conecta al sistema en cuatro puntos: la parte posterior del extremo emisor de electrones calientes del dispositivo, la parte frontal del dispositivo, la interfaz metálica en la heteroestructura catódica del dispositivo emisor de electrones calientes y el electrodo anódico.

En caso de que la capa posterior sea de Al, el óxido de aluminio formado de forma natural en la parte posterior del

dispositivo se elimina ventajosamente con ácido fluorhídrico (HF) al 5 %. Para garantizar un buen contacto eléctrico con el sustrato metálico, se deposita ventajosamente por pulverización catódica una capa humectante de aluminuro de titanio para los contactos de aluminio según, por ejemplo, la patente EP 0 788 145. Alternativamente, una capa humectante de titanio (Ti), o cromo (Cr), con un espesor típico de 10 nm seguida de una capa de oro (Au) (100 nm de espesor) puede depositarse por deposición física de vapor (PVD). Para los contactos de aluminio se aplica preferentemente una capa humectante de aluminuro de titanio.

La fabricación del óxido metálico fino en la heteroestructura puede comenzar con un óxido grueso (0,75 μm), de $1,4 \times 1,6 \text{ cm}^2$, crecido por oxidación térmica húmeda a 1000 °C para que sirva como capa inferior estable para hacer contacto eléctrico con los dispositivos. A continuación, esa gruesa capa de óxido puede grabarse en ácido fluorhídrico tamponado (HfT) para abrir áreas activas de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (para un total de 20 dispositivos de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de área activa cada uno en una oblea de 100 mm de diámetro o 611 dispositivos en una oblea de 450 mm de diámetro). El enmascaramiento puede realizarse mediante fotolitografía estándar. El óxido metálico fino puede hacerse crecer en oxígeno seco a 800 °C y recocerse a la misma temperatura durante 20 min en nitrógeno. Esto da un óxido de alta calidad con un espesor de ~4-6 nm. Las demás capas de la heteroestructura pueden depositarse por deposición física de vapor. La película semiconductor similar al tipo p (es decir, p-NiOx en una de las realizaciones de la presente invención) con un espesor de aproximadamente 40 nm se prepara mediante recubrimiento por centrifugación a 4000 rpm durante 15 segundos. Esto va seguido de un secado de la muestra en una placa caliente a 275 °C durante 15 minutos con sinterizado posterior a 400 °C en aire a una atmósfera en un horno tubular (por ejemplo, Mellen SC12.5R). Se realiza un tratamiento con plasma de oxígeno durante aproximadamente 5 minutos (limpiador de plasma de oxígeno de 200 W) para limpiar y asegurar la descomposición de productos orgánicos en el p-NiOx). Se forma una fina película de zeolita mediante un proceso de deposición *in situ* para obtener un espesor de aproximadamente 500 nm. En realizaciones alternativas de la presente invención, la película de zeolita puede formarse mediante un proceso de centrifugación *in situ* y recubrimiento hidrófobo, lo que da una capa de zeolita más gruesa (7-10 micras).

Los espesores de las capas pueden variar. Sin embargo, el espesor del aislante, que es un material de óxido metálico en una realización preferida de la presente invención, tiene que ser fino, no más de 7 nm. Si se usa óxido de silicio, ~4 nm de espesor lograron el mejor rendimiento con respecto a la producción de electrones calientes. Ese bajo espesor impuso un serio desafío a la presente invención, mientras que por un lado es deseable maximizar el área superficial del dispositivo; por otro lado es quizás insuperable, producir un óxido de silicio de alta calidad, libre de defectos y fino sobre un área grande. Por lo tanto, se puede utilizar un área superficial de 1 cm^2 para el dispositivo emisor de electrones calientes. Todavía es un gran área, si se compara con los dispositivos típicos comparables de la industria de semiconductores, en los que las áreas activas suelen ser de unos pocos milímetros cuadrados. El área activa total en un único conjunto puede ser de aproximadamente 20 cm^2 , a partir de 20 dispositivos de este tipo agrupados en una oblea de 100 mm de diámetro, o de 611 cm^2 de áreas activas acumuladas a partir de una oblea de 450 mm de diámetro (similar a las obleas finas de silicio solar). En una variación de la presente invención, la capa de óxido de silicio puede sustituirse por un material dieléctrico de "kappa alta" "κ alta", tal como TiO_2 , óxido de bario (BaO) y aislante cerámico, lo que permite tener un aislante más grueso y, por tanto, fabricar un área activa mayor. Esto se rige por la relación:

$$C = \frac{\kappa \epsilon_0 A}{t}$$

donde C es la capacitancia, A es el área del condensador, κ es la constante dieléctrica relativa del material (3,9 para el dióxido de silicio), ϵ_0 es la permitividad del espacio libre, y t es el espesor del aislante de óxido. El uso de un material dieléctrico de "κ alto" permitiría aumentar el espesor sin disminuir C.

En comparación, el área superficial de 30 cm^2 se dio para una celda electroquímica descrita en el documento de patente US 2014/0124381 A1, en la que el metano se oxida a metanol en el ánodo de una celda electroquímica con oxi-hidróxido metálico (MOOH) como catalizador. Ese catalizador se forma combinando cationes de óxido metálico con aniones hidroxilo que pasan del cátodo al ánodo a través de una membrana electrolítica. En el estado de la técnica citado, así como en la presente invención, puede hacerse un aumento de escala del área activa usando pilas de múltiples dispositivos.

Una fuente de alimentación de tensión de polarización produce una tensión de polarización ($V_{\text{POLARIZACIÓN}}$) a través del dispositivo. El valor de $V_{\text{POLARIZACIÓN}}$ debe ser mayor que la función de trabajo de la superficie metálica desde la que se emiten los electrones. Por ejemplo, las funciones de trabajo para el silicio y el platino son 4,85 eV y 5,65, respectivamente. Por lo tanto, $V_{\text{POLARIZACIÓN}}$ será mayor para el platino que para el silicio. $V_{\text{POLARIZACIÓN}}$ de 6-10 V mostró una buena eficiencia de emisión de electrones en el dispositivo de los presentes inventores. La realización principal de la invención incluye una tensión de polarización y en una realización diferente se usan dos tensiones de polarización para el componente emisor de electrones calientes y el componente de desplazamiento de huecos del dispositivo, con dos trayectorias de polarización para generar. Una fuente de alimentación de tensión diferente aplica una tensión de colector positiva (V_C), que puede ser de hasta 70 V; ventajosamente en el intervalo (20 - 40 V), con

tensión aplicada proporcionalmente a la distancia entre la estructura anódica y catódica. En cada etapa de tensión, tras un cierto tiempo de retardo, los amperímetros miden las corrientes de transmisión y de emisión: respectivamente I_T e I_E . La corriente a través del aislante que se emite al vacío, es decir, el espacio "gaseoso" fuera del material sólido se denomina corriente de emisión (I_E), y la corriente a través del aislante hacia el circuito del dispositivo, pero que no se emite, se denomina corriente de transmisión (I_T). La corriente total es $I = I_T + I_E$. Sin embargo, esto sólo es cierto si la eficiencia de la emisión de electrones calientes es muy alta y si la medición se realiza en vacío ultra-alto para evitar la dispersión de electrones calientes por moléculas de gas, y así los electrones emitidos llegan satisfactoriamente al colector (ánodo). De lo contrario, la corriente total será casi igual a la corriente de transmisión. El propósito de la placa colectora es generar un campo eléctrico para mejorar la acumulación y generación de electrones calientes.

La estructura está hecha de tal manera que la superficie de la zeolita está bajo una gran polarización directa. De este modo, los electrones emitidos atraviesan la interfase entre el aislante (es decir, el óxido metálico) y la zeolita y son atraídos al electrodo anódico (colector de Cu), que está polarizado positivamente con respecto a la superficie de la zeolita. En otro circuito, los huecos son atraídos por el semiconductor similar al tipo p (o un material de banda prohibida ancha), que está polarizado negativamente con respecto a la capa metálica de la heteroestructura emisora de electrones calientes.

En la presente invención no se ha observado la posibilidad de oxidación adicional del metanol a otros productos. Por lo tanto, el proceso descrito en la presente invención coincide con la selectividad de la MMO en la naturaleza. Se tuvo la tentación de atribuir ese resultado afortunado e inesperado a un control estérico inherente de la selectividad de oxidación del metano a metanol impuesto por las características estructurales y electrónicas del material carbonáceo dopado con metal usado en la presente invención con respecto a la configuración molecular y electrónica del metano y el metanol.

La FIG. 7 es una representación esquemática de una de las realizaciones de la presente invención. El dibujo esquemático muestra un reactor de flujo de tipo discontinuo que tiene la configuración de electrodo plano de la FIG. 6. La reacción comienza y termina con la activación-desactivación del campo eléctrico.

El proceso descrito en la presente invención para DMTM puede escalarse apilando dispositivos DMTM en serie, como se ilustra esquemáticamente en la FIG. 8. Por analogía con los módulos solares escalables de perovskita/diseleniuro de cobre, indio y galio $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), a un dispositivo electroquímico DMTM puede aplicarse un esquema de interconexión escalable que puede acomodar el escalado hacia la película fina a escala del metro cuadrado en una arquitectura de módulo multiunión como se ha descrito anteriormente. También puede utilizarse tinta electrónica imprimible que usan prensas de impresión convencionales. La fabricación de una gran área de capa de óxido uniformemente fina es insuperable. Sin embargo, la capa de óxido de silicio, usada en la realización general de la presente invención como capa aislante, puede sustituirse por un material dieléctrico de "kappa alta" "κ alta", tal como el TiO_2 , que permite tener un aislante más grueso y, por lo tanto, se puede fabricar un área activa mayor. Esto es menos exigente que hacer lo mismo con una capa más fina que se requiere que sea uniforme y sin defectos. Sin embargo, una ventaja en la presente invención es que la uniformidad de la capa de aislante del óxido no es un requisito crucial como es el caso con el estado de la técnica. Además, en una realización, se saltó la capa aislante completa del óxido entero y todavía se observó la emisión de electrones calientes. En esa realización particular, la fabricación de dispositivos con un área mucho mayor debería ser más factible.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran pero no limitan la utilidad del presente proceso para oxigenar metano.

Ejemplo 1

En la FIG. 7 se muestra una representación esquemática de una unidad del dispositivo de conversión de metano en metanol como una de las realizaciones de la presente invención. El dibujo esquemático muestra un reactor de flujo de tipo discontinuo en el que la reacción comienza y termina con la activación-desactivación del campo eléctrico. En una configuración experimental, el dispositivo emisor de electrones calientes se colocó sobre una placa caliente calibrada con un termopar de modo que la temperatura alcanzara 25 o 45 °C. La fase gaseosa se preparó como $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ en una proporción de 60 %:20 %:20 %, respectivamente. La mezcla gaseosa se cargó en jeringas 11 de 50 ml herméticas al gas. Las jeringas se cargaron en bombas de jeringa y el gas se suministró a diferentes velocidades. El causal máximo suministrado por la bomba usada (bomba de jeringa de Harvard Apparatus, modelo PHD 22/2000) fue de 3,68 ml/s, con la posibilidad de multiplicar varias veces ese caudal con un sistema mejorado. El gas de la tubería de salida pasó por un condensador y se mantuvo en hielo para minimizar la evaporación del metanol. Se tomó una fracción del líquido para el análisis de RMN.

La FIG. 8 muestra la posibilidad de aumentar la escala del proceso de la presente invención usando unidades múltiples según la realización de la FIG. 7, es decir, basándose en el apilamiento de dispositivos catalíticos de electrones calientes. Los dispositivos catalíticos se ensamblan primero horizontalmente en una unidad operativa. Por ejemplo, una unidad operativa de 4 pulgadas (100 mm) de diámetro acomoda para 20 dispositivos de 1 cm² de área

activa cada uno, teniendo en cuenta que no se usan las áreas de los bordes de la oblea ni los huecos entre dispositivos. Una oblea de 300 mm de diámetro (12 pulgadas) y una oblea de 450 mm de diámetro (17,7 pulgadas) pueden alojar 254 y 611 dispositivos, respectivamente. Las unidades operativas pueden apilarse verticalmente para maximizar el área activa acumulada para alcanzar la escala de metros cuadrados de áreas activas. Se proporcionan controladores de flujo másico (**MFC**) como se muestra para controlar los flujos de entrada. La unidad operativa **12** acomoda varios dispositivos montados horizontalmente, y se proporciona una unidad de condensación y separación **13** para la recuperación del producto. Puede proporcionarse una línea de recirculación **14** para el material de partida sin reaccionar, como se muestra

La caracterización de productos de la oxidación de CH_4 , mostrando CH_3OH como el único producto en la fase líquida, se muestra en la FIG. 9, mostrando un espectro de RMN ^1H del condensado de los productos de oxidación que salieron de la celda de reacción (dispositivo DMTM). Los productos líquidos se caracterizaron usando un espectrómetro de RMN Varian INOVA 500 MHz. Se usó como patrón la RMN ^1H de CH_3OH en 0,1 % de $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Se usó tetrametilsilano (TMS) como patrón interno para calibrar el desplazamiento químico del ^1H en el eje horizontal. A diferencia del espectro mostrado en la FIG. 9, la señal de agua (cuando no está suprimida) es convencionalmente demasiado grande para estar en la escala y por lo tanto se trunca normalmente para hacer las señales de solutos visibles en la escala. Aunque las intensidades de señal en el espectro de RMN de los presentes inventores no son cuantitativas, y dado que tanto las resonancias tanto del agua como del metanol están a escala, el espectro sugiere claramente que el agua y el metanol están presentes en cantidades comparables.

Ejemplo 2

La FIG. 10 representa una geometría "cilíndrica" tubular en contraposición a la geometría plana de los electrodos del dispositivo DMTM del Ejemplo 1. El dispositivo presenta un ánodo central en espiral **15** con tubos horizontales de suministro de gas **16**. Se proporcionó una heteroestructura catódica MP/MIZ o MP/MZ **17** con zeolita o material similar a la zeolita en la cara interna (indicada por una línea ondulada) en una configuración tubular que rodea el ánodo central, a una distancia de aproximadamente 2 cm. Se proporciona una entrada de mezcla de gas **18** y una línea de recirculación **19** para el material de partida sin reaccionar. El producto condensado se recupera en la salida **20**.

Se optó por esta geometría con la expectativa general de tener una distribución más simétrica de la mezcla de gases de reacción en el interior del dispositivo (a diferencia de la distribución asimétrica en un dispositivo rectangular). Sin embargo, inesperadamente, cuando las áreas superficiales de la geometría plana y tubular eran iguales, esta última geometría mostró una mayor emisión de electrones energéticos. Esto se dedujo de la capacidad de aumentar la distancia entre el cátodo y el ánodo, que de otro modo sería no funcional o menos funcional en un dispositivo rectangular, y aun así obtener un dispositivo funcional que producía un espectro cualitativo similar de RMN ^1H de RMN (FIG. 9) del condensado de los productos de oxidación que salían del dispositivo (celda de reacción). Tal vez esa mejora funcional se atribuya a los nuevos parámetros introducidos en la geometría cilíndrica "tubular", tal como el campo magnético axial desempeña un papel vital en la descarga de Penning y la corriente de arco, lo que podría haber mejorado las emisiones de electrones calientes.

Una ventaja en la presente invención es que el campo eléctrico heterogéneo que induce la generación de electrones calientes se crea dentro de la estructura de la zeolita alrededor de los centros activos catalíticos, debido a la heterogeneidad de los canales internos de la zeolita que puede haber complementado esa heterogeneidad en la topología superficial. Por el contrario, en el estado de la técnica, un campo eléctrico heterogéneo, al que se atribuía la mejora de la emisión de electrones calientes, se introducía únicamente en la superficie.

La heterogeneidad del campo eléctrico se mejoraba aún más usando un ánodo central en espiral. Una alteración alternativa sería cambiar el contorno del campo eléctrico del ánodo mediante la introducción de pilares poliméricos, protuberancias triangulares o de bordes afilados. Debe entenderse que no se espera que ningún parámetro del sistema actúe de forma independiente, sino más bien en interacción con otros parámetros, debido a la extrema sensibilidad del sistema electrocinético a varios parámetros de diseño, el espesor de la capa superior, el espaciado de los electrodos, la heterogeneidad topológica y la geometría de electrodo de los electrodos, etc. Esto conduce al reino de las posibilidades inesperadas, para optimizar empíricamente la oxidación parcial basada en electrones calientes de metano a metanol, así como otras reacciones de oxidación aplicables.

Diferentes reacciones de oxigenación

El dispositivo y el proceso descritos en la presente invención operan bajo parámetros variables "interconectados", que pueden ser alterados, por los expertos en la técnica, dentro del alcance de la presente invención para producir diferentes productos oxigenados comercialmente variables o subproductos, tales como formaldehído. Los parámetros modificables incluyen:

la relación molar de oxígeno y agua,
el caudal, el uso de tabiques deflectores geométricos internos para aumentar el tiempo de residencia de los reactantes,

el uso de distintos tipos de material de soporte carbonáceo, que incluyen nanotubos de grafeno y carbono, dopaje de zeolitas con cesio (Cs) (comúnmente conocido como cesiación para mejorar la emisividad o diferentes metales alcalinos caracterizados por una función de trabajo muy baja, el uso de condiciones no ambiente;

- 5 relleno parcial de las estructuras internas de las zeolitas con catalizadores de nanopartículas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de conversión de metano en metanol, que comprende las etapas de:

5 - proporcionar una estructura que comprende:

un cátodo multicapa que tiene una cara posterior y una cara frontal, comprendiendo dicho cátodo las siguientes capas en el siguiente orden desde la cara posterior hacia la cara frontal: una capa metálica conductora, una capa de banda prohibida ancha, una capa conductora catódica, una capa aislante opcional y una capa de soporte poroso que incorpora centros catalíticos de metales de transición, en donde el material de soporte poroso es una capa de zeolita, o comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en nanotubos de carbono, grafeno y fullerenos, y donde los átomos de metales de transición en dichos centros se emparejan en puente por un átomo de oxígeno durante la operación;

un ánodo situado a una distancia de y orientado hacia la cara frontal del cátodo;

un primer ánodo conectado de forma conductora a la capa conductora catódica y un segundo nodo conectado de forma conductora al ánodo;

- aplicar una primera tensión de polarización al primer nodo y una segunda tensión de polarización al segundo nodo, generando electrones calientes;

- dirigir dichos electrones calientes hacia el soporte poroso,

- transportar una corriente que contenga metano hacia el soporte poroso, y

- recuperar el metanol de una corriente que sale del soporte poroso.

2. El método de la reivindicación 1, en donde la estructura comprende un circuito eléctrico adicional que comprende un nodo conectado de forma conductora a la capa metálica conductora posterior, y se aplica una tensión de polarización negativa a dicho nodo, provocando el desplazamiento de huecos, por lo que esa tensión de polarización negativa es proporcionada por una fuente de tensión que tiene un extremo negativo conectado a la capa metálica conductora posterior y un extremo positivo conectado a un potencial de tierra o al ánodo.

3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el metal en los centros catalíticos de metales de transición es Fe, Cu o mezclas de estos.

4. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la capa metálica conductora es una capa de aluminio.

5. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la capa de banda prohibida ancha es una capa de NiOx.

6. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la capa conductora catódica es una capa de silicio o aluminio.

7. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la capa aislante opcional es una capa de dióxido de silicio o de óxido de aluminio.

8. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde el hidrocarburo sin reaccionar se recupera de la corriente que sale del soporte poroso y se recircula a la corriente transportada al soporte poroso.

9. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la estructura comprende además al menos un terminal catódico conectado de forma conductora al cátodo y al menos un terminal anódico conectado de forma conductora al ánodo.

10. Un dispositivo para convertir metano en metanol, que comprende

- un cátodo multicapa que tiene una cara posterior y una cara frontal, comprendiendo dicho cátodo las siguientes capas en el siguiente orden desde la cara posterior hacia la cara frontal: una capa metálica conductora, una capa de banda prohibida ancha, una capa conductora catódica, una capa aislante opcional y una capa de soporte poroso que incorpora centros catalíticos de metales de transición, en donde la capa de material de soporte poroso es una capa de zeolita, o comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en nanotubos de carbono, grafeno y fullerenos, y en donde los átomos de metales de transición en dichos centros se emparejan en puente por un átomo de oxígeno;

- un ánodo situado a una distancia de y orientado hacia la cara frontal del cátodo;

- medios para transportar una corriente que comprende un hidrocarburo al soporte poroso;

- medios para recuperar el producto de una corriente que sale del soporte poroso, y

- un circuito eléctrico que comprende al menos un terminal catódico conectado de forma conductora a la capa conductora catódica y al menos un terminal anódico conectado de forma conductora al ánodo.

11. El dispositivo según la reivindicación 10, que comprende además un circuito eléctrico adicional que comprende

un nodo conectado de forma conductora a la capa metálica conductora.

- 5 12. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en donde el metal en los centros catalíticos de metales de transición es Fe, Cu o mezclas de estos.
13. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde la capa metálica conductora es una capa de aluminio.
- 10 14. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde la capa de banda prohibida ancha es una capa de NiOx.
- 15 15. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde la capa conductora catódica es una capa de silicio o aluminio.
16. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en donde la capa aislante opcional es una capa de dióxido de silicio o de óxido de aluminio.
17. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en donde el cátodo multicapa es plano.
- 20 18. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en donde el cátodo multicapa es cilíndrico.

Fig. 1

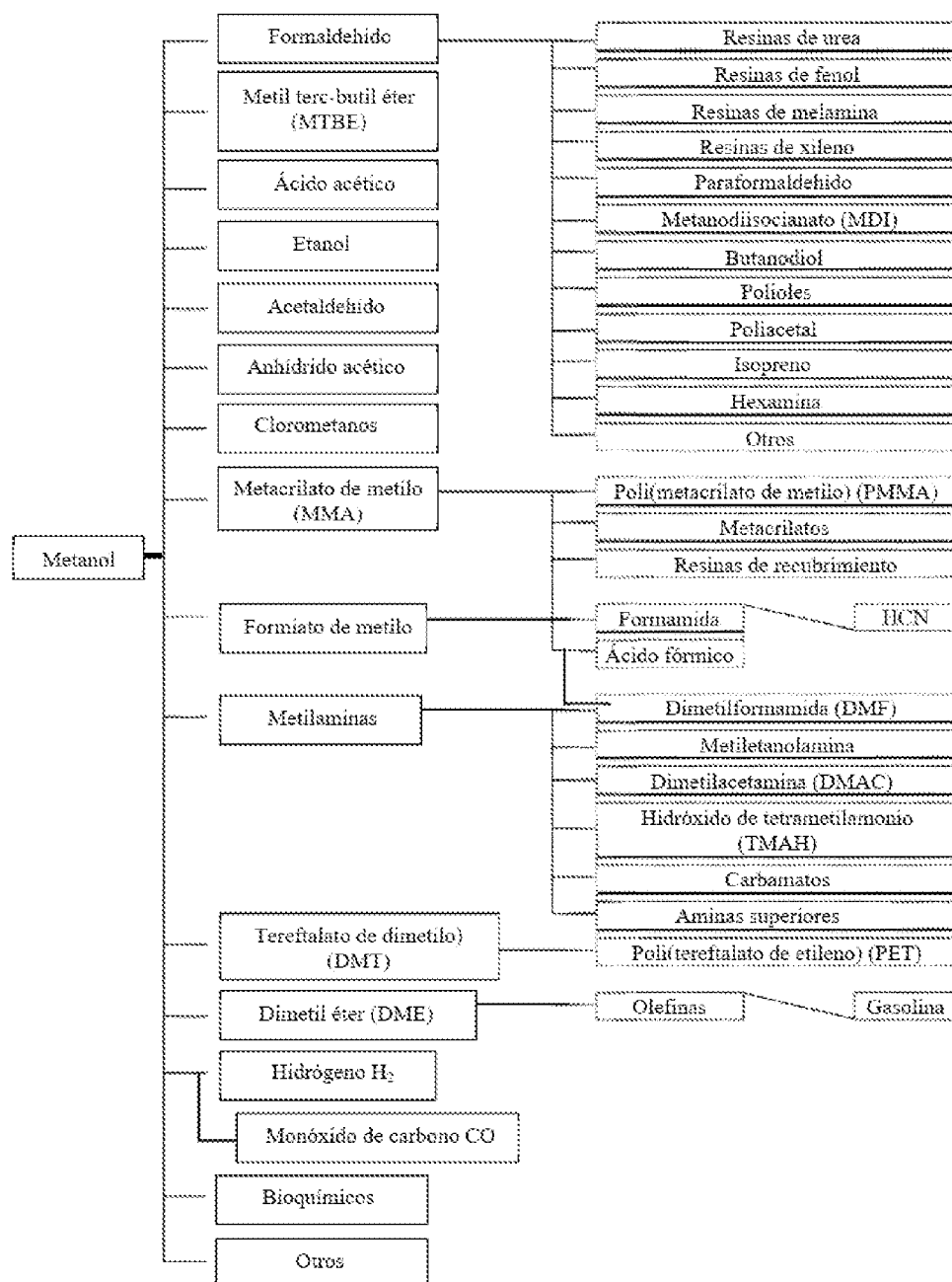
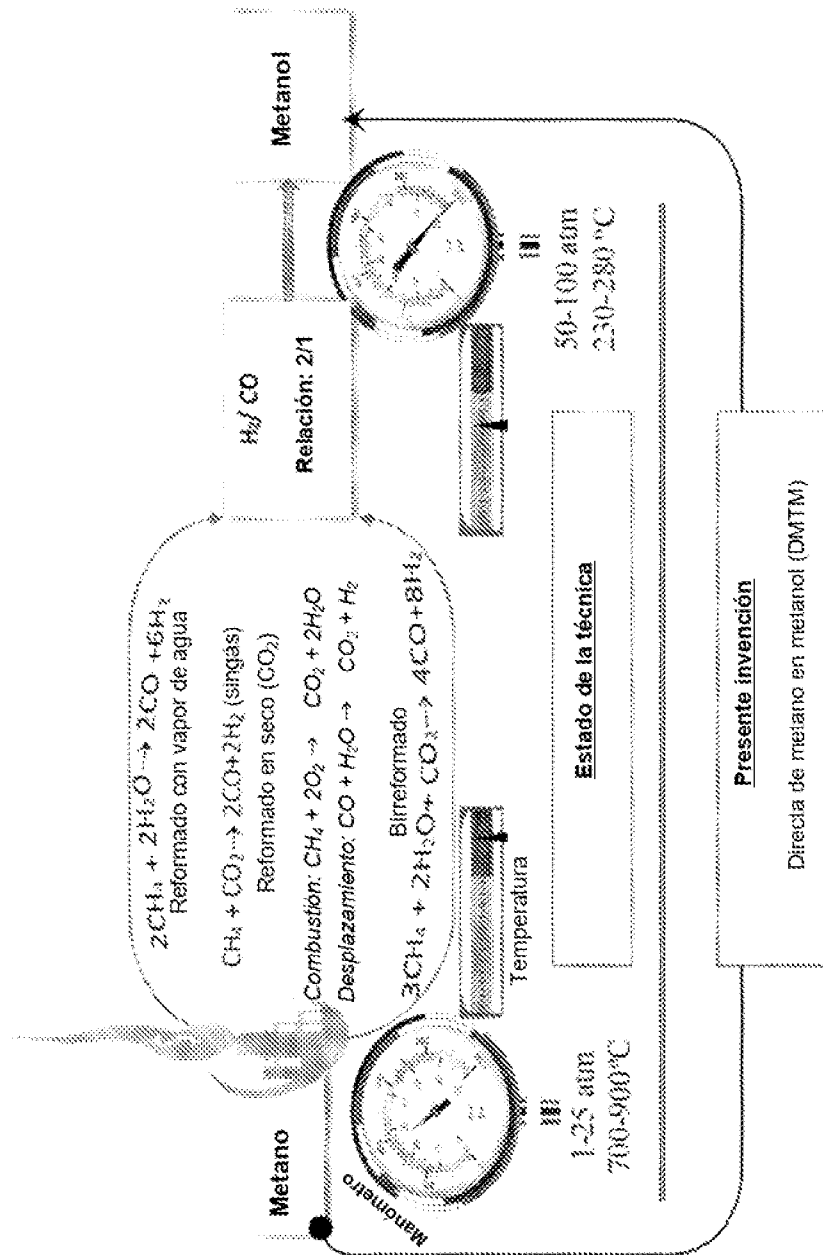
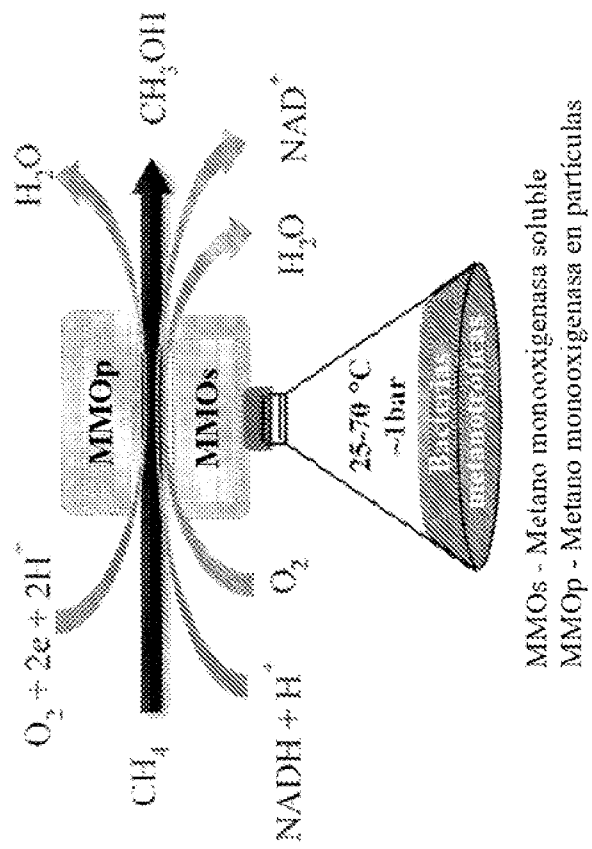


Fig. 2





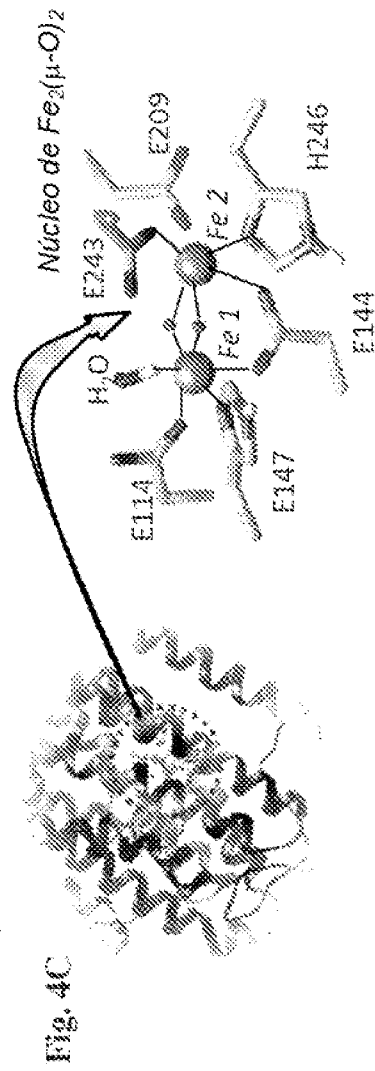
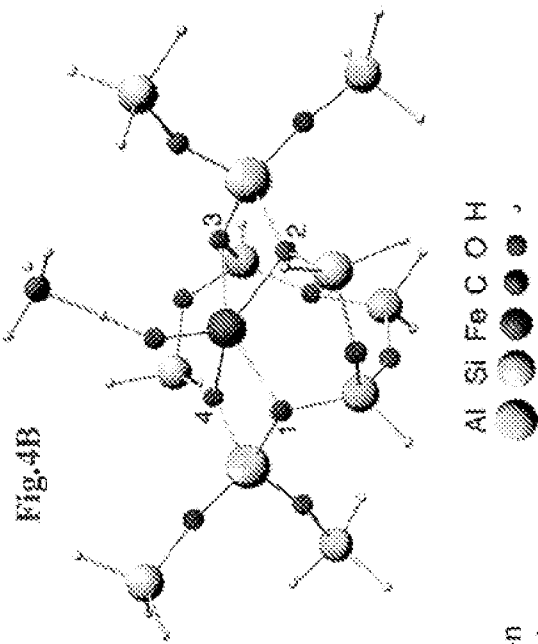
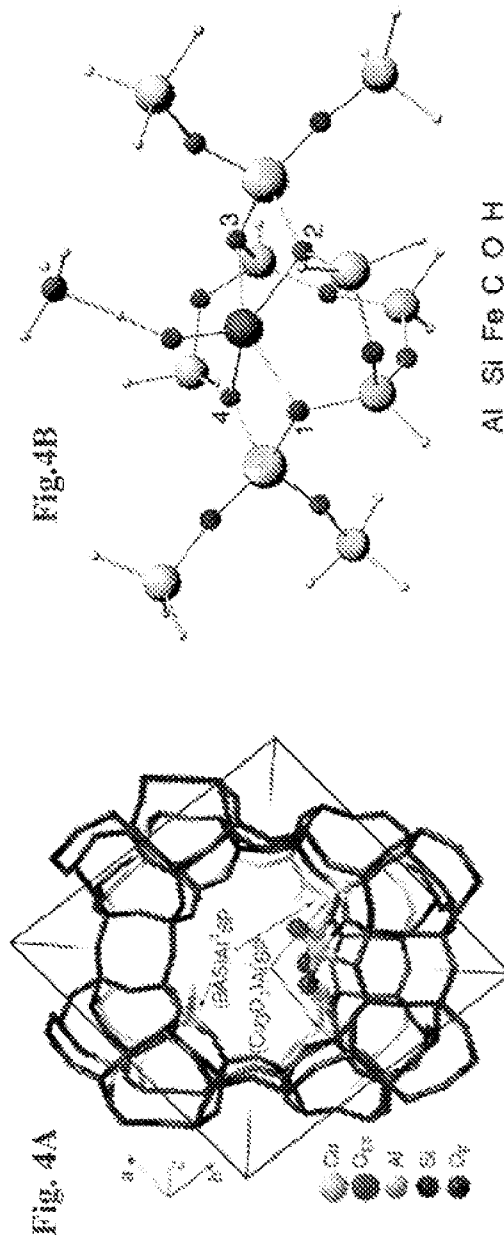
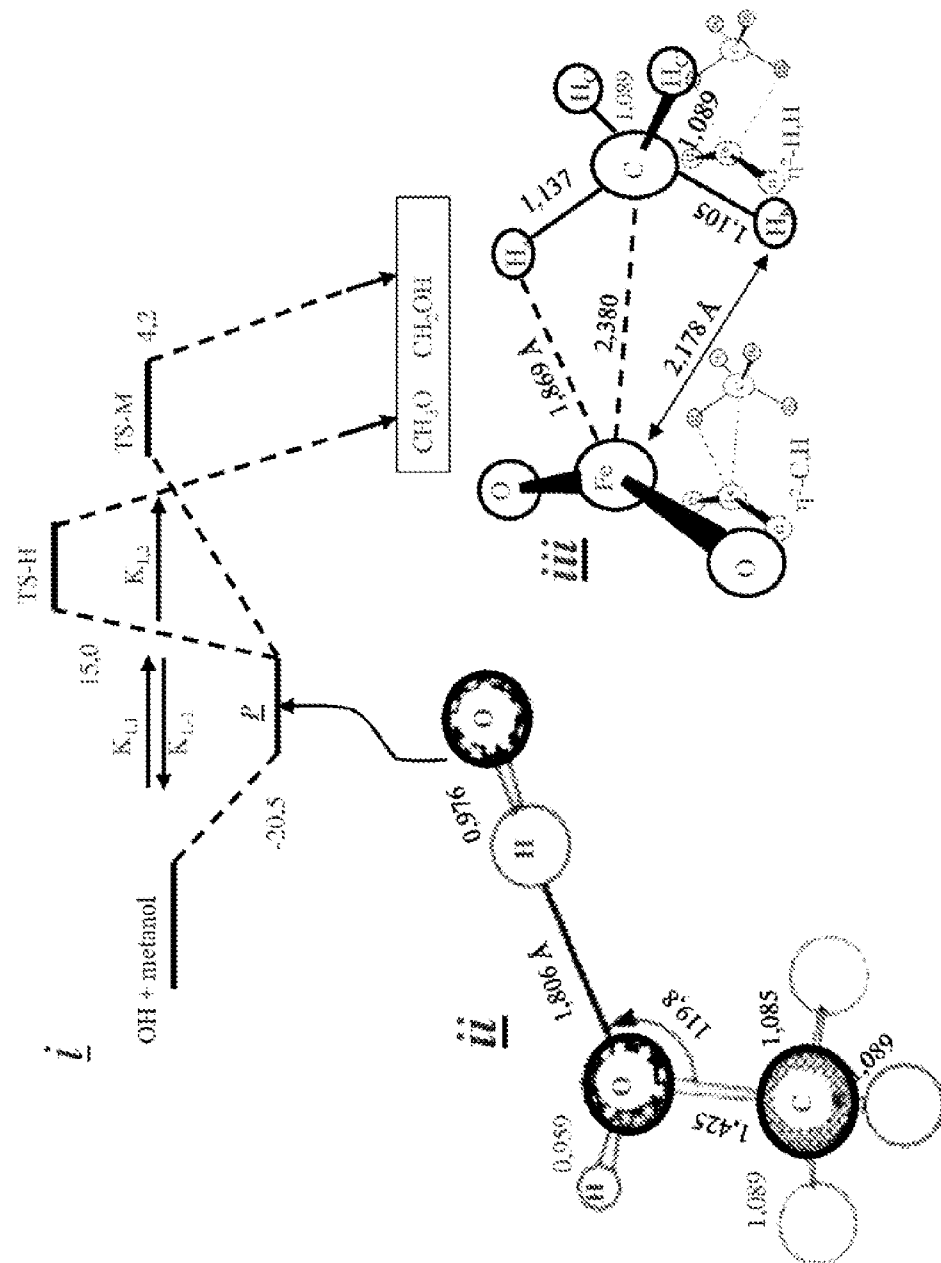


Fig. 5



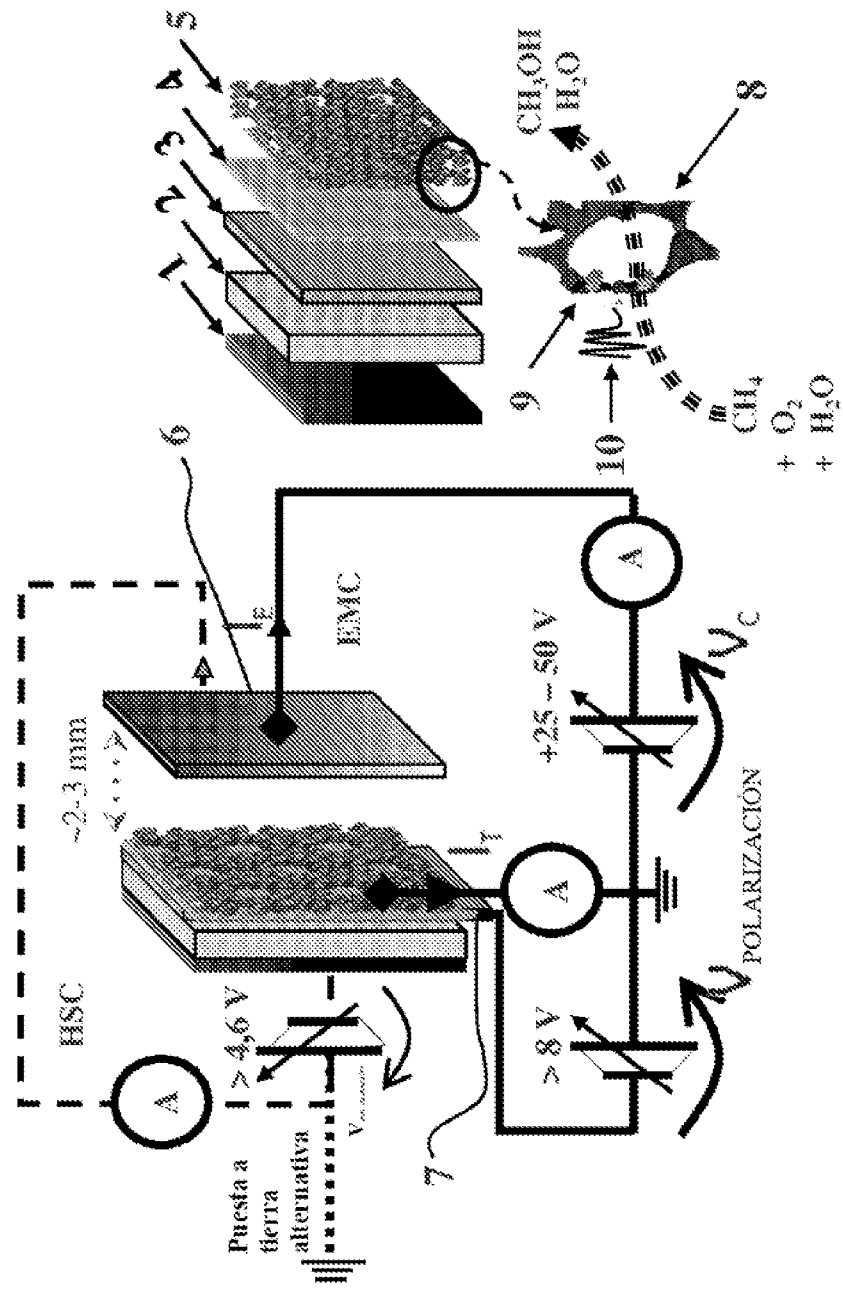


Fig. 6

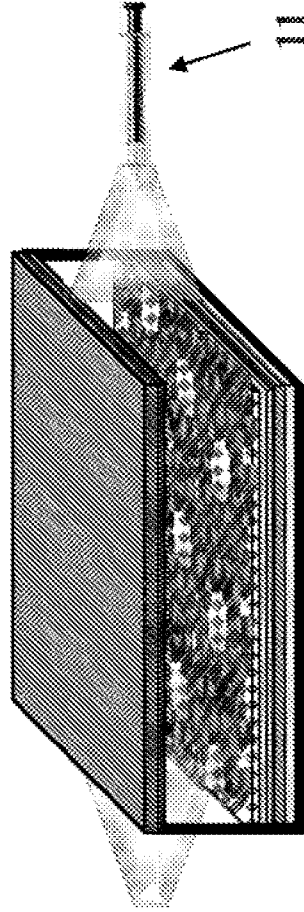


Fig. 7

Fig. 8

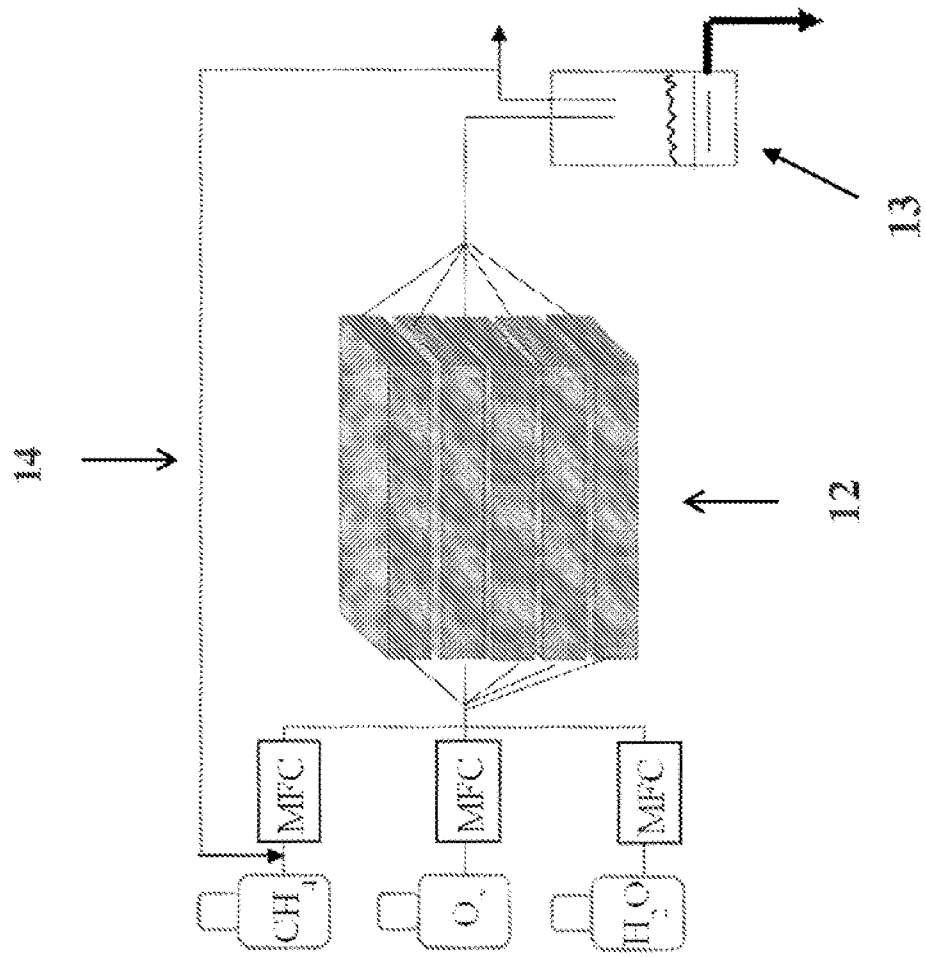


Fig. 9

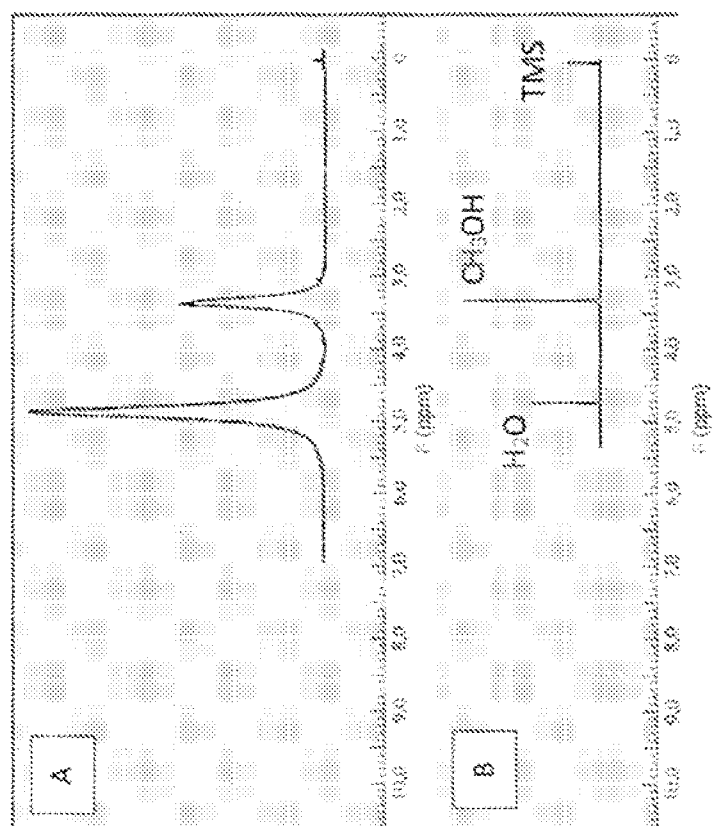


Fig. 10

