

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0803895-3 A2**



(22) Data de Depósito: 03/07/2008
(43) Data da Publicação: 09/03/2010
(RPI 2044)

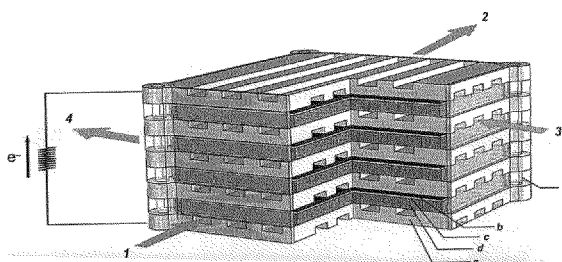
(51) *Int.Cl.:*
C25B 3/02 (2010.01)
C25B 11/06 (2010.01)
H01M 4/90 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO, PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO, E, CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO**

(73) Titular(es): Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE/UFRJ, Oxiteno S.A. Indústria e Comércio

(72) Inventor(es): Isabela Caldeira Leite Leocadio, Luís Guilherme de Sá, Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, Martin Schmal, Paulo Emílio Valadão de Miranda, Selma Aparecida Venâncio, Taisa Eva Fuziger Gutierrez, Valéria Perfeito Vicentini

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO, PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO, E, CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO. A presente invenção refere-se à conversão de combustíveis gasosos ou gaseificáveis ricos em metano, tais como gás natural, biogases, gases de síntese ou de rejeitos de processos industriais variados, com ou sem prévia dessulfurização e eliminação de outros contaminantes, em uma pilha a combustível de óxido sólido (pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS)), com anodos especiais, a base de óxidos mistos ou óxidos de metais com estrutura perovskita, nanoestruturados ou não, em hidrocarbonetos leves, principalmente, eteno e etano.





“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO, PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO, E, CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO”

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se à conversão de combustíveis gasosos ou gaseificáveis ricos em metano, tais como gás natural, biogases, gases de síntese ou de rejeitos de processos industriais variados, com ou sem prévia dessulfurização e eliminação de outros contaminantes, em uma pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS), com anodos especiais, a base de óxidos mistos ou óxidos de metais com estrutura perovskita, nanoestruturados ou não, em hidrocarbonetos leves, principalmente, eteno e etano.

REAÇÃO DE ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO

Na atualidade, a conversão do metano em hidrocarbonetos de maior valor agregado, como C_2 , pode ser feita basicamente de duas maneiras: por via direta, através do acoplamento ou por via indireta, onde se forma um produto intermediário numa primeira etapa e, a partir deste, são produzidos outros compostos orgânicos.

Os catalisadores para o acoplamento químico oxidativo estudados na literatura podem ser divididos em três categorias:

1. Catalisadores a base de metais alcalinos e alcalino-terrosos;
2. Catalisadores a base de metais terras raras; e,
3. Catalisadores a base de elementos de transição e pós-transição.

Os catalisadores a base de metais alcalino-terrosos são ativos para a reação de acoplamento oxidativo do metano, porém, quando promovidos por metais apropriados, a conversão e a seletividade aumentam sensivelmente.

- Lunsford et al., em "*Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide*", *Nature* 314, 721 – 722, 1985, desenvolveram os sistemas Li/MgO e Na/CaO, para os quais os raios catiônicos do dopante e do suporte são muito próximos, ocorrendo uma substituição do metal alcalino terroso pelo alcalino. Os autores mostraram que há formação de radicais do tipo $[M^+O^-]$, que são os sítios ativos dessa reação, obtendo-se assim um aumento de conversão e seletividade a 720°C e o favorecimento à formação de eteno em relação ao etano. Porém, este catalisador desativa sensivelmente devido à perda de Li por volatilização das espécies LiOH, conforme atribuído por Van.T. et. al., em "*Structure sensitivity of the catalytic oxidative coupling of methane on lanthanum oxide*", *Catalysis Letters*, V. 6, página 395, 1989. Segundo Mirodatos et. al., em "*The nature, role and fate of surface active sites in Li/MgO oxidative coupling catalysts*", *Catalysis Today*, V. 4, páginas 301-310, 1989, a adição de sílica evita esta volatilização, sem alterar a seletividade a C_2 . Lunsford et.al., em "*Oxidative dimerization of methane over sodium-promoted calcium oxide*", *Journal of Catalysis*, V. 111, páginas 302-316, 1988, observaram que a presença de Na^+ sobre CaO aumenta a atividade devido à formação de sítios Na^+O^- .

- Morikawa A. et.al; em "*Active and selective catalysts for the synthesis of C_2H_4 and C_2H_6 via oxidative coupling of methane*", *Journal of Catalysis*, V. 100, páginas 353-359, 1986, relatam que catalisadores a base de metais terras raras na forma de M_2O_3 são ativos para esta reação, com exceção do cério, praseodímio e térbio; os melhores resultados catalíticos foram obtidos com lantânio, samário e neodímio. Esta atividade está diretamente relacionada à basicidade do material, mas, por si só, não é o suficiente para um bom desempenho, sendo necessários sítios ativos contendo ácidos fracos que favorecem a formação de radicais metila, do tipo CH_3^+ , em fase gasosa, que proporcionam elevada conversão. A adição de metais alcalinos terrosos aumenta a seletividade em C_2 . Baronetti et. al; em "*Structure of unpromoted and alkali-metal promoted MnOx-based catalysts for oxidative coupling of methane*", *Applied*

Catalysis, V. 61, páginas 311 - 328, 1990, adicionaram CeO_2 sobre Li/MgO e observaram uma melhora na reatividade e seletividade, validando o mecanismo proposto por Lunsford et. al em "*Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide*", Nature 314, 721 – 722, 1985. Segundo estes autores o metano é ativado por sítios do tipo $[\text{Li}^+\text{O}^-]$, formando de um lado radicais CH_3^+ , que geram C_2H_6 , e do outro lado é ativado por sítios $[\text{Li}^+\text{HO}^-]$, que geram água e compostos do tipo $[\text{Li}^+\text{e}^-]$, os quais devem ser regenerados com a introdução de oxigênio gasoso para retornar à forma $[\text{Li}^+\text{O}^-]$. Bartsch et al., em "*Investigations on a Ce/Li/MgO-Catalyst for the oxidative coupling of methane*", Catalysis Today, V. 6, páginas 527-534S, 1989, propuseram um mecanismo no qual o cério participa sob a forma de Ce_3^+ e Ce_4^+ e atua como um promotor no transporte de carga.

Elementos de transição e pós transição também foram estudados, porém, apresentam sérios problemas de estabilidade. Jiaxin Wang et al., em "*Low-temperature selective oxidation of methane to ethane and ethylene over $\text{BaCO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by urea combustion method*", Catalysis Communication, V. 7, páginas 59-63, 2006, estudando o acoplamento químico oxidativo do metano, utilizando 5% $\text{BaCO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ como catalisador, obtiveram 31,8% de conversão e 45,9% de seletividade para C_2 a 320°C . Os autores observaram que o aumento do teor de BaCO_3 favoreceu a formação de C_2 .

Na literatura são encontrados dados que relatam que a seletividade total para C_2 diminui com o aumento da conversão do metano e somente poucos catalisadores podem conseguir uma seletividade para C_2 acima de 80%, com conversão do metano maior que 15%. Assim, os valores obtidos de rendimento para C_2 são, geralmente, menores que 30%.

A PRESENTE INVENÇÃO

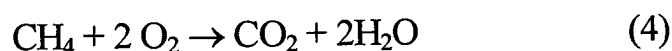
O principal desafio para o processo de acoplamento químico oxidativo do metano ser comercialmente praticável é conseguir valores mais elevados de rendimento do produto. Assim, complementando a questão, decidiu-

se pesquisar reatores alternativos com o intuito de superar a limitação da baixa seletividade na conversão elevada do metano. Optou-se pelo uso de sistemas eletroquímicos do tipo pilha a combustível de óxido sólido – PaCOS.

As PaCOS são constituídas por agrupamentos de pilhas unitárias de pequena potência. Estes agrupamentos, por sua vez, também podem ser conectados em série ou em paralelo, para aumentar a potência instalada ou a corrente gerada. Esta característica confere grande flexibilidade de escalagem de potência, facilidade de manutenção da pilhas a combustível e aumento da seletividade em elevada conversão de metano.

Para tal, iniciou-se ensaiando compostos com capacidade catalítica química para depois projetar eletrocatalisadores para uso em PaCOS. Os mecanismos associados a cada um dos tipos de conversão mencionados estão citados abaixo.

São especificadas as seguintes reações químicas catalíticas fundamentais para o acoplamento oxidativo do metano:



Sabe-se que, além destas, existem também outras reações intermediárias não mencionadas aqui. O objetivo do acoplamento químico oxidativo catalítico do metano em C_2 é o de priorizar as equações (1) e (2). Frequentemente a desidrogenação do etano é catalisada para produzir eteno. Este tipo de acoplamento envolve dois mecanismos básicos, para os quais é necessária a presença de elementos catalíticos para cada um deles, atuando com:

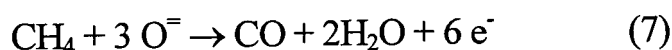
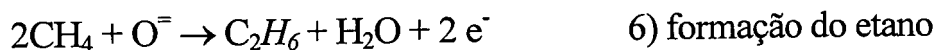
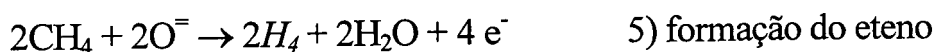
1. atividade catalítica sobre o CH_4 , produzindo um complexo ativado do CH_4 que: a) facilita a sua conversão em CH_3^+ , liberando um hidrogênio, para permitir a reação de dois CH_3^+ para formar C_2H_6 ou b) facilita a sua conversão em CH_2^{++} , liberando dois hidrogênios, para permitir a reação de

dois CH_2^{++} para formar o C_2H_4 . Os hidrogênios assim liberados servirão à produção de água ou de H_2 ; c) facilita a sua conversão em carbonos e hidrogênios, disponíveis para a formação de CO , CO_2 e H_2 ;

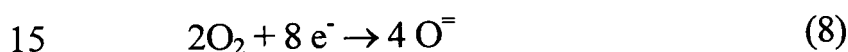
2. atividade catalítica sobre o O_2 para gerar O^- , o qual reagirá com dois hidrogênios, oriundos da produção de CH_3^+ ou CH_2^{++} a partir do CH_4 , para produzir água.

De forma análoga, são especificadas as seguintes reações eletrocatalíticas fundamentais para a conversão eletroquímica do metano em uma PaCOS:

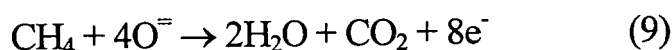
10 a) reações anódicas de oxidação parcial do metano:



b) reação catódica:



Sabe-se que outras reações intermediárias podem, eventualmente, estar presentes e que a reação de oxidação total, desejada quando o objetivo principal é a geração de eletricidade com a PaCOS, é:



20 Busca-se privilegiar as reações (5) e (6) com o objetivo de usar uma PaCOS como reator eletroquímico para a produção de C_2 a partir do metano.

O almejado acoplamento eletroquímico oxidativo eletrocatalítico do metano em uma PaCOS com eletrólito de zircônia estabilizada com ítria, que é condutor de íons O^- , envolve dois mecanismos básicos, que se processam separadamente no catodo e no anodo da pilha a combustível:

25 1. a reação catalítica do oxigênio no catodo, produzindo íons O^- , os quais são absorvidos pelo eletrólito e o atravessam por difusão no estado sólido em direção ao anodo;

2. chegada dos íons O^- no anodo, por difusão no estado sólido

através do eletrólito, para promover a reação de oxidação parcial (ou total) do metano no anodo, liberando elétrons que percorrem um circuito externo para atingir o catodo, dando continuidade à produção de íons $O^=$ no catodo e a conseqüente formação de água no anodo;

5 É importante ressaltar que o acoplamento químico oxidativo catalítico do metano requer a existência de um elemento catalítico para a produção de $O^=$, enquanto este íon já está disponível na pilha a combustível pela reação ocorrida no catodo, o qual é suprido ao anodo através do eletrólito.

10 A maior dificuldade em obter a conversão direta do CH_4 em hidrocarbonetos maiores é a necessidade de temperaturas iguais ou superiores a $700^\circ C$, o que limita o tipo de material utilizado em reatores eletroquímicos. Nesse contexto, pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) possuem propriedades adequadas para trabalhar em sistemas a altas temperaturas.

15 O princípio de funcionamento das PaCOS baseia-se na separação física das reações de oxidação do metano e de redução do oxigênio em compartimentos estanques, que contêm catalisadores apropriados para cada tipo de reação eletroquímica, ao mesmo tempo em que são providos os meios (interconexões eletrônicas e iônicas, na forma de coletores de corrente e eletrólitos, respectivamente) para que a reação eletroquímica de oxi-redução seja
20 processada sob controle, ou seja, gerando energia elétrica por um circuito externo.

 A PaCOS é composta por dois eletrodos porosos, anodo e catodo, separados por um eletrólito. O oxigênio, tipicamente proveniente do ar, é adsorvido na superfície do catodo, que tem como função catalisar as reações eletroquímicas de redução do oxigênio. Sendo assim, as espécies reativas deixam
25 de ser moléculas de oxigênio em fase gasosa e passam a ser íons de oxigênio, os quais são fornecidos diretamente aos sítios catalíticos do anodo através de uma membrana cerâmica de zircônia estabilizada com ítria (ZEI), densa, impermeável a gás, e condutora destes íons $O^=$. No anodo ocorrem reações eletrocatalíticas de acoplamento do metano com os íons $O^=$ provenientes do eletrólito.

Nos sistemas tipo PaCOS, parte desta energia livre pode ser transformada em energia elétrica. O controle da reatividade e penetração das espécies de oxigênio pelo eletrodo catalisador pode também limitar a formação de CO_2 durante a reação de superfície.

5 Além destas vantagens, existe um recurso adicional, através do qual a reatividade e a seletividade dos íons oxigênio podem ser moduladas por meio da aplicação de um potencial externo, efeito conhecido como NEMCA (sigla em inglês para “*Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity*”), que modifica a função trabalho de um catalisador eletroquímico por
10 meio da imposição de um potencial externo, consequentemente, modulando sua reatividade e seletividade.

Ozum et al., em “*Fuel cells composed of bi-funcional catalyst anodes and proton conducting membranes for direct utilization of natural gas*”, Patente Canadense CA 2,186,786 de Outubro de 1996, reportaram o uso de pilha
15 a combustível com eletrólito de membrana condutora de prótons para a reação de acoplamento do metano e co-geração de energia. Entretanto, os autores não especificaram os materiais envolvidos e nem o desempenho do sistema sugerido, tanto em relação à produção de hidrocarbonetos C_2 ou de maior cadeia carbônica quanto à geração de energia.

20 A literatura mostra que óxidos de lantânio são catalisadores ativos e seletivos para o acoplamento do metano. Isto tem despertado interesse no estudo dos óxidos com estrutura cristalina do tipo perovskita. Estes óxidos são caracterizados pela elevada mobilidade dos elétrons e íons de oxigênio, que promovem uma reação apropriada para o acoplamento do metano. Além disso, a
25 fim de satisfazer as exigências acima, os óxidos de metal terras raras estão sendo estudados devido a sua habilidade de ativar o oxigênio e a sua elevada atividade eletrocatalítica para o acoplamento oxidativo eletroquímico do metano. Isso sugere que um catalisador que contenha lantânio, por exemplo, (LaAlO_3) , é ativo e as espécies do oxigênio são capazes de moverem-se na temperatura de operação

da PaCOS.

Os óxidos com estrutura do tipo perovskita têm a fórmula geral ABO_3 e sua composição pode ser mudada pela substituição dos cátions em ambos os sítios A e B por outros metais com diferentes estados de oxidação. Neste caso, a formação de defeitos estruturais, tais como lacunas aniônicas ou catiônicas, elevam-se a fim de manter a eletroneutralidade do composto. Por exemplo, a substituição com cátions $A3^+$ e/ou $B3^+$ por um metal preferencialmente mais estável, com estado de oxidação menor que +3, consegue a compensação da carga. Esta ocorrência interfere na propriedade redox do catalisador.

O composto $LaAlO_3$ (no qual $La3^+$ e $Al3^+$ ocupam os sítios A e B, respectivamente), com estrutura perovskita, contém espécie limitada de oxigênio, e por isso, aparece como um eletrocatalisador apropriado para a reação eletroquímica do acoplamento oxidativo do metano.

Kiatkittipong, et al., em “*Oxidative Coupling of Methane in the LSM/YSZ/LaAlO₃ SOFC Reactor*”, Journal of Chemical Engineering, vol 37, páginas 1461-1470, 2004, mostraram que diferentes alternativas têm sido propostas para a utilização da perovskita intrínseca $LaAlO_3$, em reator PaCOS, com o intuito de obter alta conversão de metano e seletividade de C_2 sem reduzir a capacidade de geração de energia elétrica. No entanto, não relataram valores de condutividade eletrônica e rendimento na conversão de metano suficiente para um bom desempenho da PaCOS.

Portanto, é objetivo da presente invenção proporcionar um processo para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano usando pilhas a combustível de óxido sólido, caracterizado pelo fato de se utilizar uma pilha a combustível de óxido sólido compreendendo um anodo nanoestruturado ou não com composição química a base de aluminato de lantânio ($LaAl_{1-x}M_xO_3$), onde M corresponde a um elemento químico dentre elementos de transição tais como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; sendo a pilha alimentada com combustíveis

gasosos ou gaseificáveis ricos em metano para a co-produção de energia elétrica e hidrocarbonetos leves, ricos na fração C_2 .

5 Numa realização preferencial do processo, os combustíveis gasosos ou gaseificáveis ricos em metano alimentados à pilha são selecionados dentre gás natural, biogases, gases de síntese e de rejeitos de processos industriais variados.

Numa outra realização preferencial do processo, os hidrocarbonetos C_2 produzidos são eteno e etano.

10 Numa outra realização preferencial do processo, são produzidos hidrocarbonetos da fração C_3 .

Numa outra realização preferencial do processo, a pilha é operada a uma temperatura na faixa de 600 à 1000°C.

15 Numa outra realização preferencial do processo, a energia elétrica é gerada simultaneamente por meio da conversão eletroquímica de energia química em energia elétrica com alta eficiência durante a oxidação seletiva.

Numa outra realização preferencial do processo, a pilha é operada com vazões de gases combustível/oxidante variáveis (0,5:1 a 3:1 e de 2:1 a 1:3).

Numa outra realização preferencial do processo, a pilha é operada com combustível pré-aquecido.

20 Numa outra realização preferencial do processo, a pilha é operada com combustível à temperatura ambiente.

25 Também é objetivo da presente invenção proporcionar uma pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano, caracterizada pelo fato de compreender um anodo nanoestruturado ou não com composição química a base de aluminato de lantânio ($LaAl_{1-x}M_xO_3$), onde M corresponde a um elemento químico dentre elementos de transição tais como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol.

Numa realização preferencial da pilha, o seu catodo apresenta

composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e opera com oxidantes selecionados dentre O_2 do ar, O_2 puro ou outras misturas de gases ricos em O_2 e o seu eletrólito é ZEI (zircônia estabilizada com ítria).

5 Numa realização preferencial da pilha, a mesma apresenta pelo menos uma das configurações: suportada pelo eletrólito, pelo anodo ou pelo catodo.

Numa realização preferencial da pilha, o eletrólito é condutor de íons oxigênio O^{2-} ou de prótons, H^+ .

10 Numa realização preferencial da pilha, não suportada pelo eletrólito, o eletrólito se apresenta sob a forma de filmes finos sendo a pilha operada nas temperaturas de 600 à 800°C.

Numa realização preferencial da pilha, o eletrólito se apresenta sob suporte dos eletrodos ou de camada depositada sobre eletrodo de suporte, sendo a pilha operada nas temperaturas de 700 a 1000°C.

15 Numa realização preferencial da pilha, o anodo apresenta atividade eletroquímica e eletrocatalítica com seletividade para hidrocarbonetos C_2 e resistência à deposição de carbono.

Também é objetivo da presente invenção proporcionar um catalisador para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano usado em anodos de pilhas a combustível de óxido sólido, caracterizado
20 pelo fato de ser constituído de óxidos mistos a base de alumínio e lantânio ($\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$) onde M corresponde a um elemento químico dentre elementos de transição tais como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50 % em mol, ativo e seletivo no acoplamento oxidativo
25 eletroquímico do metano e apresenta uma estrutura, preferencialmente, do tipo perovskita.

Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo apresenta estabilidade térmica na faixa de até 1200°C.

Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo é

sintetizado com concentrações molares de La: Al variando na faixa de 1:1 a 2:3.

Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo apresenta, simultaneamente, funções catalíticas e eletrocatalíticas à conversão química e eletroquímica do CH_4 em hidrocarbonetos leves ricos em C_2 .

5 Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo apresenta diâmetro médio de partícula com tamanho submicrométricos ou nanométricos e com distribuição de tamanho aproximadamente monomodal, que possibilita a preparação de suspensões cerâmicas para filmes ou camadas com espessura micrométrica, submicrométrica ou mesmo nanométrica.

10 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve o uso de combustíveis gasosos ou gaseificáveis ricos em metano, do tipo gás natural, biogases, gases de síntese e de rejeitos de processos industriais variados, com ou sem prévia dessulfurização e eliminação de outros contaminantes, em um reator tipo pilha a combustível de
15 óxido sólido – PaCOS, com anodo com características especiais, a base de óxidos mistos ou óxidos de metais com estrutura do tipo perovskita, nanoestruturados ou não, para a produção de hidrocarbonetos leves, ricos na fração C_2 .

Para este objetivo foram desenvolvidos anodos a base de aluminatos de lantânio ($\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$) onde M corresponde a elementos de
20 transição como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; e, x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol. A substituição do LaAlO_3 por elevadas quantidades de elementos M (≥ 35 mol%) no sítio B, melhoram a condutividade eletrônica tornando-o um candidato em potencial para anodo, para a co-geração de hidrocarbonetos C_2 devido à compensação de carga.

25 A seguir descrevem-se procedimentos experimentais como exemplo de metodologia que foi utilizada para a obtenção de catalisadores com estrutura da perovskita e fabricação de anodos funcionais para PaCOS a fim de promover a conversão eletrocatalítica do metano em hidrocarbonetos C_2 .

Os catalisadores com estrutura cristalina do tipo perovskita foram

obtidos a partir da decomposição do citrato amorfo. Como precursores foram utilizadas soluções a base de nitratos. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa que foi aquecida, sob agitação magnética, até que fosse observada a formação de um sistema bastante viscoso. Em seguida, o citrato formado foi seco em estufa, pré-calcinado, e posteriormente calcinado.

As suspensões cerâmicas para fabricação dos anodos foram preparadas a partir da mistura do pó precursor, de um formador de poros (por exemplo, amido de milho) e dispersante, a fim de se obter uma suspensão viscosa e satisfatoriamente homogênea, com alto teor de sólidos. Essa mistura foi realizada em moinho planetário de bolas (RETSCH PM100) através de moagem consecutiva, com corpo moedor de ZEI. O mesmo procedimento foi adotado para preparação do catodo, usando como material precursor o $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

Na preparação de uma PaCOS unitária a suspensão anódica é depositada sobre um lado do eletrólito de ZEI (zircônia estabilizada com 8% mol de ítria). Após a deposição, segue-se um tratamento térmico de sinterização com patamares e taxas de aquecimento e resfriamento de acordo com cada material catalítico específico. Utilizando-se a outra face do eletrólito, inicia-se a produção do catodo, depositando-se suspensão cerâmica catódica a base de manganita de lantânio, seguida de sinterização, compondo desta maneira o conjugado eletrodos/eletrólito de uma PaCOS unitária. Para a coleta de corrente, durante o teste de desempenho, são soldados fios de ouro no catodo e de platina no anodo.

Foi projetado um reator eletroquímico tipo PaCOS, mostrado na figura 1, com alimentação e descarte do combustível (1) e (2), respectivamente, alimentação e descarte do oxidante (3) e (4), respectivamente, para se controlar a conversão de gases ricos em metano em produtos (2), com alta seletividade em hidrocarbonetos C_2 . A montagem de uma bancada de testes consiste na alimentação da PaCOS com combustível e oxidante, com garantia de estanqueidade a gases, o que é feito através de vedação das pilhas unitárias com material selante vítro-cerâmico (a), sendo a corrente coletada por fios de

níquel adaptados ao catodo (b) e ao anodo (d). As pilhas unitárias num empilhamento são separadas por materiais interconectores (e), também denominados placas bipolares, que guiam a passagem estanque do combustível e do oxidante através do empilhamento e coletam a corrente elétrica produzida na pilha a combustível.

Toda a bancada para teste de desempenho eletroquímico de uma PaCOS foi estruturada. Esta disponibiliza um reator que pode operar a até 1200°C; tubulação e distribuição de gases; controladores de fluxo, cromatógrafo a gás, operando em linha com o reator; potenciostado/galvanostato; multímetro digital utilizado para medir a corrente elétrica e uma sequência de cargas resistivas, variando, por exemplo, na faixa de 1,2Ω a 10,26MΩ.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Este exemplo demonstra a influência do processo de fabricação na microestrutura do anodo. No anodo a base de aluminato de lantânio, $\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, onde M corresponde a um elemento químico dentre elementos de transição tais como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; e, x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol.

No anodo de uma pilha a combustível de óxido sólido, a porosidade é importante para o fornecimento de combustível através dos poros no limite de tripla fase onde ocorre a reação. Na figura 2, pode-se observar, através da análise de microscopia eletrônica de varredura realizada na superfície do anodo em aumentos de (a) 1000 e (b) 5000 vezes, que a superfície é bem homogênea e que o formador de poros, amido de milho, mostrou-se eficiente na formação de poros, pois, ambas as microestruturas (a) e (b) mostram uma distribuição uniforme de poros e interconectividade entre eles. Isso favorece a difusão dos gases até o contorno de tripla fase (gás/eletrodo/eletrolito). Análise morfológica mostrou que a superfície do anodo apresenta-se homogênea e isenta da presença de trincas.

EXEMPLO 2

No teste de desempenho eletroquímico realizado com a PaCOS $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3/\text{ZEI}/\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (onde M corresponde a um elemento químico dentre elementos de transição tais como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; e, x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol), a pilha unitária com eletrólito de $200\mu\text{m}$, mostrou-se eficiente na geração de energia elétrica. Na figura 3 é mostrado valor de potencial em circuito aberto igual a 1,2V e as densidades de corrente e potência máximas. Este resultado é bastante significativo tendo em vista os dados de potencial em circuito aberto entre 1,02 e 1,08V, obtidos por Kiatkittipong et al., em “*Oxidative coupling of methane in the LSM/YSZ/LaAlO SOFC reactor*”, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.37, No.12, páginas 1461-1470, 2004, em um sistema oxigênio/ $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3/8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2/\text{La}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3/\text{metano}$.

Baseado nos resultados obtidos experimentalmente conclui-se que a PaCOS unitária desenvolvida neste estudo pode converter a energia de oxidação parcial diretamente em energia elétrica, quando operada com combustíveis gasosos ou gaseificáveis ricos em metano (e não hidrogênio).

EXEMPLO 3

Foi feita análise cromatográfica dos produtos da reação eletroquímica realizada quando o reator é operado com a PaCOS de composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3/\text{ZEI}/\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (onde M corresponde a um elemento químico dentre elementos de transição tais como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol), e alimentada com relações combustível/oxidante variando na faixa de 1/2 à 3/1 e 2/1 à 1/3. Nestas condições de operação, a pilha unitária mostrou conversão de combustíveis gasosos ou gaseificáveis ricos em metano e seletividade em hidrocarbonetos leves, principalmente, eteno e etano, na faixa de 4 a 30% e 100 a 60%, respectivamente. De acordo com os dados, observa-se que a PaCOS apresenta significativa eficiência em termos de conversão, seletividade, geração de energia elétrica e

calor. Kiatkittipong et al., em “*Oxidative coupling of methane in the LSM/YSZ/LaAlO SOFC reactor*”, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.37, No.12, páginas 1461-1470, 2004, estudaram o acoplamento oxidativo do metano em um reator PaCOS, oxigênio/La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃/8mol%Y₂O₃–
5 ZrO₂/La_{1,8}Al_{0,2}O₃/metano, e obtiveram conversão e seletividade em C₂ de 23,7% e 91,7%, respectivamente, a 1000°C. Já Tagawa et al., em “*Design of electrode for solid oxide fuel cells reactor*”, Solid State Ionics 106 , páginas 227-235, 1998, pesquisando o acoplamento oxidativo do metano em um reator PaCOS ar/La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃/8mol%Y₂O₃–ZrO₂/La_{1,8}Al_{0,2}O₃/metano observaram conversão
10 e seletividade da ordem 4,01% e 96,5% respectivamente. Comparando os dados da literatura com os resultados obtidos experimentalmente, observa-se que os valores obtidos nos testes realizados possuem mesma ordem de grandeza quando o reator é operado com LSM/ZEI/LaAlO₃, porém a apropriada substituição no sítio octaédrico B da perovskita ABO₃ aumentam a reatividade e seletividade de
15 hidrocarbonetos C₂ de 10 a 15% em comparação com o LaAlO₃, devido a grande compensação de carga, considerando que para este óxido intrínseco obteve-se um resultado satisfatoriamente bom.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano usando pilhas a combustível de óxido sólido, caracterizado pelo fato de se utilizar uma pilha a combustível de óxido sólido compreendendo um anodo nanoestruturado ou não com composição química a base de aluminato de lantânio ($\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$), onde M corresponde a um elemento químico dentre elementos de transição tais como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; sendo a pilha alimentada com combustíveis gasosos ou gaseificáveis ricos em metano para a co-produção de energia elétrica e hidrocarbonetos leves, ricos na fração C_2 .

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os combustíveis gasosos ou gaseificáveis ricos em metano alimentados à pilha são selecionados dentre gás natural, biogases, gases de síntese e de rejeitos de processos industriais variados.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que os hidrocarbonetos C_2 produzidos são eteno e etano.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que são produzidos hidrocarbonetos da fração C_3 .

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a pilha é operada a uma temperatura na faixa de 600 à 1000°C.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a energia elétrica é gerada simultaneamente por meio da conversão eletroquímica de energia química em energia elétrica com alta eficiência durante a oxidação seletiva.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a pilha é operada com vazões de gases combustível/oxidante variáveis (0,5:1 a 3:1 e de 2:1 a 1:3).

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a pilha é operada com combustível pré-aquecido.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a pilha é operada com combustível à temperatura ambiente.

10. Pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano, caracterizada pelo fato de compreender um anodo nanoestruturado ou não com composição química a base de aluminato de lantânio ($\text{LaAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$), onde M corresponde a um elemento químico dentre elementos de transição tais como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol.

11. Pilha a combustível de óxido sólido de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o seu catodo apresenta composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e opera com oxidantes selecionados dentre O_2 do ar, O_2 puro ou outras misturas de gases ricos em O_2 e o seu eletrólito é ZEI (zircônia estabilizada com ítria).

12. Pilha a combustível de óxido sólido de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 11, caracterizada pelo fato de que apresenta pelo menos uma das configurações: suportada pelo eletrólito, pelo anodo ou pelo catodo.

13. Pilha a combustível de óxido sólido de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, caracterizada pelo fato de que o eletrólito é condutor de íons oxigênio O^{2-} ou de prótons, H^+ .

14. Pilha a combustível de óxido sólido de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, não suportada pelo eletrólito, caracterizada pelo fato de que o eletrólito se apresenta sob a forma de filmes finos sendo a pilha operada nas temperaturas de 600 à 800°C.

15. Pilha a combustível de óxido sólido de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, caracterizada pelo fato de que o eletrólito se

apresenta sobre suporte constituído pelos eletrodos ou de camada depositada sobre eletrodo de suporte, sendo a pilha operada nas temperaturas de 700 a 1000°C.

16. Pilha a combustível de óxido sólido de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 15, caracterizada pelo fato de que o anodo apresenta
5 atividade eletroquímica e eletrocatalítica com seletividade para hidrocarbonetos C_2 e resistência à deposição de carbono.

17. Catalisador para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano usado em anodos de pilhas a combustível de óxido sólido, caracterizado pelo fato de ser constituído de óxidos mistos a base de
10 alumínio e lantânio ($LaAl_{1-x}M_xO_3$), onde M corresponde a um elemento químico dentre elementos de transição tais como Mn, Cr, Ti, V, Co, Cu; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50 % em mol, ativo e seletivo no acoplamento oxidativo eletroquímico do metano e apresenta uma estrutura, preferencialmente, do tipo perovskita.

15 18. Catalisador de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de apresentar estabilidade térmica na faixa de até 1200°C.

19. Catalisador de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de ser sintetizado com concentrações molares de La: Al variando na faixa de 1:1 a 2:3.

20 20. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 18, caracterizado pelo fato de apresentar, simultaneamente, funções catalíticas e eletrocatalíticas à conversão química e eletroquímica do CH_4 em hidrocarbonetos leves ricos em C_2 .

21. Catalisador de acordo com qualquer umas das reivindicações
25 17 a 20, caracterizado pelo fato de apresentar diâmetro médio de partícula com tamanho submicrométricos ou nanométricos e com distribuição de tamanho aproximadamente monomodal, que possibilite a preparação de suspensões cerâmicas para filmes ou camadas com espessura micrométrica, submicrométrica o mesmo nanométrica.

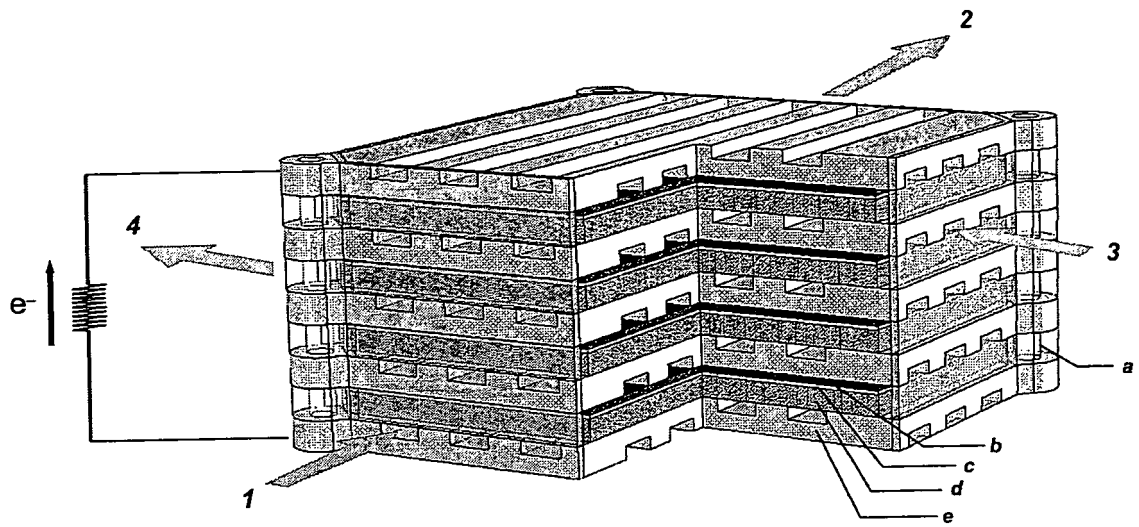
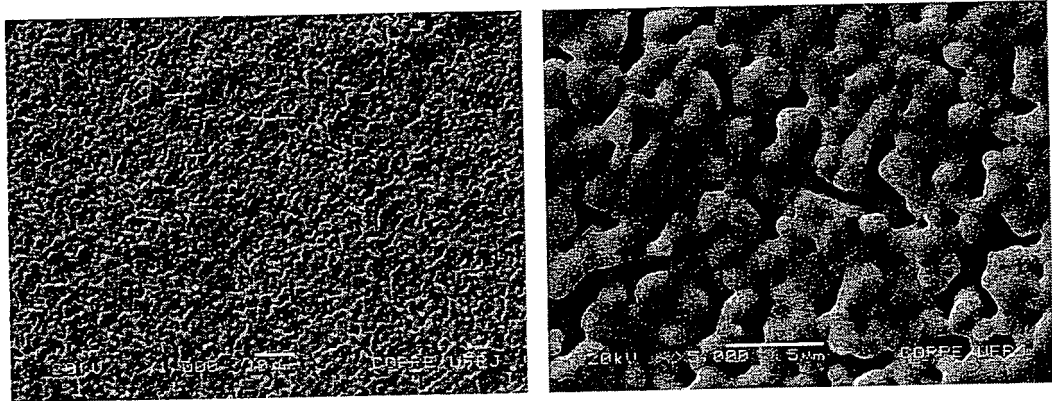


FIGURA 1



(a)

(b)

FIGURA 2

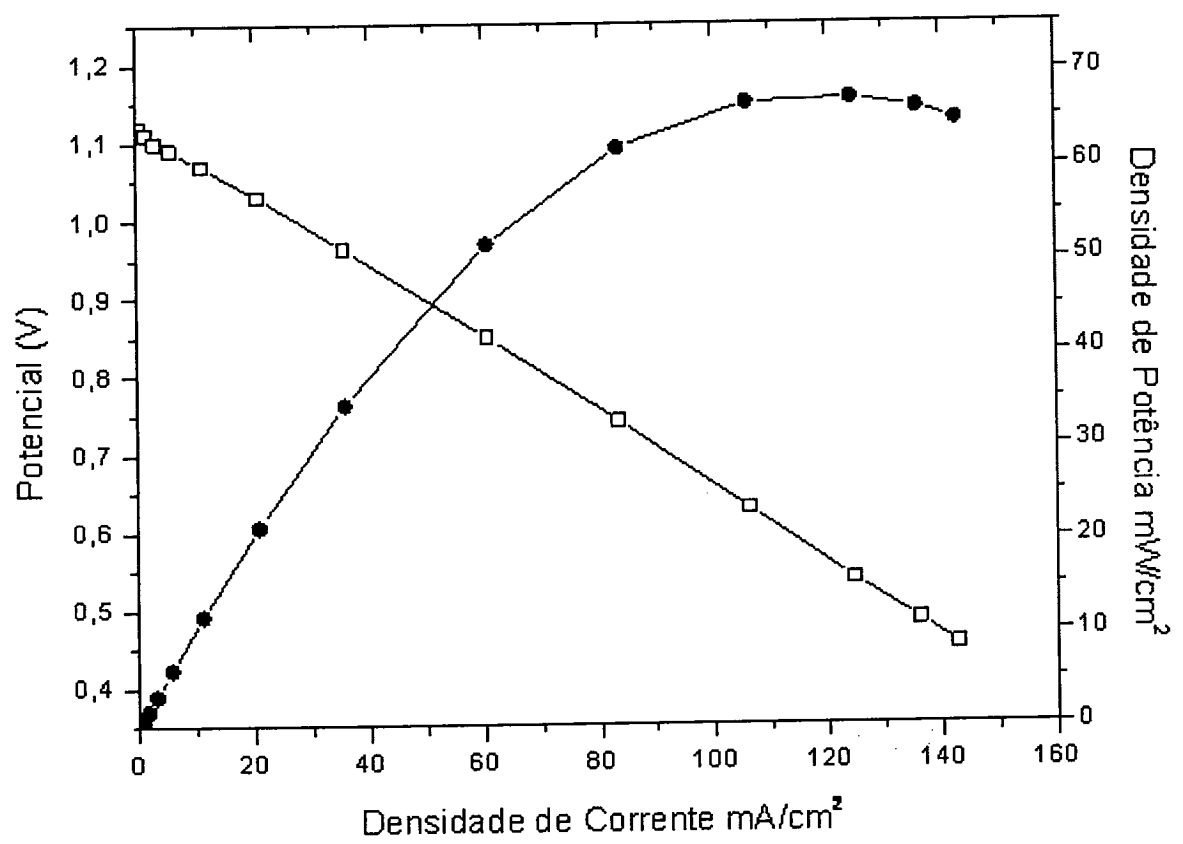


FIGURA 3

RESUMO

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO, PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DE
5 HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO, E, CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES A PARTIR DE GASES RICOS EM METANO”.

A presente invenção refere-se à conversão de combustíveis
10 gasosos ou gaseificáveis ricos em metano, tais como gás natural, biogases, gases de síntese ou de rejeitos de processos industriais variados, com ou sem prévia dessulfurização e eliminação de outros contaminantes, em uma pilha a combustível de óxido sólido (pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS)), com anodos especiais, a base de óxidos mistos ou óxidos de metais com estrutura
15 perovskita, nanoestruturados ou não, em hidrocarbonetos leves, principalmente, eteno e etano.