

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

(21) **PI0901921-9 A2**

(22) Data de Depósito: 17/06/2009
(43) Data da Publicação: 22/02/2011
(RPI 2094)



* B R P I 0 9 0 1 9 2 1 A 2 *

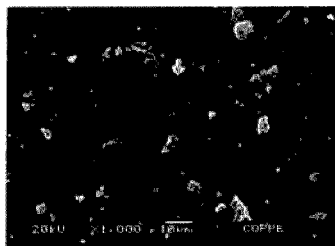
(51) *Int.Cl.:*
C01G 1/02
H01M 8/10

(54) Título: **PROCESSO PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL, PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UTILIZADA PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL, CATALISADOR E, ANODO ELETROCATALISADOR MULTIFUNCIONAL PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL**

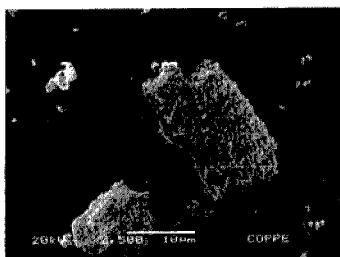
(73) Titular(es): Instituto Alberto Luiz de Coimbra de Pós Graduação e Pesquisas de Engenharia - COPPE/UFRJ, LABH2 Inovação Desenvolvimento e Consultoria Ltda.

(72) Inventor(es): Hugo Villela de Miranda, Paulo Emilio Valadão de Miranda, Selma Aparecida Venâncio

(57) Resumo: PROCESSO PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL, PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UTILIZADA PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL, CATALISADOR E, ANODO ELETROCATALISADOR MULTIFUNCIONAL PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL A presente invenção refere-se à oxidação direta e ou/reforma interna de etanol e/ou misturas etanol/água, em uma pilha a combustível de óxido sólido, com anodos eletrocatalisadores multifuncionais com características específicas, a base de ácidos mistos e óxidos de metais e catalisadores, que apresentam preferencialmente estrutura cristalina do tipo perovskita.



(a)



“PROCESSO PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL, PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UTILIZADA PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL, CATALISADOR E, ANODO ELETROCATALISADOR MULTIFUNCIONAL PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL”

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se à oxidação direta e/ou reforma interna de etanol, em uma pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS), com anodos eletrocatalisadores especiais, que apresentam funcionalidade catalítica, eletrocatalítica ou eletroquímica, resistência à deposição seletiva de carbono e ação catalítica competitiva, através de reações químicas que competem com a geração de elétrons em reações eletroquímicas; o grau de atividade eletrocatalítica, que influencia no rendimento eletroquímico e pode viabilizar a oxidação direta ou a reforma interna de combustíveis complexos, tais como o etanol ou misturas etanol-água, no anodo da pilha a combustível, visando a produção de eletricidade e/ou eventualmente ainda conversão catalítica/eletrocatalítica específica, resultando na produção de eteno.

OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE

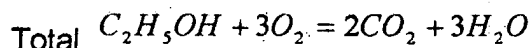
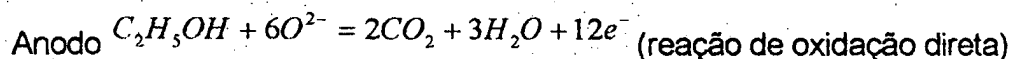
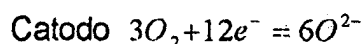
ÓXIDO SÓLIDO

As pilhas a combustível de oxido solido (PaCOS) são consideradas promissoras para a geração de energia elétrica, devido a sua elevada eficiência, baixo custo e flexibilidade de combustível. Muitos combustíveis têm sido sugeridos como potencialmente aplicáveis para a PaCOS e entre eles, o etanol apresenta-se como muito atrativo, pois é um combustível líquido, de estocagem fácil e segura; é renovável, podendo ser produzido a partir de várias fontes de biomassa, incluindo plantas de energia; contém o grupo OH, que facilita o processo de oxidação direta e/ou reforma interna; além disso, etanol pode ser facilmente misturado com a

necessária quantidade de água e vaporizado para a geração de energia elétrica.

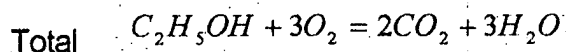
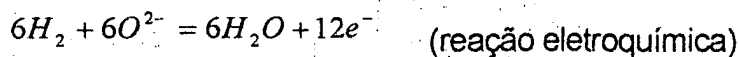
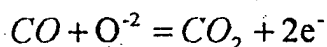
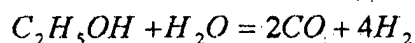
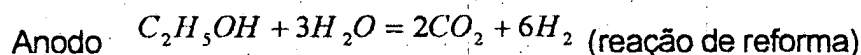
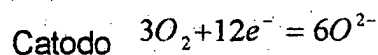
A PaCOS pode operar sendo alimentada diretamente com etanol, sem a necessidade de reforma externa, desde que possua anodo específico para esta funcionalidade. Caso atendida esta condição, um sistema de geração de energia com alimentação direta de etanol ou misturas etanol-água em uma PaCOS pode ser simples e direcionado a aplicações portáteis, móveis ou estacionárias. Um tal sistema apresenta as vantagens de operar com alta eficiência e sem a produção de poluentes, tais como NO_x e SO_x , com reduzida emissão de CO_2 .

Para a oxidação direta na PaCOS, o etanol é eletroquimicamente oxidado no anodo etrocatalisador, de acordo com as reações mostradas a seguir:

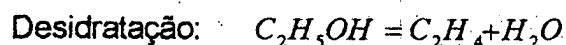


Muitos esforços vêm sendo feitos para entender e efetuar a eletrooxidação de etanol sobre a superfície de anodos etrocatalisadores e definir o seu mecanismo de ocorrência. A rota almejada é a que oxida o etanol diretamente à CO_2 , com a produção de $12e^-$, que resulta na maior quantidade de elétrons e, conseqüentemente, em maior energia liberada.

Alternativamente, o etanol pode ser reformado internamente na PaCOS, seguido pela oxidação eletroquímica do hidrogênio e do monóxido de carbono. Neste caso, as reações são as seguintes:



Os mecanismos principais envolvem as reações de desidratação ou desidrogenação do etanol. A reação de desidratação produz como intermediário o eteno e água, como se observa:



A PaCOS operando diretamente com combustíveis como hidrogênio, hidrocarbonetos, etanol ou misturas etanol-água gera calor durante a operação. Douvartzides, S. et al., em "Exergy analysis of a solid oxide fuel cell power plant fed either with ethanol or methane" *Journal of Power Sources*, V-131, 10 páginas 224-230, 2004 e em, "Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits" *International Journal of Hydrogen Energy*, V.29, páginas 375-379, 2004, observaram que quando a PaCOS é alimentada com etanol alcança uma eficiência teórica na faixa de 84 a 93%, operando em condições livre de carbono entre 800 a 1200K. Essa eficiência 15 classifica o etanol como uma opção de combustível mais viável para a PaCOS que a gasolina e o metanol.

O cermet de Ni-ZEI (zirconia estabilizada com 8%mol de ítria) é o anodo mais aplicado em PaCOS porque apresenta boa atividade para oxidação do hidrogênio nas condições de operação da pilha. Entretanto, a utilização de 20 catalisadores de níquel no anodo de uma PaCOS com alimentação direta com hidrocarbonetos e álcoois, resulta na degradação da pilha devido à deposição de carbono. Conseqüentemente, o desenvolvimento de materiais anódicos resistentes à deposição de carbono é um importante objetivo tecnológico. Adicionalmente, no caso específico do etanol, há necessidade de se atingir altos potenciais anódicos 25 para romper a ligação C-C, promovendo assim, a oxidação completa do álcool a CO₂. Gorte et al., em "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons" *Journal of Catalysis* V.216, páginas 477- 486, 2003, relataram em

seu trabalho, por exemplo, que o problema da deposição de carbono observado nos anodos à base de Ni pode ser evitado utilizando anodos de Cu-ZEI em temperaturas intermediárias. O cobre tem alta condutividade eletrônica e baixa atividade catalítica para a formação de carbono e, por isso, é escolhido para substituir o níquel. Estes pesquisadores têm focado suas atenções no desenvolvimento de anodos resistentes à deposição de carbono substituindo níquel por cobre e CeO₂. Segundo estes pesquisadores em, "Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC", Solid State Ionics V. 175, páginas 1-6, 2004, o cobre apresenta algumas limitações como, por exemplo, a baixa atividade catalítica para a oxidação de combustíveis hidrocarbonetos e alcoóis. Desta forma, é necessária a funcionalização do anodo por meio da fabricação de um compósito no qual a condução eletrônica deve ser garantida pelo cobre e um material diferente deve promover a atividade catalítica para a oxidação do combustível. Neste anodo, a céria é adicionada como catalisadora para a oxidação do combustível e também por apresentar condutividade mista na sua forma reduzida, que permite a transferência dos íons oxigênio do eletrólito para a superfície catalítica e auxilia os processos de transferência de carga no contorno de fase tripla.

Wen T.L et al., em "Preparation and performance of a Cu-CeO₂-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel" Journal of power sources V.164, páginas 203-209, 2007, vêm pesquisando PaCOS com anodos de Cu-CeO₂-ScSZ (onde ScSZ representa zircônia estabilizada com escândia) para operação com etanol. O resultado obtido por estes pesquisadores foi bastante satisfatório, uma vez que a densidade de potência máxima obtida para a PaCOS operada com etanol vaporizado foi de 2,22, 1,39 e 0,94 kW.m⁻² a 800, 750 e 700°C, respectivamente.

A proposta da presente patente baseia-se no desenvolvimento de um catalisador e um anodo cerâmico eletrocatalisador que apresentam atividade

catalítica, eletrocatalítica e eletroquímica para a oxidação direta e/ou reforma interna de etanol e/ou misturas etanol/água, podendo também possibilitar a obtenção de hidrocarbonetos C_2 , como eteno, através da desidratação do etanol, sendo que cada reação depende do desenvolvimento do catalisador através de concentração e dopagens com os diferentes elementos químicos, além do processo de fabricação do anodo e das condições de operação da pilha a combustível de óxido sólido, que inclui, concentração e pressão dos gases, relação combustível/oxidante, além da relação etanol/água ou o uso de etanol puro. Alternativamente, na Patente PI 0405676-0 A, Brasil (17/10/20060 (RPI 1867) é analisada a utilização de eletrocatalisadores, obtidos pela deposição espontânea de platina sobre nanopartículas de Ru, Mn, Fe, Co, Rh, Pd, Os, Ir, Mo, Cr, V, W, Sn, U e terras-raras, ou de uma mistura destes elementos, suportadas em carbono de alta área superficial, ou pela deposição de um ou mais desses elementos sobre nanopartículas de platina suportadas em carbono de alta área superficial, como anodo para a oxidação direta de álcoois, principalmente metanol e etanol, em pilha a combustível com eletrólito de membrana trocadora de prótons. Este tipo de pilha a combustível, contrariamente à PaCOS, opera a baixas temperaturas e requer normalmente o uso de eletrocatalisadores constituídos de metais nobres ou que os contenham em sua composição, o que não é requerido para o desenvolvimento de anodos para PaCOS, devido a sua elevada temperatura de operação. Um fator preponderante na obtenção de anodos especiais para PaCOS é sobretudo o procedimento de fabricação que permita, por exemplo, produzi-lo como um componente nanoestruturado. Na patente PI0601210-8, são descritos os procedimentos para a fabricação de anodos nanoestruturados para PaCOS.

Em outra patente, PI0803895-3, são desvendadas a composição e a metodologia de fabricação de anodos para PaCOS, também nanoestruturados, nos quais é possível realizar a oxidação direta de metano e gases ricos em metano para a

produção de energia elétrica, mas também para a conversão eletroquímica do metano em hidrocarbonetos C2, principalmente eteno, através de reações de oxidação direta do metano no anodo da PaCOS.

A PRESENTE INVENÇÃO

5 O principal desafio para a oxidação direta e/ou reforma interna do etanol ser comercialmente praticável em PaCOS é encontrar anodos eletrocatalisadores eficientes para o seu processo de oxidação e que possam superar todas as limitações sofridas pelo tradicional anodo de Ni-ZEI. Assim, decidiu-se pesquisar anodos eletrocatalisadores multifuncionais que são projetados para funções específicas, em adição às características já normalmente requeridas de um anodo, que incluem facilidade para percolação de gases, alta atividade catalítica e eletrocatalítica na temperatura de operação e boas condutividades iônica e eletrônica. Tais funções específicas referem-se a funcionalidades que podem ser de dois tipos: 1) funcionalidade referente aos materiais e de propriedades mecânicas: tipo, quantidade, distribuição e estabilidade das fases presentes e de fases que poderão se formar nos procedimentos de fabricação e uso; segregação e coalescimento de elementos químicos e partículas; estabilidade mecânica, obtida através da fabricação de anodo em camadas com composições diferentes ou através do uso de materiais no anodo e no eletrólito com coeficientes de dilatação e contração térmica com valores próximos; 2) funcionalidade catalítica, eletrocatalítica ou eletroquímica: resistência à deposição seletiva de carbono, que tem efeito de desativar o eletrocatalisador; ação catalítica competitiva, através de reações químicas que competem com a geração de elétrons em reações eletroquímicas; o grau de atividade eletrocatalítica, que influencia no rendimento eletroquímico.

10

15

20

25 Entretanto, anodos de PaCOS também podem ser multifuncionais, viabilizando a oxidação direta e/ou reforma interna de combustíveis complexos, em adição ao hidrogênio, atuando para a co-produção de produtos químicos, ao realizar a

conversão eletroquímica de um combustível em produtos químicos de interesse, além da co-produção de eletricidade e calor.

5 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 e facilidade de manutenção da pilhas a combustível.

10 Portanto, é objetivo da presente invenção proporcionar um processo para a oxidação direta e/ou reforma interna de etanol ou misturas etanol/água usando pilhas a combustível de óxido sólido, caracterizado pelo fato de se utilizar uma pilha a combustível de óxido sólido compreendendo um anodo eletrocatalisador multifuncional de composição química a base de óxidos mistos e óxidos de metais, como os de cobre (CuO ou Cu_2O), de cério (CeO_2), zircônia estabilizada com ítria ($\text{Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) e aluminato de Cério ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$), onde M
15 corresponde a um elemento químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co; e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; sendo a pilha a combustível alimentada com combustíveis complexos como o etanol ou misturas etanol-água para a produção de
20 energia elétrica, calor, água e/ou, eventualmente, eteno através de oxidação direta e/ou reforma interna.

Numa realização preferencial do processo, o combustível líquido alimentado à pilha a combustível é selecionado dentre etanol, misturas etanol/água ou outros álcoois.

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

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 direta de etanol produzindo 12 elétrons por molécula e/ou através da reforma interna.

5 Numa outra realização preferencial do processo, a pilha a combustível apresenta alta eficiência sem a produção de poluentes como NO_x e SO_x e reduzida emissão de CO_2 .

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

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

Numa outra realização preferencial do processo, a pilha a combustível é operada com combustível vaporizado.

15 Numa outra realização preferencial do processo, a pilha a combustível é operada diretamente com uma mistura etanol:água (em mol) em uma relação variando de 1:0 a 1:5 .

Numa outra realização preferencial do processo, a pilha a combustível é operada com etanol puro.

20 Numa outra realização preferencial do processo são produzidos preferivelmente hidrocarbonetos, como eteno, calor e eletricidade, simultaneamente por meio da associação de etanol e água.

25 Também é objetivo da presente invenção propor pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a oxidação direta e/ou reforma interna de etanol e/ou misturas etanol/água, caracterizada pelo fato de compreender um anodo eletrocatalisador multifuncional com composição química a base de óxidos mistos e óxidos de metais, como os de cobre (CuO e Cu_2O), de cério (CeO_2), Zr_2O_3 - Y_2O_3 e aluminato de Cério ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$), onde M corresponde a um elemento

químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co; e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; sendo a pilha alimentada com combustível complexo, tal como etanol e/ou misturas etanol/água para a produção de energia elétrica, calor, água e/ou, eventualmente, também eteno através da oxidação direta e/ou da reforma interna.

5 Numa realização preferencial da pilha a combustível, o seu catodo apresenta funcionalidade gradual constituído de um material compósito de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}/\text{Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (LSM/ZEI), sendo a primeira camada constituída por um filme de catodo funcional de LSM/ZEI (20-50/80-50% em massa) e a segunda um catodo de LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$), podendo apresentar outras composições, 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 8% em mol de ítria).

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

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

20 Numa realização preferencial da pilha a combustível, não suportada pelo eletrólito, o eletrólito se apresenta sob a forma de um filme, sendo a pilha operada em uma temperatura na faixa entre 600 à 800°C.

25 Numa realização preferencial da pilha a combustível, o anodo apresenta atividade eletroquímica e eletrocatalítica para oxidação direta de etanol e de misturas etanol-água.

Numa realização preferencial da pilha a combustível, o anodo apresenta funcionalidade catalítica, eletrocatalítica ou eletroquímica com resistência

à deposição seletiva do carbono.

Numa outra realização preferencial da pilha a combustível, o anodo multifuncional apresenta elevada atividade eletroquímica e eletrocatalítica para a reforma interna de etanol e de misturas etanol-água.

5 Numa realização preferencial da pilha a combustível, o anodo multifuncional apresenta seletividade para a produção de hidrocarbonetos, tais como eteno.

Também é objetivo da presente invenção proporcionar um catalisador para a produção de energia elétrica a partir do combustível etanol usado em anodos de pilhas a combustível de óxido sólido, caracterizado pelo fato de ser constituído de óxidos mistos a base de aluminato de Cério ($Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO_3$), onde M corresponde a um elemento químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co; e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; ativo e seletivo na oxidação direta e/ou reforma interna de etanol e de misturas etanol-água e apresenta uma estrutura, preferencialmente, do tipo perovskita.

10 Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo apresenta estabilidade térmica na faixa de até 1400°C.

20 Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo é sintetizado com concentrações molares de Ce:Al variando na faixa de 1:1 a 2:3.

Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo apresenta, simultaneamente, funções catalíticas e eletrocatalíticas para a geração de energia elétrica através da oxidação direta de etanol e de misturas etanol-água.

25 Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo apresenta elevada atividade para a reforma interna do etanol e de misturas etanol-água, podendo converter de até 100% do etanol.

Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo apresenta, sítios ácidos característicos, favorecendo a desidratação do etanol a eteno.

Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo apresenta elevada atividade atribuída a sua alta capacidade de adsorver o etanol.

5 Numa realização preferencial do catalisador, o mesmo apresenta condutividade eletrônica e atividade para a oxidação do combustível.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve o uso do combustível etanol e de misturas etanol-água em um reator tipo pilha a combustível de óxido sólido –
10 PaCOS, com anodo eletrocatalisador multifuncional, a base de óxidos mistos e óxidos de metais com estrutura do tipo perovskita ou não, para a produção de energia elétrica, calor e produtos químicos.

Para este objetivo foram desenvolvidos anodos eletrocatalisadores multifuncionais de composição química a base de óxidos mistos e óxidos de metais,
15 como cobre (CuO e CuO₂), de cério (CeO₂), Zircônia estabilizada com ítria (Zr₂O₃-Y₂O₃) e aluminato de Cério (Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO₃), onde M corresponde a um elemento químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co; e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; sendo a
20 pilha alimentada com etanol para a produção de energia elétrica, calor, água e, eventualmente, eteno, através da oxidação direta e/ou reforma interna de combustíveis complexos, como o etanol ou misturas etanol-água.

A seguir descrevem-se procedimentos experimentais como exemplo de metodologia que foi utilizada para a obtenção de catalisadores e
25 fabricação de anodos multifuncionais para PaCOS a fim de promover a oxidação direta e/ou reforma interna de etanol ou misturas etanol-água.

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.

Para a fabricação das suspensões cerâmicas para o anodo multifuncional $\text{Cu-Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3\text{-Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ das pilhas a combustível de óxido sólido unitárias foram utilizados pós de ZEI (zircônia estabilizada com 8% molar de ítria) adquiridos comercialmente e pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$ sintetizados.

Foram preparadas diferentes suspensões cerâmicas, cujas composições sugeridas podem ser observadas na Tabela 1. Cada uma delas foi usada para a deposição de um componente funcional do anodo e tem uma função específica. O primeiro componente promove uma melhor adesão do anodo ao eletrólito, o segundo é o anodo em si, que promove a atividade catalítica para a oxidação do combustível. O terceiro componente não é obtido a partir de suspensão cerâmica; este é formado pela impregnação de nitrato de Cu e é adicionado principalmente para promover melhor condução eletrônica no anodo, mas possui também a vantagem de não contribuir para promover a deposição de carbono.

Tabela 1: Componentes de Anodos Funcionais

Componente do Anodo	Composição	Função
Camada Funcional 1	5-50%peso de $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$ /95-50%peso de ZEI	Promover melhor adesão
Camada Funcional 2	$\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$	Anodo
Elemento Impregnado	Cobre	Condução eletrônica

Para a preparação da suspensão cerâmica 1, para criar a camada funcional 1, os pós de $Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO_3$ e de zircônia estabilizada com ítria foram tratados termicamente em temperaturas nas faixas entre 600-1000°C e 700-1200°C, respectivamente. Este tratamento térmico dos pós iniciais é importante principalmente para controlar o comportamento de contração, que ocorre durante a sinterização, garantindo assim uma melhor qualidade e reprodutibilidade da deposição e para controlar o tamanho de partícula e sua distribuição. Em seguida, os pós foram misturados, homogeneizados e tratados termicamente.

Por fim, foram misturados o pó catalisador, um dispersante e uma suspensão cerâmica formadora de poros, adicionada em proporção variando entre 5 á 60% . Isto porque esta tem que gerar um sólido poroso para facilitar a permeação dos gases no anodo. Em seguida a mistura foi processada em moinho planetário de bolas (RETSCH PM100) para ocorrer a dispersão das partículas por mecanismo da quebra mecânica dos aglomerados.

Em uma etapa subsequente foi preparada a suspensão cerâmica 2, para criar a segunda camada funcional, composta somente de $Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO_3$. A suspensão foi preparada adicionando-se ao pó catalisador, dispersante e de 5-60% da suspensão formadora de poros, dentro do vaso de moagem e corpos moedores.

Para a preparação do anodo, as suspensões cerâmicas foram depositadas por serigrafia sobre o eletrólito de zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria. Foi depositada camada por camada. Primeiramente foi feita a deposição de uma camada usando a suspensão cerâmica 1, em seguida foi depositada camada com a suspensão cerâmica 2 . Após a deposição, seguiu-se um tratamento térmico de sinterização com patamares e taxas de aquecimento e resfriamento de acordo com cada material catalítico específico, obtendo-se um anodo poroso.

Subseqüente à etapa de sinterização do anodo poroso foi colocado o terceiro componente do anodo, processado através da impregnação de nitrato de cobre. Sais de Cu foram adicionados no anodo usando uma série de etapas de impregnação de uma solução aquosa de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), até
5 obter a concentração desejada. Após cada impregnação com nitrato de cobre, o anodo passou por processo de secagem. Nestas condições os sais de cobre depositados foram convertidos para óxidos de cobre e reduzidos a Cu metálico sobre ativação da PaCOS em atmosfera de hidrogênio.

Foi experimentada a fabricação de anodos multifuncionais
10 contendo os componentes 1 e 2 acima descritos com diferentes espessuras, variando de 10 a 600 μm , e repetindo-se deposições alternadas destes componentes antes da impregnação com o terceiro componente, composto de cobre.

Na outra face do eletrólito foi aplicado por serigrafia o catodo com
15 funcionalidade gradual de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}/\text{Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (LSM/ZEI), sendo a primeira camada constituída por um filme de catodo funcional de LSM/ZEI (20-50/80-50% em massa) e a segunda um catodo de LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$), ou outra composição de catodo. Sendo sinterizado em seguida, compondo desta maneira o conjugado eletrodos/eletrólito de uma PaCOS unitária. Para a coleta de corrente no anodo e no
20 catodo foram utilizados fios de platina e ouro, respectivamente.

Os anodos das pilhas unitárias $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}\text{-Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ce}_{1-x}\text{MxAl}_{1-y}\text{NyO}_3\text{-Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ foram reduzidos em atmosfera de H_2 por algumas horas previamente ao teste da PaCOS. Para evitar a sinterização do cobre e manter o desempenho eletroquímico do anodo funcional, os testes foram
25 realizados nas temperaturas entre 600-950°C. Etanol puro, hidrogênio e misturas de etanol/água foram utilizados como combustíveis e os oxidantes foram selecionados dentre O_2 do ar e O_2 puro. O combustível líquido, etanol, foi adicionado ao sistema

por meio de um saturador e vaporizado através do uso de um banho termostático, sendo conduzido pelo gás de arraste, nitrogênio, até a superfície do anodo multifuncional. Vale mencionar que, na sob atmosfera redutora, durante operação da pilha a combustível, o principal componente ativo do anodo eletrocatalítico multifuncional é o aluminato de lantânio ($Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO_3$, conforme descrito acima). Este transforma-se, reversivelmente, nas fases CeO_2 e $\gamma-Al_2O_3$ em atmosfera oxidante, fora das condições de operação da pilha a combustível.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

10 Este exemplo mostra as características do catalizador à base de aluminato de Cério ($Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO_3$), onde M corresponde a um elemento químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co; e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol. Neste trabalho o menor valor de área superficial encontrado para o catalisador em estudo foi de 16,72m².g⁻¹; quando tratado termicamente a 900°C. Este valor eleva-se a medida que diminui a temperatura de tratamento térmico e aumenta com o aumento do teor de dopantes. Tais resultados estão de acordo com o tamanho médio de partícula, enquanto que a área superficial diminui e o tamanho de partícula aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Essa observação pode estar relacionada com a união entre as partículas por possível transferência de massa do material em questão. A distribuição de tamanho de partículas para os sistemas em estudo apresentou distribuição bi e trimodais. Este fato indica a presença de aglomerados, apresentando uma distribuição aberta. Nas figuras 1(a) a 1(d) são mostradas as micrografias das partículas dos pós catalisadores obtidas por microscopia eletrônica de varredura, verificando-se a distribuição das partículas com alguns aglomerados.

EXEMPLO 2

Este exemplo demonstra a influência do processo de fabricação na microestrutura do anodo eletrocatalizador multifuncional de composição química a base de óxidos mistos e óxidos de metais, como os de cobre (CuO e Cu₂O), de cério (CeO₂), zircônia estabilizada com ítria (Zr₂O₃-Y₂O₃) e aluminato de Cério (Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO₃), onde M corresponde a um elemento químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co, e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol. As figuras 2(a) e 2(b) mostram a microestrutura do anodo poroso do aluminato de Cério (Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO₃) sinterizado antes da impregnação com Cu. Observa-se uma significativa quantidade de poros, resultado da pirólise da suspensão cerâmica formadora de poros. Observa-se também a formação de regiões de alta porosidade em toda a amostra, tendo em vista que as micrografias apresentam regiões diferentes de um mesmo corpo cerâmico; e que os poros apresentam formato aproximadamente esférico, caracterizando o formato do elemento formador de poros. A impregnação com solução de nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂·3H₂O) sobre o anodo poroso produziu relativamente uma grande quantidade de precipitados de óxido de Cu, provavelmente formados durante a evaporação da água, no processo de secagem. O tamanho e a forma dos depósitos de óxido de Cu dependem do tamanho das gotas da solução durante a secagem, resultando em partículas de óxido de cobre, como mostrado nas figuras 2(c) e 2(d). Os precipitados foram subsequentemente reduzidos para Cu metálico nas condições de operação da PaCOS.

EXEMPLO 3

No teste de desempenho eletroquímico realizado com a PaCOS La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3+δ}-Zr₂O₃-Y₂O₃/Zr₂O₃-Y₂O₃/Cu-Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO₃-Zr₂O₃-Y₂O₃, onde M

corresponde a um elemento químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co; e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol. A pilha a combustível unitária suportada por eletrólito com espessura de 200 μ m mostrou-se eficiente na geração de energia elétrica quando operada diretamente com hidrogênio ou etanol ou misturas etanol-água, figuras 3(a) e 3(b), respectivamente. Como esperado, melhores resultados foram obtidos para operação com H₂, no entanto, o desempenho da PaCOS operada com C₂H₅OH foi muito significativo, considerando que não ocorreu depósito de carbono no anodo eletrocatalisador. Isso leva a concluir que a PaCOS testada tem perspectiva de apresentar longa vida útil com bom desempenho durante sua operação com alimentação direta de etanol ou de misturas etanol-água. Isto caracteriza estes componentes como fortes candidatos potenciais à oxidação direta de etanol e hidrocarbonetos. A redução da densidade de corrente da PaCOS operada com etanol direto em relação às PaCOS operadas com hidrogênio pode estar relacionada ao maior peso das moléculas de etanol, que induz difusão mais lenta do gás combustível, aumentando a polarização por concentração. Além disso, reações eletroquímicas mais complexas se processam no anodo da pilha a combustível alimentada diretamente com etanol.

REIVINDICAÇÕES

1- PROCESSO PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL USANDO PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO, caracterizado pelo fato de se utilizar uma pilha a combustível de óxido sólido compreendendo um anodo eletrocatalisador multifuncional de composição química a base de óxidos mistos e óxidos de metais como os de cobre (CuO e Cu₂O), de cério (CeO₂), zircônia estabilizada com ítria (Zr₂O₃-Y₂O₃) e aluminato de Cério (Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO₃), onde M corresponde a um elemento químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co; e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; sendo a pilha alimentada com combustíveis complexos, como o etanol ou misturas etanol-água, para a produção de energia elétrica, calor, água e/ou, eventualmente, eteno através de oxidação direta e/ou reforma interna.

2- PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do combustível líquido alimentado à pilha a combustível ser selecionado dentre etanol, misturas etanol/água ou outros álcoois.

3- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 - 2, caracterizado pelo fato de a pilha a combustível ser operada a uma temperatura na faixa de 600 à 1000°C.

4- PROCESSO de acordo com das reivindicações 1 - 3, caracterizado pelo fato de o combustível etanol ser oxidado diretamente ou reformado diretamente no anodo da pilha.

5- PROCESSO de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de a pilha a combustível ser operada com vazões de gases combustível/oxidante variáveis (0,5:1 a 3:1 e de 2:1 a 1:3).

6- Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5,

caracterizado pelo fato de a energia elétrica ser gerada simultaneamente por meio da conversão eletroquímica de energia química em energia elétrica com alta eficiência durante a oxidação direta de etanol, produzindo 12 elétrons de energia por mol de etanol.

7- PROCESSO de acordo as reivindicações 1-6, caracterizado pelo fato de que a pilha a combustível apresenta alta eficiência sem a produção de poluentes como NO_x e SO_x e reduzida emissão de CO_2 .

8- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1-7, caracterizado pelo fato de a pilha a combustível ser operada com combustível vaporizado e pré-aquecido.

9- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1-7, caracterizado pelo fato de que a pilha a combustível é operada estando o combustível à temperatura ambiente ao ser introduzido na pilha a combustível de óxido sólido.

10- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1-9, caracterizado pelo fato de a pilha a combustível ser operada diretamente com uma mistura etanol/água (em mol) em uma relação variando de 1:0 a 1:5.

11- PROCESSO de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a pilha a combustível produzir preferivelmente hidrogênio, simultaneamente por meio da associação de etanol e água.

12- PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a pilha a combustível produzir preferivelmente hidrocarbonetos, como eteno, por meio da desidratação de etanol.

13. PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UTILIZADA PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE COMBUSTÍVEIS, caracterizada pelo fato de compreender um anodo eletrocatalisador multifuncional com composição química a base de óxidos mistos e óxidos de metais, como os de

cobre (CuO e Cu_2O), de cério (CeO_2), $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ e aluminato de Cério ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$), onde M corresponde a um elemento químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co; e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol. Sendo a pilha a combustível alimentada com combustíveis complexos, tais como etanol ou misturas etanol/água para a produção de energia elétrica, calor, água e/ou, eventualmente, eteno através de reforma interna e/ou oxidação direta e desidratação.

14- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que o seu catodo apresenta composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}/\text{Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (LSM/ZEI), sendo a primeira camada constituída por um filme de catodo LSM/ZEI (20-50/80-50% em massa) e a segunda um catodo de LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) ou outros catodos, 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 8% em de ítria) ou outro material cerâmico condutor iônico e estanque a gás.

15- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-14, caracterizada pelo fato de apresentar pelo menos uma das configurações: suportada pelo eletrólito, pelo anodo ou pelo catodo.

16- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-15, caracterizada pelo fato de que o eletrólito é condutor de íons oxigênio O^{2-} ou de prótons, H^+ .

17- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-16, não suportada pelo eletrólito, caracterizada pelo fato de que o eletrólito se apresenta sob a forma de filme sendo a pilha operada nas temperaturas de 600 à 800°C.

18- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-

17, caracterizada pelo fato de que o eletrólito se apresenta sobre suporte dos eletrodos ou de camada depositada sobre eletrodo de suporte, sendo a pilha operada nas temperaturas de 700 a 1000°C.

19- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-18, caracterizada pelo fato de que o anodo apresenta atividade eletroquímica e eletrocatalítica para oxidação direta de etanol.

20- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-19, caracterizada pelo fato de que o anodo apresenta multifuncionalidade catalítica, eletrocatalítica ou eletroquímica, sendo ainda capaz de limitar a deposição de carbono.

21- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que o anodo multifuncional apresenta elevada atividade eletroquímica e eletrocatalítica para a reforma interna de etanol.

22- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-21, caracterizada pelo fato de que o anodo multifuncional apresenta seletividade para a produção de hidrocarbonetos, como eteno.

23- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-22, caracterizada pelo fato de ser alimentada diretamente com etanol e/ou misturas etanol/água, com potências na faixa de Watts, kWatts ou MWatts, para a geração distribuída de energia elétrica em locais remotos, desconectados da rede nacional de distribuição de energia.

24- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-23, caracterizada pelo fato de ser alimentada diretamente com etanol e/ou misturas etanol/água, com potências na faixa de Watts, kWatts ou MWatts, para a geração distribuída de energia elétrica em locais conectados à rede nacional de distribuição de energia elétrica.

25- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-

24, caracterizada pelo fato de fornecer energia elétrica a dispositivos locais, em sistemas estacionários e também à rede nacional de distribuição de energia elétrica, quando a demanda de tais dispositivos locais e sistemas estacionários for inferior à sua capacidade de produção de energia elétrica.

26- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-25, caracterizada pelo fato de ter suas aplicações direcionadas à utilização em residências, escritórios, empresas, escolas, hospitais e assemelhados, para o fornecimento de energia elétrica para energização local e calor para aquecimento de água e aquecimento ambiental.

27- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-26, caracterizada pelo fato do calor produzido ser usado para co-geração, permitindo a produção de eletricidade em adição daquela produzida pela pilha a combustível, podendo também ser usado para aquecer ambientes, aquecer água, gerar vapor e aquecer outros equipamentos, inclusive reformadores.

28- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-27, caracterizada pelo fato de ter seu uso direcionado a aplicações móveis e portáteis em dispositivos tais como, jogos, microcomputadores, telefones celulares, *palmtops*, *notebooks*, *laptops* e outros equipamentos normalmente alimentados por baterias ou pilhas convencionais.

29- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-28, caracterizada pelo fato de ter suas aplicações direcionadas a veículos, atuando como unidade de potência auxiliar.

30- PILHA A COMBUSTÍVEL de acordo com as reivindicações 13-29, caracterizada pelo fato de ser aplicada na geração de energia elétrica em veículos elétricos híbridos ou não, para o sistema de tração desses veículos, podendo ser aplicadas em automóveis, ônibus, caminhões, trens, motocicletas e veículos de usos específicos, tais como empilhadeiras, carros de golfe, dentre

outros.

31- CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA A PARTIR DO COMBUSTÍVEL ETANOL E/OU DE MISTURAS ETANOL/ÁGUA USADO EM ANODOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO, caracterizado pelo fato de ser constituído de óxidos mistos a base de aluminato de Cério ($Ce_{1-x}M_xAl_{1-y}N_yO_3$), onde M corresponde a um elemento químico dentre Sr e Ca; e x representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; N corresponde a um elemento químico dentre Mn, Cr, Co; e y representa aproximadamente um conteúdo na faixa de 0 a 50% em mol; ativo e seletivo na oxidação direta e/ou reforma interna de etanol e apresenta uma estrutura, preferencialmente, do tipo perovskita.

32- CATALISADOR de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de apresentar estabilidade térmica na faixa de até 1400°C.

33- CATALISADOR de acordo com as reivindicações 31-32, caracterizado pelo fato de ser sintetizado com concentrações molares de Ce:Al variando na faixa de 1:1 a 2:3.

34- CATALISADOR de acordo as reivindicações 31-33, caracterizado pelo fato de apresentar simultaneamente funções catalíticas e eletrocatalíticas para a geração de energia elétrica através da oxidação direta de etanol e/ou de misturas etanol/água.

35- CATALISADOR de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de apresentar elevada atividade para a reforma interna do etanol e/ou de misturas etanol/água, apresentando conversão de até 100% do etanol.

36- CATALISADOR de acordo com as reivindicações 31 ou 35, caracterizado pelo fato de apresentar sítios ácidos característicos, favorecendo a desidratação do etanol a eteno.

37- CATALISADOR de acordo com qualquer uma das reivindicações 31, 35 ou 36, caracterizado pelo fato de apresentar elevada atividade atribuída a sua alta capacidade de adsorver o etanol.

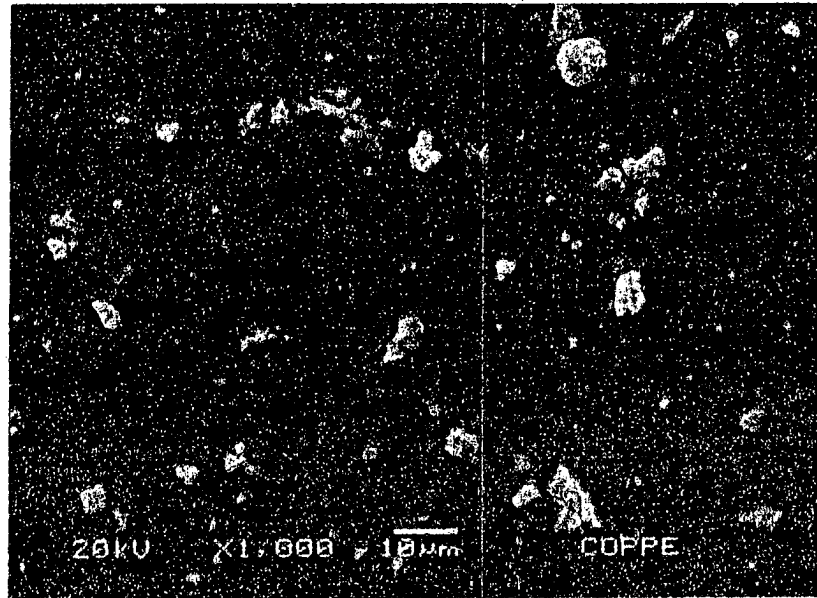
38- CATALISADOR de acordo com qualquer uma das reivindicações 31, 35, 36 ou 37, caracterizado pelo fato de apresentar funções catalíticas e eletrocatalíticas à seletividade para a produção de hidrocarboneto eteno.

39- CATALISADOR de acordo com as reivindicações 31-37, caracterizado pelo fato de apresentar transformação reversível de fases de maneira tal que, quando fora de operação seja constituído principalmente por CeO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e quando em operação seja constituído principalmente pelo alumintao de Cério descrito em 31.

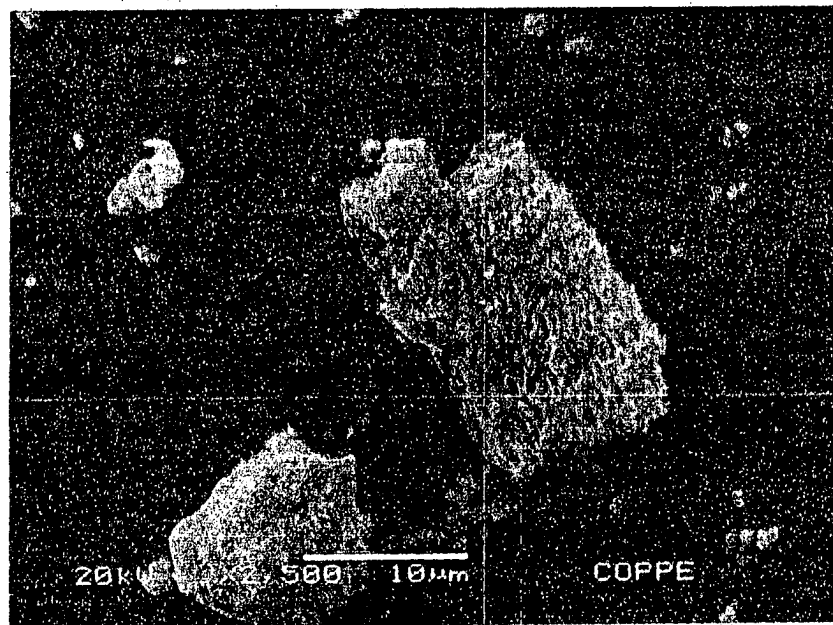
40- CATALISADOR de acordo com a reivindicação 39, caracterizado por apresentar estrutura perovskita em atmosfera redutora em condições de operação da pilha a combustível.

41- CATALISADOR de acordo com uma das reivindicações 39 ou 40, caracterizado pelo fato de apresentar as fases CeO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em atmosfera oxidante.

FIGURAS

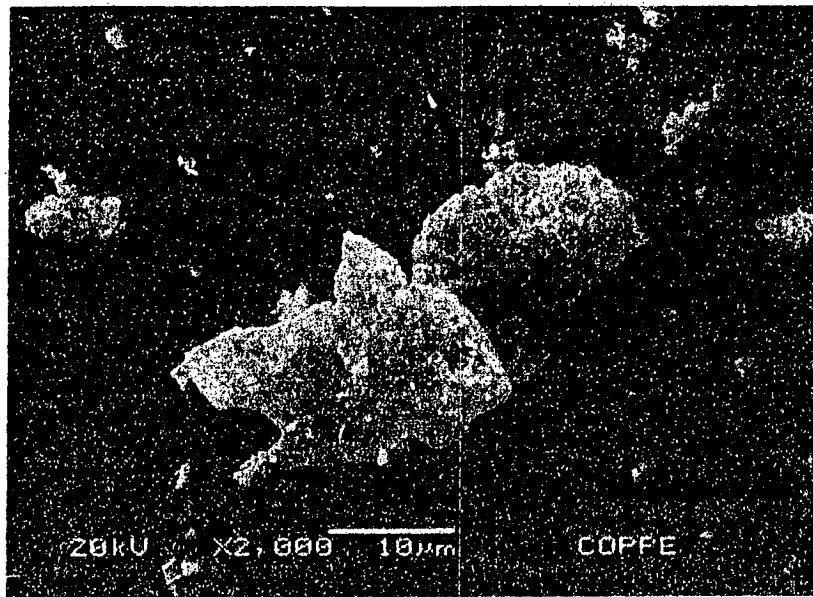


(a)

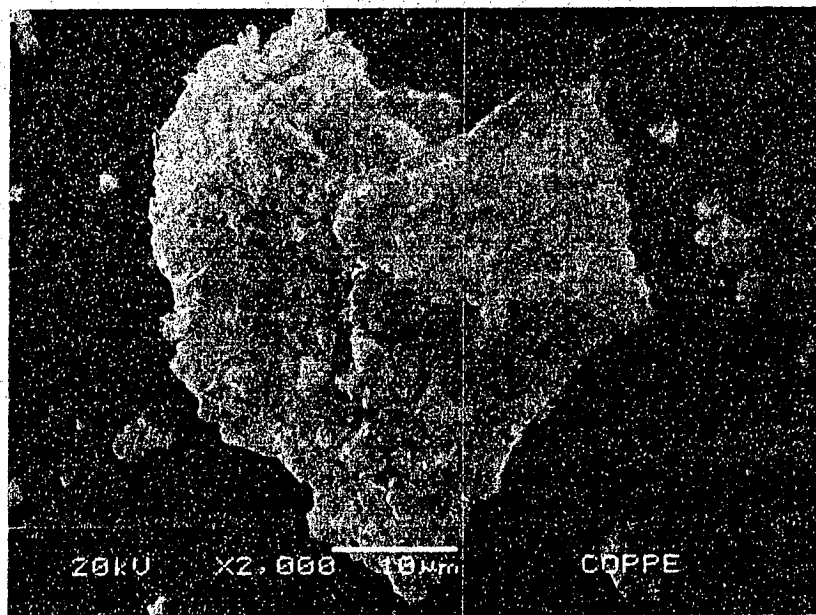


(b)

Figura 1

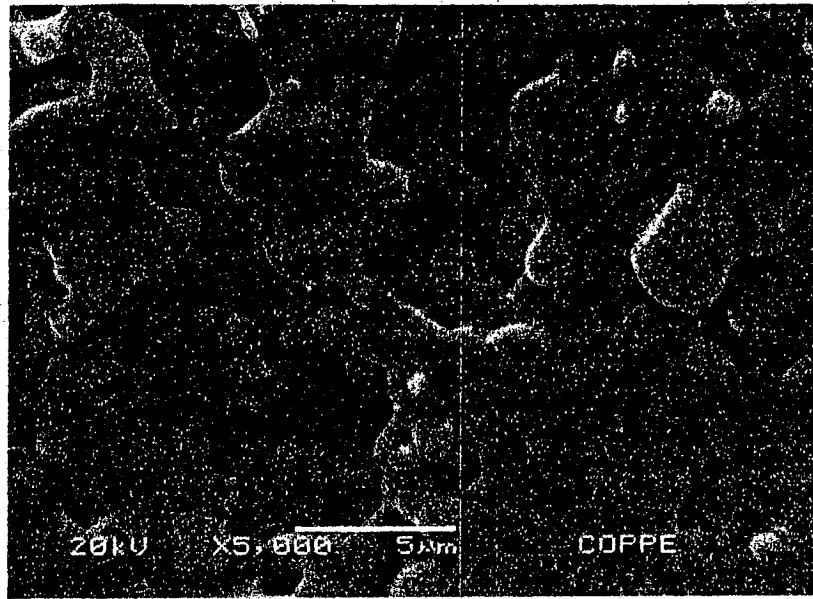


(c)

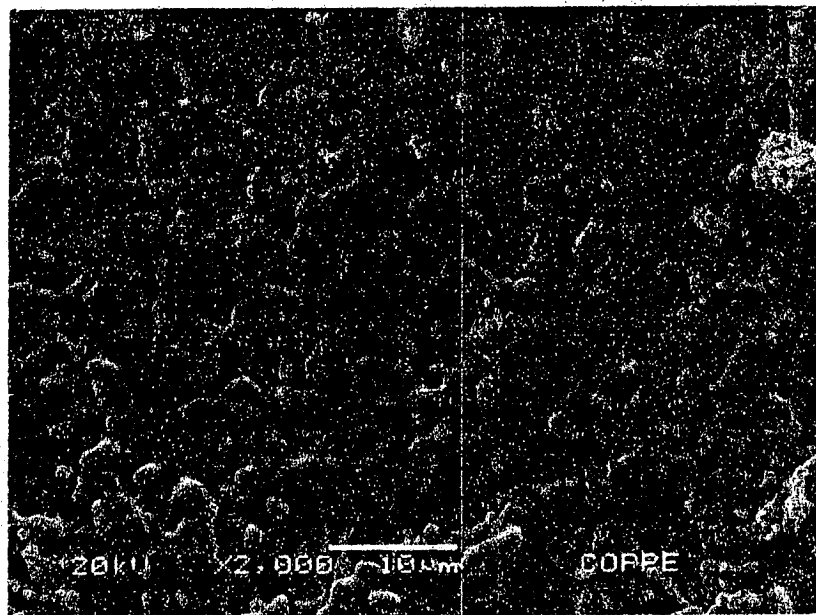


(d)

Figura 1

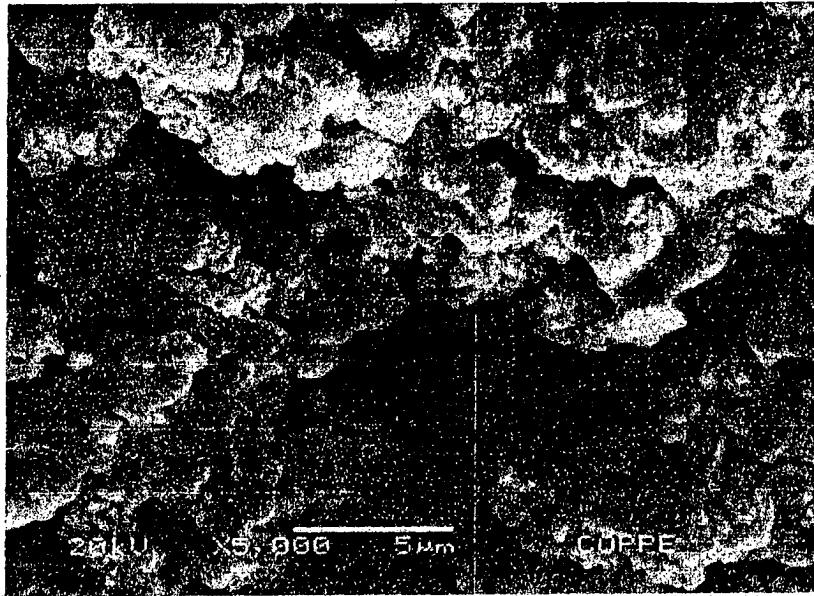


(a)

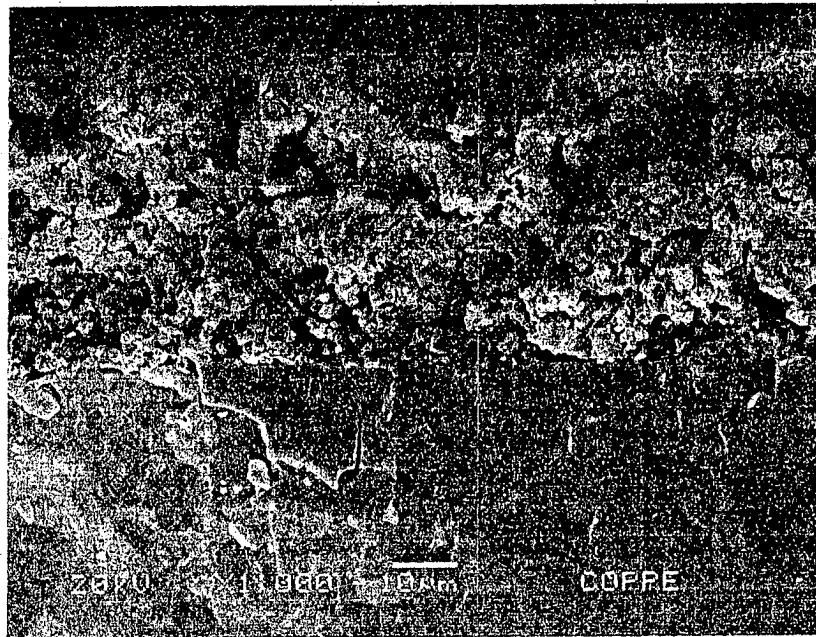


(b)

Figura 2



(c)



(d)

Figura 2

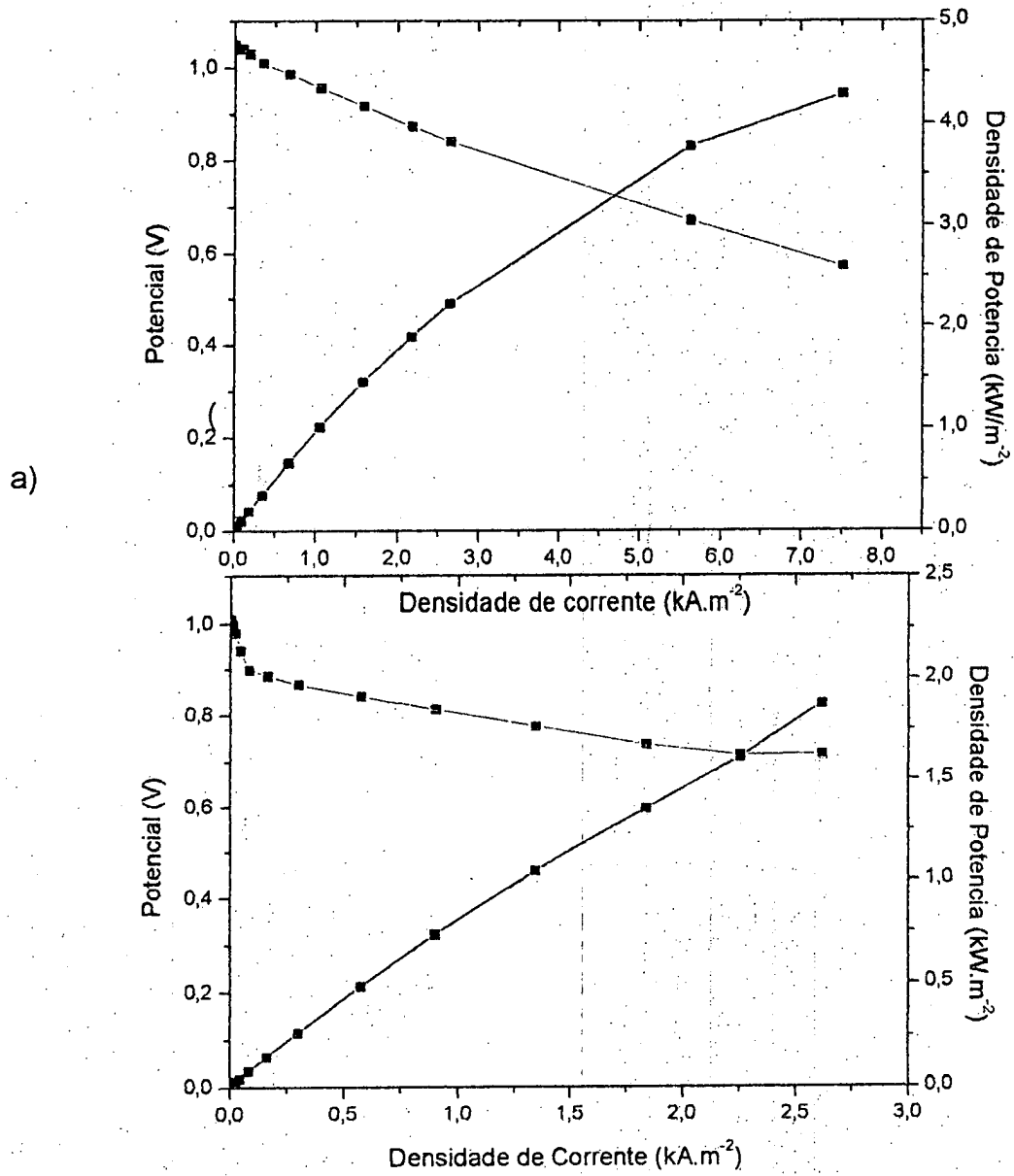


Figura 3

RESUMO

“PROCESSO PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL, PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UTILIZADA PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL, CATALISADOR É, ANODO ELETROCATALISADOR MULTIFUNCIONAL PARA A OXIDAÇÃO DIRETA E/OU REFORMA INTERNA DE ETANOL”

A presente invenção refere-se à oxidação direta e ou/reforma interna de etanol e/ou misturas etanol/água, em uma pilha a combustível de óxido sólido, com anodos eletrocatalisadores multifuncionais com características específicas, a base de óxidos mistos e óxidos de metais e catalisadores, que apresentam preferencialmente estrutura cristalina do tipo perovskita.