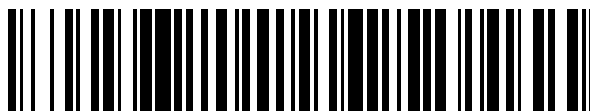


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 554**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/26** (2006.01)  
**C01B 3/30** (2006.01)  
**C01B 3/50** (2006.01)  
**H01M 8/06** (2006.01)  
**H01M 8/10** (2006.01)  
**C07C 2/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10711677 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2417084**

54 Título: **Procedimiento para la transformación de gas natural en compuestos aromáticos con separación electroquímica de hidrógeno con generación de corriente eléctrica e hidrógeno**

30 Prioridad:

**06.04.2009 EP 09157397**

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

**23.02.2015**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**COELHO TSOU, JOANA;  
PANCHENKO, ALEXANDER;  
WENTINK, ANNEBART, ENGBERT;  
AHRENS, SEBASTIAN y  
HEIDEMANN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 529 554 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

Procedimiento para la transformación de gas natural en compuestos aromáticos con separación electroquímica de hidrógeno con generación de corriente eléctrica e hidrógeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la transformación de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de C para dar hidrocarburos aromáticos en presencia de un catalizador en condiciones no oxidativas, separándose al menos una parte del hidrógeno producido durante la transformación mediante un conjunto de membrana-electrodos. A este respecto, en el lado del retenido de la membrana se oxida al menos una parte del hidrógeno para dar protones. Los protones después de atravesar la membrana en el lado del permeado en una parte se reducen con aplicación de una tensión para dar hidrógeno y, en otra parte, se transforman con generación de corriente eléctrica con oxígeno para dar agua. El oxígeno procede de una corriente O que contiene oxígeno, que se pone en contacto con el lado de permeado de la membrana.

15 Los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, xileno y naftaleno representan productos intermedios significativos en la industria química, cuya demanda sigue aumentando al igual que antes. Por norma general se obtienen mediante reformado catalítico a partir de nafta que, a su vez, se obtiene de petróleo. Las investigaciones más novedosas muestran que las reservas a nivel mundial de petróleo están más limitadas en comparación con las reservas de gas natural. Por tanto, la preparación de hidrocarburos aromáticos a partir de reactantes que se pueden obtener de gas natural entre tanto es también una alternativa económicamente interesante. El componente principal del gas natural lo representa, habitualmente, el metano.

20 Una posible vía de reacción para la obtención de compuestos aromáticos a partir de compuestos alifáticos lo representa la deshidroaromatización (DHAM) no oxidativa. En este caso, la transformación se realiza en condiciones no oxidativas, en particular con exclusión de oxígeno. Durante la DHAM tiene lugar una deshidrogenación y ciclación de los compuestos alifáticos para dar los correspondientes compuestos aromáticos con liberación de hidrógeno. A este respecto se producen 6 moles de metano, 1 mol de benceno y 9 moles de hidrógeno.

25 Las consideraciones termodinámicas muestran que la transformación se limita por la ubicación del equilibrio (D. Wang, J. H. Lunsford y M. P. Rosynek, "Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene", Journal of Catalysis 169, 347-358 (1997)). Los cálculos teniendo en cuenta los componentes metano, benceno, naftaleno e hidrógeno dan como resultado que los rendimientos en equilibrio para la transformación isotérmica de metano para dar benceno (y naftaleno) disminuyen con presión creciente y temperatura decreciente, por ejemplo, la transformación en equilibrio se encuentra con 0,1 MPa (1 bar) y 750 °C en aproximadamente el 17 %.

30 Para aprovechar de forma eficaz el metano que no se ha transformado durante la reacción, es decir, para emplearlo de nuevo para la DHAM, se debería retirar una gran parte del H<sub>2</sub> contenido en la descarga de la reacción, ya que de lo contrario por el H<sub>2</sub> se desplaza de forma desfavorable el equilibrio de la reacción en dirección al metano y, por tanto, el rendimiento de hidrocarburos aromáticos resulta menor.

35 Un procedimiento para la DHAM de hidrocarburos, en particular de gas natural, con separación del H<sub>2</sub> así como de los hidrocarburos aromáticos del gas de producto y la devolución del gas de producto restante a la zona de reacción o la nueva transformación del gas del producto después de la separación del hidrógeno y sin separación previa de los hidrocarburos aromáticos en otro paso de reacción se describe en el documento US 7.019.184 B2. Como procedimientos para la separación del H<sub>2</sub> se mencionan membranas con selectividad de hidrógeno y adsorción de cambio de presión. El hidrógeno separado se puede emplear para la generación de energía, por ejemplo, en una cámara de combustión o en una celda de combustible.

40 Durante la separación de hidrógeno mediante una membrana permeable a hidrógeno de forma selectiva, el hidrógeno migra a través de la membrana como molécula de H<sub>2</sub>. A este respecto, la velocidad de difusión depende de la diferencia de presión parcial del hidrógeno entre el lado de retenido y de permeado de la membrana. En la misma se puede influir, en principio, mediante tres procedimientos distintos: 1) compresión del gas de alimentación, por lo que aumenta la presión parcial, 2) generación de un vacío en el lado de permeado o 3) uso de un gas de barrido en el lado del permeado que reduce la presión parcial del hidrógeno. Estos procedimientos son mecánicamente exigentes (opciones 1) y 2)) o requieren la separación del gas de barrido del hidrógeno. Además, tienen que estar presentes los correspondientes dispositivos para la compresión y expansión de la mezcla de gases. Por motivos cinéticos queda retenida siempre una cierta parte del hidrógeno en el retenido. Por ejemplo, el permeado contiene una mezcla de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> que se obtiene mediante una membrana polimérica permeable a hidrógeno, habitualmente, a 10 moléculas de H<sub>2</sub> 1 molécula de CH<sub>4</sub>. En caso de una membrana de Pd que se hace permeable a hidrógeno de forma selectiva a partir de aproximadamente 200 °C y alcanza su propiedad de separación óptima a de 400 °C a 500 °C, el permeado contiene, habitualmente, 1 molécula de CH<sub>4</sub> en 200 moléculas de H<sub>2</sub>.

55 En la adsorción de cambio de presión se expone un adsorbente cíclicamente en una primera fase a la corriente que contiene hidrógeno, reteniéndose todos los componentes a excepción del hidrógeno mediante adsorción. En una segunda fase, estos componentes se vuelven a desorber mediante presión reducida. En este caso se trata de un procedimiento técnicamente muy complejo, en el que se tienen que emplear adsorbentes y se produce una corriente

de desecho que contiene hidrógeno, cuya parte de hidrógeno puede ascender a más del 40 %, véase Ullmann's' Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Membranes: Gas Separation-Applications", D. B. Strooky, Elah Strategies, pág. 6, Chesterfield, Missouri, Estados Unidos, 2005 Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

5 Además de la adsorción de cambio de presión y el empleo de membranas permeables a hidrógeno de forma selectiva, el uso de una denominada "caja fría" es un procedimiento habitual para la separación de hidrógeno de mezclas de gases.

10 En el caso de la separación de hidrógeno (documento WO-A-03/084905) mediante una caja fría se enfría la mezcla de gases a presiones de 3 a 5 MPa (30 a 50 bar) hasta aproximadamente de -150 °C a -190 °C. La generación de estas bajas temperaturas es costosa. Si se debe emplear a este respecto la mezcla liberada del hidrógeno de nuevo en una reacción, se tiene que volver a calentar también hasta la correspondiente temperatura de reacción, por ejemplo, a de 600 a 1000 °C para la deshidroaromatización.

15 La separación de hidrógeno de una mezcla de hidrógeno y metano se describe por B. Ibeh y col. (International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) páginas 908 - 914). Su punto de partida era examinar la idoneidad de gas natural como gas portador para el transporte de hidrógeno a través de la infraestructura ya existente para el transporte de gas natural, habiéndose de separar el hidrógeno después del transporte conjunto con el gas natural de nuevo del mismo. B. Ibeh y col. usaron para la separación de hidrógeno de la mezcla de hidrógeno-metano una celda de combustible con una única membrana de intercambio de protones y catalizadores de ánodo de Pt o Pt/Ru. A la celda de combustible se suministraron mezclas de hidrógeno-metano a presión atmosférica y temperaturas entre 20 y 70 °C.

20 El objetivo de la presente invención es facilitar un procedimiento para la obtención de hidrocarburos aromáticos a partir de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono que no presente las desventajas conocidas por los procedimientos del estado de la técnica. Los hidrocarburos alifáticos empleados se deben emplear de forma eficaz, al igual que los productos secundarios producidos durante la transformación. El procedimiento debe presentar un balance energético lo más favorable posible y presentar una complejidad lo más reducida posible en cuanto a  
25 aparatos.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante el procedimiento para la transformación de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de C para dar hidrocarburos aromáticos que comprende las etapas:

30 a) transformación de una corriente de reactante E que contiene al menos un hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de C, en presencia de un catalizador, en condiciones no oxidativas para dar una corriente de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos e hidrógeno y

b) separación electroquímica de al menos una parte del hidrógeno producido durante la transformación de la corriente de producto P mediante un conjunto de membrana-electrodos hermético a gas que presenta al menos una membrana conductora de protones de forma selectiva y, a cada lado de la membrana, al menos un catalizador de electrodo, oxidándose en el lado de retenido de la membrana al menos una parte del hidrógeno en  
35 el catalizador de ánodo para dar protones y reduciéndose los protones después de atravesar la membrana en el lado del permeado en el catalizador de cátodo parcialmente

b1) con aplicación de una tensión para dar hidrógeno y transformándose parcialmente

b2) con generación de corriente eléctrica con oxígeno para dar agua, procediendo el oxígeno de una corriente O que contiene oxígeno que se pone en contacto con el lado de permeado de la membrana.

40 Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es la separación electroquímica del hidrógeno formado de la corriente de producto P. La fuerza impulsora de la separación electroquímica de hidrógeno es la diferencia de potencial entre ambos lado de la membrana. Ya que la separación no depende, como en las membranas con selectividad de hidrógeno usadas habitualmente, de la diferencia de presión parcial del hidrógeno entre ambos lados de la membrana, se puede llevar a cabo la separación de hidrógeno a presiones y diferencias de presión mucho  
45 menores, prescindiéndose preferentemente por completo de una diferencia de presión aplicada desde el exterior y existiendo en particular la misma presión en el lado de permeado y de retenido. Con ello se reduce la sollicitación mecánica de la membrana claramente lo que, entre otras cosas, aumenta su estabilidad a largo plazo y amplía la selección de los materiales en cuestión para la membrana.

50 Esto ofrece, además, la posibilidad de llevar a cabo la separación del hidrógeno a presiones menores que en el caso de membranas habituales y posee la ventaja de que todo el procedimiento, es decir, la DHAM así como el tratamiento de la corriente de producto P, se pueden llevar a cabo a presiones similares. Por tanto, se puede prescindir de dispositivos complejos para la compresión y la expansión de las corrientes de gas.

55 La separación electroquímica se puede llevar a cabo, en comparación con la separación del hidrógeno mediante caja fría, a altas temperaturas. Las temperaturas para la separación electroquímica del hidrógeno se encuentran, habitualmente, a temperatura ambiente o superior. Los hidrocarburos aromáticos producidos durante la transformación se eliminan mediante lavado habitualmente después del enfriamiento de la corriente de producto a temperaturas por debajo del punto de ebullición del benceno y se separan mediante un separador de gas-líquido. Ya que la separación electroquímica de hidrógeno se puede llevar a cabo también por encima de las temperaturas

requeridas en este caso, la corriente de producto P no se tiene que enfriar más intensamente de lo que es necesario para la separación de los hidrocarburos aromáticos. En comparación con la caja fría se ahorran etapas de enfriamiento y los dispositivos necesarios para ello. Al devolver la corriente de producto P que contiene compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que no se han transformado a la zona de transformación después de la retirada del hidrógeno y de los hidrocarburos aromáticos, la corriente de producto P devuelta se tiene que calentar claramente con menor intensidad que durante la separación del hidrógeno mediante caja fría. Esto ahorra energía.

Las membranas de Pd son menos adecuadas para la separación del hidrógeno en el presente procedimiento, ya que no comienzan a ser permeables para hidrógeno hasta a partir de aproximadamente 200 °C, de tal manera que a estas temperaturas se alcanzan solo caudales muy reducidos a través de la membrana. A la temperatura de funcionamiento óptima de aproximadamente 400 °C a 500 °C, sin embargo, pueden tener lugar en las membranas de Pd reacciones secundarias indeseadas de los compuestos alifáticos contenidos en la corriente de producto P a separar que conducen a una coquización relativamente rápida de las membranas de Pd y a una demanda de regeneración correspondientemente elevada.

La separación electroquímica del hidrógeno es, en comparación con la separación mediante membranas con selectividad de hidrógeno convencionales, claramente más eficaz, por tanto, con el mismo rendimiento de separación, la superficie de membrana requerida se puede reducir o con superficie de membrana igual se puede separar claramente más hidrógeno, de tal manera que el contenido de hidrógeno que queda en la corriente de producto P devuelta es claramente menor. En su totalidad, por tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención está asociado a una menor complejidad en cuanto a aparatos.

El subpaso b2) presenta la ventaja particular de combinar la separación electroquímica del hidrógeno formado de la corriente de producto P con la obtención simultánea de corriente eléctrica.

A este respecto, el hidrógeno no se separa en primer lugar, tal como es conocido por el estado de la técnica, y a continuación se suministra como hidrógeno a un procedimiento generador de corriente tal como una celda de combustible externa o una turbina de gas, sino que la generación de corriente se realiza ya durante la separación. En comparación con los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, en función del punto de vista, se ahorra un dispositivo de separación o una unidad para la generación de energía del hidrógeno producido y las pérdidas de energía y sustancia que esto conlleva.

En el procedimiento de acuerdo con la invención es muy particularmente ventajosa la combinación de las subetapas b1) y b2), ya que la corriente generada en la subetapa b2) se puede emplear directamente para la reducción de los protones de hidrógeno en la subetapa b1). Cuánto hidrógeno se separa respectivamente después de las subetapas b1) y b2) se puede ajustar en función de lo deseado, dependiendo de si se ha de generar más hidrógeno o corriente.

Por tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención facilita un aprovechamiento económico de los reactantes empleados con producción flexible al mismo tiempo de hidrocarburos aromáticos valiosos, hidrógeno y energía eléctrica.

A continuación se describe exhaustivamente la invención.

La transformación de la corriente de reactante E para dar una corriente de producto P tiene lugar en presencia de un catalizador en condiciones no oxidativas.

No oxidativo de acuerdo con la presente invención significa, en relación con la DHAM, que la concentración de oxidantes tales como oxígeno u óxidos de nitrógeno en la corriente de reactante E se encuentra por debajo del 5 % en peso, preferentemente por debajo del 1 % en peso, de forma particularmente preferente por debajo del 0,1 % en peso. De forma muy particularmente preferente, la corriente de reactante E está exenta de oxígeno. También se prefiere en particular una concentración de oxidantes en la corriente de reactante E que es igual o menor que la concentración de oxidantes en la fuente de la que proceden los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

De acuerdo con la invención, la corriente de reactante E contiene al menos un compuesto alifático con 1 a 4 átomos de carbono. A estos compuestos alifáticos pertenecen, por ejemplo, metano, etano, propano, *n*-butano, *i*-butano, eteno, propeno, 1- y 2-buteno, isobuteno. En una forma de realización de la invención, la corriente de reactante E contiene al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, de forma particularmente preferente al menos el 70 % en moles, de forma extraordinariamente preferente al menos el 80 % en moles, en particular al menos el 90 % en moles de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Entre los compuestos alifáticos se usan de forma particularmente preferente los alcanos saturados, la corriente de reactante E contiene entonces preferentemente al menos el 50 % de moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, de forma particularmente preferente al menos el 70 % en moles, de forma extraordinariamente preferente al menos el 80 % en moles, en particular al menos el 90 % en moles de alcanos con 1 a 4 átomos de C.

Entre los alcanos se prefieren metano y etano, en particular metano. De acuerdo con esta forma de realización de la presente invención, la corriente de reactante E contiene preferentemente al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, de forma particularmente preferente al menos el 70 % en moles, de

forma extraordinariamente preferente al menos el 80 % en moles, en particular al menos el 90 % en moles de metano.

Preferentemente se emplea como fuente de los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> gas natural. La composición típica del gas natural tiene el siguiente aspecto: del 75 al 99 % en moles de metano, del 0,01 al 15 % en moles de etano, del 0,01 al 10 % en moles de propano, hasta el 6 % en moles de butano, hasta el 30 % en moles de dióxido de carbono, hasta el 30 % en moles de sulfuro de hidrógeno, hasta el 15 % en moles de nitrógeno y hasta el 5 % en moles de helio. El gas natural, antes del empleo en el procedimiento de acuerdo con la invención, se puede purificar según los procedimientos conocidos por el experto y concentrarse. A la purificación pertenece, por ejemplo, la retirada de sulfuro de hidrógeno o dióxido de carbono eventualmente presente en el gas natural y otros compuestos indeseados en el procedimiento posterior.

Los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> contenidos en la corriente de reactante E pueden proceder también de otras fuentes, por ejemplo, haberse producido durante el refinado de petróleo. Los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pueden haberse preparado también de forma regenerativa (por ejemplo, biogás) o sintéticamente (por ejemplo, síntesis de Fischer-Tropsch).

En caso de que se use como fuente de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> biogás, la corriente de reactante E puede contener adicionalmente también amoníaco, trazas de alcoholes inferiores y otras incorporaciones típicas del biogás.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se puede emplear como corriente de reactante E LPG (gas licuado de petróleo). De acuerdo con otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se puede emplear como corriente de reactante E LNG (gas natural licuado).

A la corriente de reactante E se puede añadir mediante mezcla adicionalmente hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno así como uno o varios gases nobles.

En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar la transformación de la corriente de reactante E en condiciones no oxidativas en presencia de un catalizador para dar una corriente de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos. En el caso de esta transformación se trata de una deshidroaromatización, es decir, los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> contenidos en la corriente de reactante E reaccionan con deshidrogenación y ciclación para dar los compuestos aromáticos correspondientes, liberándose hidrógeno. De acuerdo con la invención, la DHAM se lleva a cabo en presencia de catalizadores adecuados. En general se pueden emplear todos los catalizadores que catalizan la DHAM en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención. Habitualmente, los catalizadores de DHAM contienen un soporte poroso y al menos un metal aplicado sobre el mismo. El soporte contiene, habitualmente, un compuesto inorgánico cristalino o amorfo.

De acuerdo con la invención, el catalizador contiene preferentemente al menos un silicato de metal como soporte. Preferentemente se emplean como soporte silicatos de aluminio. De forma muy particularmente preferente se usan de acuerdo con la invención como soportes zeolitas. En el caso de las zeolitas se trata de silicatos de aluminio que se producen durante su preparación habitualmente en la forma sódica. En la forma de Na se compensa mediante iones Na el exceso de carga negativa presente en la red cristalina a causa de la sustitución de átomos de Si de valencia 4 por átomos de Al de valencia 3. En lugar de únicamente sodio, la zeolita puede contener para la compensación de la carga también otros iones de metal alcalino y/o alcalinotérreo. De acuerdo con la invención, preferentemente, la al menos una zeolita contenida en los catalizadores presenta una estructura que está seleccionada de los tipos de estructura pentasil y MWW y está seleccionada de forma particularmente preferente de los tipos de estructura MFI, MEL, estructuras mixtas de MFI y MEL y MWW. De forma muy particularmente preferente se emplea una zeolita del tipo ZSM-5 o MCM-22. Las denominaciones de los tipos estructurales de las zeolitas se corresponden con las indicaciones en W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 3ª Edición, Ámsterdam 2001. La síntesis de las zeolitas es conocida por el experto y se puede llevar a cabo, por ejemplo, partiendo de aluminato de metal alcalino, silicato de metal alcalino y SiO<sub>2</sub> amorfo en condiciones hidrotermales. En este caso se puede controlar a través de moléculas de molde orgánicas, a través de la temperatura y otros parámetros experimentales el tipo de los sistemas de canal formados en la zeolita.

Las zeolitas pueden contener, además de Al, otros elementos tales como Ga, B, Fe o In.

Preferentemente se emplean las zeolitas usadas preferentemente como soporte en la forma de H o la forma de amonio en las que están disponibles también las zeolitas en el mercado.

Durante el paso de la forma de Na a la forma de H se sustituyen los iones de metal alcalino y/o alcalinotérreo contenidos en las zeolitas por protones. Un procedimiento habitual y preferente de acuerdo con la presente invención para pasar los catalizadores a la forma de H es un procedimiento de dos pasos en el que en primer lugar se sustituyen los iones de metal alcalino y/o alcalinotérreo por iones amonio. Al calentar la zeolita a aproximadamente de 400 a 500 °C se descompone el ion amonio en amoníaco volátil y en el protón que permanece en la zeolita.

Para esto se trata la zeolita con una mezcla que contiene NH<sub>4</sub>. Como componente que contiene NH<sub>4</sub> de la mezcla que contiene NH<sub>4</sub> se usa una sal de amonio, seleccionada del grupo cloruro de amonio, carbonato de amonio,

hidrogenocarbonato de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio, acetato de amonio, hidrogenofosfato de amonio, dihidrogenofosfato de amonio, sulfato de amonio e hidrogenosulfato de amonio. Preferentemente se usa como componente que contiene  $\text{NH}_4$  nitrato de amonio.

5 El tratamiento de la zeolita con la mezcla que contiene  $\text{NH}_4$  se realiza según los procedimientos conocidos adecuados para el intercambio de amonio de zeolitas. A esto pertenece, por ejemplo, el empapado, inmersión o pulverización de la zeolita con una solución salina de amonio, aplicándose en general la solución en exceso. Como disolventes se usan preferentemente agua y/o alcoholes. La mezcla contiene, habitualmente, del 1 al 20 % en peso del componente de  $\text{NH}_4$  empleado. El tratamiento con la mezcla que contiene  $\text{NH}_4$  se lleva a cabo, habitualmente, a lo largo de un periodo de tiempo de varias horas y a temperaturas elevadas. Después de la acción de la mezcla que  
10 contiene  $\text{NH}_4$  sobre la zeolita se puede retirar el exceso de mezcla y lavarse la zeolita. A continuación se seca la zeolita durante varias horas a de 40 a 150 °C, habitualmente, de 4 a 20 horas. A esto le sigue la calcinación de la zeolita a temperaturas de 300 a 700 °C, preferentemente de 350 a 650 °C y, de forma particularmente preferente, de 500 a 600 °C. La duración de la calcinación, habitualmente, asciende a de 2 a 24 horas, preferentemente de 3 a 10 horas, de forma particularmente preferente de 4 a 6 horas.

15 En una forma de realización preferente de la presente invención se emplean como soporte zeolitas que se han tratado de nuevo con una mezcla que contiene  $\text{NH}_4$  y a continuación se han secado. El nuevo tratamiento de las zeolitas con la mezcla que contiene  $\text{NH}_4$  se realiza de acuerdo con la anterior descripción.

20 Las zeolitas disponibles en el mercado en la forma de H, habitualmente ya han pasado por una primera sustitución de amonio mediante tratamiento con una mezcla que contiene  $\text{NH}_4$  con secado y calcinación posterior. Por tanto, las zeolitas obtenidas en el mercado de acuerdo con la invención, existentes en la forma de H, se pueden emplear como soporte a), preferentemente, sin embargo, se someten a un nuevo tratamiento con una mezcla que contiene  $\text{NH}_4$  y eventualmente se calcinan.

Habitualmente, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal. Habitualmente, el metal se selecciona de los grupos 3 a 12 del sistema periódico de los elementos (IUPAC). De acuerdo con la invención, preferentemente, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal seleccionado de los metales de transición de los grupos Vb a XIb. De forma particularmente preferente, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal seleccionado del grupo Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Cr, Nb, Ta, Ag y Au. En particular, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal seleccionado del grupo Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu. De forma muy particularmente preferente, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal seleccionado del grupo Mo, W y Re.

30 De acuerdo con la invención, también preferentemente, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal como componente activo y al menos otro metal como dotación. El componente activo se selecciona de acuerdo con la invención de Mo, W, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt. La dotación se selecciona de acuerdo con la invención del grupo Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu, V, Zn, Zr y Ga, preferentemente del grupo Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu y Cr. De acuerdo con la invención, el catalizador de DHAM puede contener más de un metal como componente activo y más de un metal  
35 como dotación. Los mismos se seleccionan, respectivamente, de los metales indicados para el componente activo y la dotación. Preferentemente, el catalizador contiene un metal como componente activo y uno o dos metales como dotación.

El al menos un metal se aplica de acuerdo con la invención mediante química húmeda o química seca de acuerdo con los procedimientos conocidos por el experto sobre el soporte.

40 Con química húmeda se aplican los metales en forma de soluciones acuosas, orgánicas u orgánicas-acuosas de sus sales o complejos mediante impregnación del soporte con la correspondiente solución. Como disolvente puede servir también el  $\text{CO}_2$  supercrítico. La impregnación se puede realizar según el procedimiento de humedad incipiente, en el que el volumen poroso del soporte se rellena por un volumen aproximadamente igual de solución de impregnación y se seca el soporte, eventualmente después de una maduración. Se puede trabajar también con un exceso de solución, siendo el volumen de esta solución mayor que el volumen poroso del soporte. En este caso se  
45 mezcla el soporte con la solución de impregnación y se agita durante el suficiente tiempo. Además es posible pulverizar el soporte con una solución del correspondiente compuesto de metal. Son posibles también otros procedimientos de preparación conocidos por el experto, tales como precipitación de los compuestos de metal sobre el soporte, aplicación por pulverización de una solución que contiene compuesto de metal, impregnación de sol, etc.  
50 Después de la aplicación del al menos un metal sobre el soporte, el catalizador se seca a de aproximadamente 80 a 130 °C, habitualmente durante de 4 a 20 horas al vacío o al aire.

De acuerdo con la invención, el al menos un metal se puede aplicar también por vía de química seca, por ejemplo, al depositarse los carbonilos de metal gaseosos a mayores temperaturas tales como  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$  y  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  de la fase gas sobre el soporte. La deposición del compuesto de carbonilo de metal se lleva a cabo después de la calcinación del soporte. Se puede mezclar también en forma de un polvo fino, por ejemplo como carburo, con el soporte.

De acuerdo con la invención, el catalizador contiene del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 al 15 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 10 % en peso, respectivamente, en relación con el peso total del

5 catalizador del al menos un metal. El catalizador puede contener solo un metal, puede contener también una mezcla de dos, tres o más metales. Los metales se pueden aplicar conjuntamente en una solución mediante química húmeda o en distintas soluciones uno tras otro con etapas de secado entre las aplicaciones individuales. Los metales se pueden aplicar también mezclados, es decir, una parte con química húmeda y otra parte con química seca. Entre las aplicaciones de los compuestos de metal se puede calcinar según la necesidad correspondientemente a la anterior descripción. De acuerdo con la invención, el catalizador puede contener al menos un metal del grupo de los componentes activos junto con al menos un metal seleccionado del grupo de la dotación. En este caso, la concentración del componente activo se encuentra entre el 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 al 15 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 10 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del catalizador. La dotación se encuentra, en este caso, en el catalizador de acuerdo con la invención en una concentración de al menos el 0,1 % en peso, preferentemente al menos el 0,2 % en peso, de forma muy particularmente preferente al menos el 0,5 % en peso, en relación con el peso total del catalizador.

15 De acuerdo con otra forma de realización preferente de la presente invención se mezcla el catalizador con un aglutinante. Como aglutinante son adecuados los aglutinantes habituales conocidos por el experto tales como aglutinantes que contienen óxido de aluminio y/o Si. A este respecto se prefieren en particular aglutinantes que contienen Si, en particular son adecuados tetraalcoxisilanos, polisiloxanos y sales de SiO<sub>2</sub> coloidales.

20 De acuerdo con la invención, después de la adición del aglutinante se realiza una etapa de conformado, en la que se procesa la masa de catalizador de acuerdo con los procedimientos conocidos por el experto para dar cuerpos conformados. Como procedimientos de conformado se han de mencionar a este respecto, por ejemplo, pulverización de una suspensión que contiene el soporte a) o la masa de catalizador, secado por pulverización, formación de comprimidos, prensado en el estado húmedo o seco y extrusión. Dos o varios de estos procedimientos también se pueden combinar. Para la deformación se pueden emplear coadyuvantes tales como formadores de poros y agentes de empastado o también otros aditivos conocidos por el experto. Los posibles agentes de empastado son aquellos compuestos que conducen a la mejora de las propiedades de mezcla, amasado y flujo. Preferentemente, esto en el marco de la presente invención son polímeros orgánicos, en particular hidrófilos tales como, por ejemplo, celulosa, derivados de celulosa tales como metilcelulosa, almidón tal como almidón de patata, engrudo para empapelar, acrilatos, poliácridatos, polimetacrilatos, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidona, poliisobutileno, politetrahidrofurano, poliglicoléter, compuestos de ácido graso, emulsiones de cera, agua o mezclas de dos o más de estos compuestos. Como formadores de poros se han de mencionar en el marco de la presente invención, por ejemplo, compuestos dispersables, suspendibles o emulsionables en agua o mezclas acuosas de disolventes tales como poli(óxidos de alquileno), poliestireno, poliácridatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, hidratos de carbono, celulosa, derivados de celulosa tales como, por ejemplo, metilcelulosa, fibras naturales de azúcar, pasta, grafito o mezclas de dos o más de estos compuestos. Los formadores de poros y/o agentes de empastado se retiran después de la deformación preferentemente mediante al menos una etapa adecuada de secado y/o calcinación del cuerpo conformado obtenido. Las condiciones necesarias para esto se pueden seleccionar de forma análoga a los parámetros que se han descrito anteriormente para la calcinación y son conocidas por el experto. En particular para el empleo como catalizadores de lecho fluidizado se preparan los cuerpos conformados de catalizador mediante secado por pulverización.

40 La geometría de los catalizadores obtenibles de acuerdo con la invención puede ser, por ejemplo, con forma esférica (hueca o maciza), cilíndrica (hueca o maciza), con forma de anillo, sillín, estrella, panal de abeja o comprimido. Además se consideran extruidos, por ejemplo, en forma de barra, de tres lóbulos, de cuatro lóbulos, de estrella o de cilindro hueco. Además, la masa de catalizador que debe conformarse se puede extruir, calcinar y los extruidos obtenidos de este modo se pueden romper y procesar para dar elementos divididos o polvo. Los elementos divididos se pueden separar en distintas fracciones de cribado.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se emplea el catalizador como cuerpo conformado o elemento dividido.

De acuerdo con otra forma de realización preferente se emplea el catalizador como polvo. El polvo de catalizador puede contener, a este respecto, aglutinantes, pero estar presente también exento de aglutinantes.

50 Cuando el catalizador de acuerdo con la invención contiene un aglutinante, el mismo está presente en una concentración del 5 al 80 % en peso, en relación con el peso total del catalizador, preferentemente del 10 al 50 % en peso, de forma particularmente preferente del 10 al 30 % en peso.

Puede ser ventajoso activar el catalizador usado para la deshidroaromatización de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> antes de la reacción en sí.

55 Esta activación se puede realizar con un alcano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como, por ejemplo, etano, propano, butano o una mezcla de los mismos, preferentemente butano. La activación se lleva a cabo a una temperatura de 250 a 850 °C, preferentemente de 350 a 650 °C y una presión de 0,05 a 0,5 MPa (0,5 a 5 bar), preferentemente de 0,05 a 0,2 MPa (0,5 a 2 bar). Habitualmente se encuentra la GHSV (velocidad espacial del gas por hora) durante la activación en de 100 a 4000 h<sup>-1</sup>, preferentemente de 500 a 2000 h<sup>-1</sup>.

Pero también es posible llevar a cabo una activación al contener la corriente de reactante E el alcano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o una mezcla de los mismos ya per se o al añadirse el alcano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o una mezcla de los mismos a la corriente de reactante E. La activación se lleva a cabo a una temperatura de 250 a 650 °C, preferentemente de 350 a 550 °C y una presión de 0,05 a 0,5 MPa (0,5 a 5 bar), preferentemente de 0,05 a 0,2 MPa (0,5 a 2 bar).

5 En otra forma de configuración también es posible añadir adicionalmente al alcano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> también hidrógeno.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la presente invención se activa el catalizador con una corriente de gas que contiene H<sub>2</sub> que puede contener, adicionalmente, gases inertes tales como N<sub>2</sub>, He, Ne y Ar.

10 De acuerdo con la invención se lleva a cabo la deshidroaromatización de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en presencia de un catalizador a temperaturas de 400 a 1000 °C, preferentemente de 500 a 900 °C, de forma particularmente preferente de 600 a 800 °C, en particular de 700 a 800 °C, a una presión de 0,05 a 10 MPa (0,5 a 100 bar), preferentemente de 0,1 a 3 MPa (1 a 30 bar), de forma particularmente preferente de 0,1 a 1 MPa (1 a 10 bar), en particular de 0,1 a 0,5 MPa (1 a 5 bar). De acuerdo con la presente invención se lleva a cabo la transformación con una GHSV (velocidad espacial del gas por hora) de 100 a 10 000 h<sup>-1</sup>, preferentemente de 200 a 3000 h<sup>-1</sup>.

15 La deshidroaromatización de compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de acuerdo con la etapa a) se puede llevar a cabo básicamente en todos los tipos de reactor conocidos por el estado de la técnica. Una forma adecuada de reactor es el reactor de lecho fijo, de corriente radial, de tubo o de haz de tubos. En los mismos se encuentra el catalizador como lecho fijo en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción. Asimismo se pueden emplear los catalizadores como lecho fluidizado, lecho migratorio o lecho fluido en los correspondientes tipos de reactor adecuados para esto y llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención con los catalizadores existentes de este modo.

20 De acuerdo con la invención se puede emplear el catalizador sin diluir o mezclado con material inerte. Como material inerte puede servir cualquier material que se comporte de forma inerte en las condiciones de reacción existentes en las zonas de reacción, es decir, que no reaccione. Como material inerte es adecuado, en particular, el soporte no dotado empleado para el catalizador, pero también zeolitas inertes, óxido de aluminio, dióxido de silicio, etc. El tamaño de partícula del material inerte se encuentra en el intervalo de tamaño de las partículas de catalizador.

Preferentemente, de acuerdo con la presente invención, el catalizador no diluido o mezclado con material inerte está presente como lecho fijo, migratorio o fluidizado. De forma particularmente preferente está presente el catalizador o la mezcla de catalizador y material inerte como lecho fluidizado.

30 El catalizador empleado durante la DHAM se regenera de forma regular de acuerdo con una forma de realización de la invención. La regeneración se puede llevar a cabo de acuerdo con los procedimientos habituales conocidos por el experto. De acuerdo con la invención, preferentemente, la regeneración se lleva a cabo en condiciones reductoras mediante una corriente de gas que contiene hidrógeno.

35 La regeneración se lleva a cabo a temperaturas de 600 °C a 1000 °C y, de forma particularmente preferente, de 700 °C a 900 °C y presiones de 0,1 a 3 MPa (1 bar a 30 bar), preferentemente de 0,1 a 1,5 MPa (1 bar a 15 bar) y, de forma particularmente preferente, de 0,1 a 1 MPa (1 a 10 bar).

40 Los compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> se transforman de acuerdo con la invención con liberación de H<sub>2</sub> para dar compuestos aromáticos. La corriente de producto P, por tanto, contiene al menos un hidrocarburo aromático seleccionado del grupo benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, xileno y naftaleno. De forma particularmente preferente contiene benceno y tolueno. Además, la corriente de producto contiene compuestos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que no se han transformado, hidrógeno producido y los gases inertes contenidos en la corriente de reactante E tales como N<sub>2</sub>, He, Ne, Ar, sustancias añadidas a la corriente de reactante E tales como H<sub>2</sub> así como impurezas ya existentes en la corriente de reactante E.

45 En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se separa al menos una parte del hidrógeno contenido en la corriente de producto P electroquímicamente mediante un conjunto hermético a gas de membrana-electrodos, transportándose el hidrógeno a separar en forma de protones a través de la membrana. Los electrodos con la membrana dispuesta en medio se denominan conjunto de membrana-electrodos (MEA). La corriente de producto P se conduce a lo largo de un lado de la membrana. Este lado se denomina en lo sucesivo lado de retenido. El otro lado de la membrana se denomina en lo sucesivo lado de permeado. En este lado se evacúa el hidrógeno producido de acuerdo con la subetapa b1) y el agua producida de acuerdo con la subetapa b2). De acuerdo con la invención, el MEA presenta al menos una membrana conductora de protones de forma selectiva. La membrana presenta a cada lado al menos un catalizador de electrodo, denominándose en el marco de la presente descripción el catalizador de electrodo situado en el lado del retenido catalizador de ánodo, el catalizador de electrodo situado en el lado del permeado, catalizador de cátodo. En el lado del retenido se oxida el hidrógeno en el catalizador de ánodo para dar protones, los mismos atraviesan la membrana y se reducen en el lado de permeado en el catalizador de cátodo parcialmente para dar hidrógeno (b1)) y parcialmente, con generación de energía eléctrica, se transforman con oxígeno para dar agua (b2)); en la subetapa b2), para esto, se conduce en el lado de permeado una corriente O que contiene oxígeno y se pone en contacto con la membrana. En la subetapa b1), para el transporte de los protones a



través de la membrana se tiene que aplicar energía eléctrica que se suministra mediante aplicación de una tensión continua a ambos lados de la membrana mediante electrodos.

5 Para garantizar un buen contacto de la membrana con el hidrógeno situado en el lado del retenido y un buen transporte de salida del hidrógeno separado o del agua en el lado del permeado, las capas de electrodos se han puesto en contacto, habitualmente, con capas de distribuidor de gas. Las mismas son, por ejemplo, placas con una estructura superficial a modo de rejilla de un sistema de canales finos o capas de material poroso tal como no tejido, tejido o papel. La totalidad de capa de distribuidor de gas y capa de electrodo se denomina en general electrodo de difusión de gas (GDE). A través de la capa de distribuidor de gas se conduce el hidrógeno que debe separarse en el lado de retenido cerca de la membrana y el catalizador de ánodo y en el lado del permeado se facilita el transporte de salida del hidrógeno o agua formado.

10 En función de la forma de realización de la invención, el ánodo puede servir al mismo tiempo también como catalizador de ánodo y el cátodo al mismo tiempo también como catalizador de cátodo. Sin embargo, también se pueden usar, respectivamente, materiales diferentes para el ánodo y el catalizador de ánodo o el cátodo y el catalizador de cátodo.

15 Para la producción de los electrodos se pueden usar los materiales habituales conocidos por el experto. Por ejemplo, los electrodos pueden contener Pt, Pd, Cu, Ni, Fe, Ru, Co, Cr, Fe, Mn, V, W, carburo de wolframio, Mo, carburo de molibdeno, Zr, Rh, Ag, Ir, Au, Re, Y, Nb, formas eléctricamente conductoras de carbono tales como negro de humo, grafito y nanotubos así como aleaciones y mezclas de los elementos que se han mencionado anteriormente.

20 El ánodo y el cátodo se pueden haber producido a partir del mismo material o a partir de diferentes materiales. El catalizador de ánodo y el catalizador de cátodo pueden haberse seleccionado de materiales iguales o diferentes. Se prefieren en particular como combinación de ánodo/cátodo Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd, Pd/Pt, Ni/Ni, Fe/Fe y Ni/Pt.

25 Como material de catalizador de electrodo se pueden usar los compuestos y elementos habituales conocidos por el experto que pueden catalizar la disociación de hidrógeno molecular en hidrógeno atómico, la oxidación de hidrógeno para dar protones así como la reducción de protones para dar hidrógeno. Son adecuados, por ejemplo, Pd, Pt, Cu, Ni, Fe, Ru, Co, Cr, Mn, V, W, carburo de wolframio, Mo, carburo de molibdeno, Zr, Rh, Ag, Ir, Au, Re, Y, Nb así como aleaciones y mezclas de los mismos, se prefieren de acuerdo con la invención Pd y Pt. Los elementos y compuestos mencionados anteriormente como material de catalizador de electrodos pueden estar presentes también soportados, a este respecto se emplea preferentemente como soporte carbono.

30 De acuerdo con una forma de realización preferente de la presente invención se usan preferentemente electrodos que contienen carbono como material conductor. A este respecto se aplica el carbono y un catalizador de electrodo preferentemente sobre un soporte poroso tal como no tejido, tejido o papel. A este respecto, el carbono se puede mezclar con el catalizador o aplicarse en primer lugar el carbono y a continuación el catalizador. De acuerdo con otra forma de realización de la invención se aplica el material eléctricamente conductor empleado como electrodo y el catalizador de electrodo directamente sobre la membrana.

35 La membrana está configurada preferentemente como placa o como tubo, pudiéndose usar las disposiciones de membrana habituales conocidas por el estado de la técnica para la separación de mezclas de gases, por ejemplo, membranas de haz de tubos o placas enchufables.

40 El MEA empleado de acuerdo con la invención es hermético a gas, es decir, prácticamente no presenta ninguna porosidad a través de la cual puedan llegar los gases en forma atómica o molecular de un lado a otro lado del MEA, ni presenta mecanismos por los que se puedan transportar los gases de forma no selectiva, por ejemplo, mediante adsorción, disolución en la membrana, difusión y desorción a través del MEA.

45 La estanqueidad del conjunto de membrana-electrodos (MEA) se puede garantizar mediante una membrana hermética a gas, mediante un electrodo hermético a gas y/o un catalizador de electrodo hermético a gas. De este modo, como electrodo hermético a gas se puede usar, por ejemplo, una lámina metálica delgada, por ejemplo, una lámina de Pd-, Pd-Ag- o Pd-Cu.

50 La membrana empleada de acuerdo con la invención conduce selectivamente protones, es decir, en particular no es conductora de electrones. De acuerdo con la invención, para las membranas se pueden emplear todos los materiales conocidos por el experto a partir de los cuales se pueden formar membranas conductoras de protones. A esto pertenecen, por ejemplo, los materiales indicados por J. W. Phair y S. P. S. Badwal en Ionics (2006) 12, páginas 103 - 115. Se pueden usar de acuerdo con la invención también membranas conductoras de protones de forma selectiva, tal como son conocidas de la técnica de celdas de combustible.

55 Por ejemplo, se pueden emplear determinados heteropoliácidos tales como  $H_3Sb_3B_2O_{14} \cdot 10H_2O$ ,  $H_2Ti_4O_9 \cdot 12H_2O$  y  $HSbP_2O_8 \cdot 10 H_2O$ ; silicatos, fosfatos y fosfonatos de zirconio ácidos en estructura de capas tales como  $K_2ZrSi_3O_9$ ,  $K_2ZrSi_3O_9$ , alfa-Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O, gamma-Zr(PO<sub>4</sub>)-(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) · 2H<sub>2</sub>O, fosfonato de alfa- y gamma-Zr-sulfofenilo o fosfonato de sulfoarilo; hidratos de óxido no estratificados tales como ácido antimónico (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 2H<sub>2</sub>O), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O, SnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O y Ce(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O. Además se pueden usar oxoácidos y sales que contienen, por

ejemplo, grupo sulfato, selenato, fosfato, arsenato, nitrato, etc. Son particularmente adecuados sistemas de oxoaniones basados en fosfatos o heteropoliácidos complejos tales como vidrios de polifosfato, polifosfato de aluminio, polifosfato de amonio y composiciones de polifosfato tales como  $\text{NH}_4\text{PO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  y  $\text{NH}_4\text{PO}_3/\text{TiP}_2\text{O}_7$ . Además se pueden emplear materiales oxidicos tales como brownmillerita, fluorita y fosfatos con estructura de apatita, minerales de pirocloro y perovskita.

Las perovskitas presentan la fórmula básica  $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-y}$ , siendo M un elemento de tierras raras trivalente que sirve para la dotación e indicando y la escasez de oxígeno en la red de óxido de perovskita. A se puede seleccionar, por ejemplo, de Mg, Ca, Sr y Ba. B se puede seleccionar, entre otros, de Ce, Zr y Ti. Para A, B y M se pueden seleccionar también elementos distintos independientemente entre sí de los respectivos grupos.

Además se pueden emplear vidrios modificados estructuralmente, tales como vidrios de calcogenuro,  $\text{PbO-SiO}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2$  y  $\text{CaO-SiO}_2$ .

Otra clase de materiales que son adecuados para la producción de membranas herméticas a gas y conductoras de protones de forma selectiva son las membranas poliméricas. Los polímeros adecuados son polieterecetonas sulfonadas (S-PEEK), polibenzimidazoles sulfonados (S-PBI) y polímeros de fluorohidrocarburos sulfonados (NAFION®). Además se pueden emplear poli(ácidos sulfónicos) perfluorados, polímeros a base de estireno, poli(éteres de arileno), polimidias y polifosfacenos.

De acuerdo con la invención se emplean como materiales para la membrana conductora de protones de forma selectiva preferentemente los polímeros que se han mencionado anteriormente y los compuestos basados en fosfatos. De forma muy particularmente preferente se emplean membranas de polibenzimidazoles, en particular MEA que se basan en polibencimidazol y ácido fosfórico tal como se comercializan, por ejemplo, por BASF SE con el nombre Celtec-P®.

En caso del uso de membranas poliméricas, las mismas se humedecen habitualmente mediante la presencia de aproximadamente el 0,5 al 50 % en volumen de agua en al menos un lado, sin embargo, mejor a ambos lados de la membrana. En el lado del retenido se puede ajustar la concentración mediante adición de agua a la corriente de reactante E, a la corriente de producto P, a la zona de reacción o durante la devolución de la corriente de producto P liberada de  $\text{H}_2$  y compuestos aromáticos que ya contiene una cierta cantidad de agua de su paso, ya realizado, a través del procedimiento. También en el lado del permeado se logra, habitualmente, mediante adición por dosificación de agua la concentración de agua requerida, esto, sin embargo, no es necesario en la subetapa b2).

También de forma preferente se emplean membranas cerámicas.

Son cerámicas conductoras de protones adecuadas, por ejemplo, las descritas en Solid State Ionics 125, (1999), 271-278; Journal of Power Sources 180, (2008), 15-22; Ionics 12, (2006), 103-115; Journal of Power Sources 179 (2008) 92-95; Journal of Power Sources 176 (2008) 122-127 y Electrochemistry Communications 10 (2008) 1005-1007.

Son ejemplos de cerámicas y óxidos conductores de protones  $\text{SrCeO}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{Yb:SrCeO}_3$ ,  $\text{Nd:BaCeO}_3$ ,  $\text{Gd:BaCeO}_3$ ,  $\text{Sm:BaCeO}_3$ ,  $\text{BaCaNdO}_9$ ,  $\text{Y:BaCeO}_3$ ,  $\text{Y:BaZrCeO}_3$ ,  $\text{Y:BaCeO}_3$  dotado con Pr,  $\text{Gd:BaCeO}_3$ ,  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  (BYC),  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ ,  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$ ,  $\text{CaZr}_{0,96}\text{In}_{0,04}\text{O}_{3-\alpha}$ , ( $\alpha$  indica el número de los puntos de ausencia de oxígeno por unidad de fórmula del óxido de tipo perovskita);  $\text{La}_3\text{P}_3\text{O}_9$  dotado con Sr,  $\text{LaPO}_4$  dotado con Sr,  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  (BCY),  $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  (BZY),  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{8,73}$  (BCN18),  $(\text{La}_{1,95}\text{Ca}_{0,05})\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ ,  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{S}/(\text{B}_2\text{S}_3 \text{ o } \text{Ga}_2\text{S}_3)/\text{GeS}_2$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  o  $\text{CSi}$ ;  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$  (BCGO);  $\text{BaCeO}_3$  dotado con Gd tal como  $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\alpha}$  (BCY15) y  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ ,  $\text{xAl}_2\text{O}_3$  (1-x) $\text{SiO}_2$  (x=0,0-1,0),  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$  (x = 0,0 - 0,2).

La separación del hidrógeno en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo a temperaturas de 20 a 1200 °C, preferentemente de 20 a 800 °C, de forma particularmente preferente de 20 a 500 °C y de forma muy particularmente preferente de 70 a 250 °C. En caso del uso de MEA basados en polibencimidazol y ácido fosfórico se efectúa la separación preferentemente a de 130 a 200 °C.

La separación del hidrógeno en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se efectúa preferentemente a presiones de 0,05 a 1 MPa (0,5 a 10 bar), preferentemente de 0,1 a 0,6 MPa (1 a 6 bar), de forma particularmente preferente de 0,1 a 0,4 MPa (1 a 4 bar). De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la diferencia de presión entre el lado de retenido y de permeado de la membrana se encuentra por debajo de 0,1 MPa (1 bar), preferentemente por debajo de 0,05 MPa (0,5 bar), de forma particularmente preferente no existe ninguna diferencia de presión.

La separación del hidrógeno en la etapa b) se lleva a cabo de acuerdo con la invención a tensiones de 0,05 a 2000 mV, preferentemente de 100 a 1500 mV, de forma particularmente preferente de 100 a 900 mV y de forma muy particularmente preferente de 100 a 800 mV frente a un RHE (electrodo de referencia de hidrógeno).

La corriente que contiene oxígeno que se emplea en la subetapa b2) de acuerdo con la invención contiene al menos el 15 % en moles, preferentemente al menos el 20 % en moles de oxígeno. En una forma de realización preferente se emplea aire como corriente O que contiene oxígeno o aire enriquecido con oxígeno. Habitualmente se usa el aire

de forma no purificada.

El caudal de la corriente O se selecciona de tal manera que la cantidad de O<sub>2</sub> estequiométricamente asciende de 1 a 10 veces, preferentemente de 1,2 a 5 veces y, de forma particularmente preferente, de 1,5 a 2,5 veces la cantidad de H<sub>2</sub>.

- 5 De acuerdo con la invención, en la etapa b) se separa al menos una parte del hidrógeno producido durante la DHAM. Preferentemente se separa al menos el 30 %, de forma particularmente preferente al menos el 50 %, de forma particularmente preferente al menos el 70 % y, de forma muy particularmente preferente, al menos el 95 %, en particular al menos el 98 %.

- 10 El hidrógeno obtenido en el lado del permeado de acuerdo con la subetapa b1) contiene como máximo el 5 % en moles, preferentemente como máximo el 2 % en moles y de forma particularmente preferente como máximo el 1 % en moles de compuestos alifáticos con 1 a 4 átomos de C. Además, el hidrógeno en función de la membrana conductora de protones selectivamente usada puede contener hasta el 50 % en volumen, preferentemente hasta el 20 % en volumen, de forma particularmente preferente hasta el 5 % en volumen de agua. La presencia de agua es necesaria en algunos tipos de membrana, por ejemplo, en el caso de determinadas membranas poliméricas para humedecer la membrana.

La separación electroquímica del hidrógeno de acuerdo con la etapa b) tiene lugar, de acuerdo con la invención, fuera de la zona de reacción en la que se lleva a cabo la etapa a).

La separación de los hidrocarburos aromáticos contenidos en la corriente de producto P se realiza según los procedimientos conocidos por el experto.

- 20 De acuerdo con una forma de realización, los hidrocarburos aromáticos producidos se separan entre la etapa a) y b) de la corriente de producto P. De acuerdo con otra forma de realización de la invención se separan los hidrocarburos aromáticos producidos después de la etapa b) de la corriente de producto.

- 25 En una forma de realización particularmente preferente de la invención, la corriente de producto P después de la separación de los hidrocarburos aromáticos y al menos una parte del hidrógeno se devuelve al procedimiento, la corriente de producto P se devuelve a la corriente de reactante E o directamente a la zona de reacción para la DHAM. A este respecto se prefiere de acuerdo con la invención que se separe la mayor cantidad posible de hidrógeno antes de la devolución, ya que el hidrógeno desplaza el equilibrio de la reacción durante la DHAM hacia el lado de los reactantes. La corriente de producto P devuelta contiene preferentemente del 0 al 2 % en moles, preferentemente del 0 al 1 % en moles de hidrógeno.

- 30 Los catalizadores que se han descrito anteriormente a base de zeolitas tratadas dos veces con solución de NH<sub>3</sub> tienen, incluso sin la adición habitual en el estado de la técnica, de hidrógeno a la corriente de reactante, una larga vida útil y son, por tanto, particularmente adecuados para emplearse durante la devolución de la corriente de producto P después de la separación de la mayor parte posible del hidrógeno producido como catalizadores de DHAM.

- 35 El hidrógeno separado de acuerdo con la subetapa b1) se puede secar todavía antes del uso posterior, esto se lleva a cabo en particular cuando en la etapa b) se emplean membranas poliméricas que se tienen que humedecer.

- 40 Al menos una parte del hidrógeno se separa en la etapa b) de acuerdo con la invención, respectivamente, en parte después de las subetapas b1) y b2). Esto significa que se separa una parte del hidrógeno como hidrógeno y la otra parte del hidrógeno, con generación de energía eléctrica, como agua. Se puede adaptar según lo necesario por el usuario la cantidad del hidrógeno contenido en la corriente de producto P que se separa, respectivamente, después de las subetapas b1) y b2). De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se separa al menos tanto hidrógeno de acuerdo con b2) que la corriente generada a este respecto es suficiente para cubrir la necesidad de energía para la separación de hidrógeno de acuerdo con la subetapa b1), es decir, la corriente necesaria para la separación del hidrógeno de acuerdo con la subetapa b1) se genera por la subetapa b2).

- 45 La separación del hidrógeno de la corriente de producto P se lleva a cabo, preferentemente, por separado en el espacio, ya que en caso de presencia de oxígeno en el lado de permeado, habitualmente, los protones reaccionan directamente para dar hidrógeno. La corriente de producto P se puede conducir, por ejemplo, sucesivamente en primer lugar a lo largo de un MEA que está en contacto en el lado de permeado con una corriente O, de tal manera que se separa como agua una parte del hidrógeno. A continuación se conducirá la corriente de producto P a lo largo de un MEA al cual está aplicada una tensión, de tal manera que se separa el hidrógeno como hidrógeno. La separación espacial entre las dos subetapas b1) y b2) también puede consistir en que se hace pasar la corriente de producto P entre dos membranas, por ejemplo, opuestas, de las cuales una en el lado de permeado está en contacto con una corriente O y a la otra se aplica una tensión.

- 50

**Ejemplos:**

En los Ejemplos 1 y 2 se muestra la separación del hidrógeno de acuerdo con la subetapa b1), en el ejemplo 3, la separación de acuerdo con la subetapa b2).

**Ejemplo 1:**

5 Se empleó un conjunto de membrana-electrodos con una superficie activa de 5 cm<sup>2</sup> que presentaba una membrana basada en polibencimidazol cargada con ácido fosfórico. Esta membrana está obtenible con la denominación Celtec P<sup>®</sup> de la BASF Fuel Cell GmbH. Para el ánodo así como para el cátodo se usaron, respectivamente, electrodos de difusión de gas que están obtenibles con la denominación ELAT<sup>®</sup> también en BASF Fuel Cell GmbH. Tanto el ánodo como el cátodo contenían, respectivamente, 1 mg/cm<sup>2</sup> de platino. Los experimentos se llevaron a cabo a 160 °C de temperatura de funcionamiento y a presión atmosférica. La mezcla de gases se premezcló para los ensayos de separación y contenía el 11,40 % en moles de hidrógeno, el 88,10 % en moles de metano, 5000 moles ppm de eteno, 100 moles ppm de benceno y 50 moles ppm de etano. Con diferentes flujos de gas, mantenidos respectivamente de forma constante en el lado del ánodo se varió la tensión. La mezcla de gases obtenida en el lado de permeado se analizó mediante cromatografía de gases y se midieron las densidades de la corriente. En las Tablas 1 y 2 están mostradas las transformaciones de hidrógeno y densidades de corriente conseguidas, indicando la transformación H<sub>2</sub> la cantidad de H<sub>2</sub> separada en % en relación con el hidrógeno contenido en la corriente de gas de ánodo.

Tabla 1:

Caudal [ml/min]	Transformación H <sub>2</sub> [%]		
	U = 200 mV	U = 400 mV	U = 600 mV
100	82	88	87
200	60	79	75
300	50	69	70
500	33	50	52
1000	17	26	31

20

Tabla 2:

Caudal [ml/min]	Densidad de corriente [A/cm <sup>2</sup> ]		
	U = 200 mV	U = 400 mV	U = 600 mV
100	0,50	0,52	0,50
200	0,86	0,80	0,88
300	0,74	0,98	0,98
500	0,82	1,18	1,28
1000	0,86	1,30	1,54

**Ejemplo 2**

Los parámetros del ensayo y dispositivos de ensayo son los mismos que en el Ejemplo 1, con la diferencia de que el cátodo contenía en lugar de Pt 1 mg/cm<sup>2</sup> de Pd. Los resultados están representados en las Tablas 3 y 4.

25

Tabla 3:

Caudal [ml/min]	Transformación H <sub>2</sub> [%]		
	U = 200 mV	U = 400 mV	U = 600 mV
100	84	93	92
200	61	77	77
300	47	71	65
500	26	39	41
1000	8	14	18

Tabla 4

Caudal [ml/min]	Densidad de corriente [A/cm <sup>2</sup> ]		
	U = 200 mV	U = 400 mV	U = 600 mV
100	0,52	0,56	0,56
200	0,67	0,86	0,82
300	0,73	0,94	0,94
500	0,82	1,10	1,14
1000	0,84	1,20	1,30

**Ejemplo 3:**

- 5 Las condiciones del ensayo eran las mismas que en el Ejemplo 1, sin embargo, en el lado del cátodo se condujo aire y en el lado del ánodo, la mezcla de gases con caudales respectivamente iguales y no se aplicó ninguna tensión. Con flujos de gas diferentes, mantenidos respectivamente de forma constante se analizó mediante cromatografía de gases la mezcla de gases obtenida en el lado del permeado y se midieron las densidades de corriente. En la Tabla 5 están mostradas las transformaciones de hidrógeno y densidades de corriente alcanzadas, indicando la transformación de H<sub>2</sub> la cantidad separada de H<sub>2</sub> en % en relación con el hidrógeno contenido en la corriente de gas de ánodo.
- 10

Tabla 5

Flujo de ánodo [ml/min]	Densidad de corriente [A/cm <sup>2</sup> ]	Transformación H <sub>2</sub> [%]
100	0,24	33
200	0,26	20
300	0,27	14
500	0,28	6
1000	0,29	0,2

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la transformación de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de C para dar hidrocarburos aromáticos que comprende las etapas:
- 5 a) transformación de una corriente de reactante E que contiene al menos un hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de C, en presencia de un catalizador, en condiciones no oxidativas para dar una corriente de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos e hidrógeno y
- 10 b) separación electroquímica de al menos una parte del hidrógeno, producido durante la transformación, de la corriente de producto P mediante un conjunto de membrana-electrodos hermético a gases que presenta al menos una membrana conductora de protones de forma selectiva y, a cada lado de la membrana, al menos un catalizador de electrodo, oxidándose en el lado de retenido de la membrana al menos una parte del hidrógeno en el catalizador de ánodo para dar protones y reduciéndose los protones después de atravesar la membrana en el lado del permeado en el catalizador de cátodo parcialmente
- 15 b1) con aplicación de una tensión para dar hidrógeno y transformándose parcialmente  
b2) con generación de corriente eléctrica con oxígeno para dar agua, procediendo el oxígeno de una corriente O que contiene oxígeno que se pone en contacto con el lado de permeado de la membrana.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los hidrocarburos aromáticos producidos se separan de la corriente de producto P entre la etapa a) y b) o después de la etapa b).
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la corriente de producto P después de la separación de al menos una parte del hidrógeno y de los hidrocarburos aromáticos se devuelve al procedimiento.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** al menos una parte de la corriente eléctrica generada en b2) se emplea en b1).
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la corriente necesaria para la separación del hidrógeno de acuerdo con b1) se genera por b2).
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la etapa b) se lleva a cabo a temperaturas de 20 a 1200 °C.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la corriente O que contiene oxígeno contiene al menos el 15 % en moles de oxígeno.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como corriente O que contiene oxígeno se emplea aire.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la etapa b) se lleva a cabo a presiones de 0,05 a 1 MPa (0,5 a 10 bar).
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** en la etapa b) en el lado del retenido y en el lado de permeado existe la misma presión.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la etapa b1) se lleva a cabo a tensiones de 0,05 a 2000 mV frente a un electrodo de referencia de hidrógeno.
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** como membrana conductora de protones de forma selectiva se emplean membranas seleccionadas del grupo de membranas poliméricas y membranas cerámicas.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** como electrodos se emplean electrodos de difusión de gas.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la corriente de reactante E contiene al menos el 50 % en moles de metano.
- 45 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** la corriente de reactante E procede de gas natural.