

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 261**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)
C01B 5/00 (2006.01)
C07C 2/76 (2006.01)
C10G 50/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2010 E 10711236 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2417083**

54 Título: **Procedimiento para la transformación de gas natural en compuestos aromáticos con separación electroquímica de hidrógeno y reacción electroquímica del hidrógeno para dar agua**

30 Prioridad:

06.04.2009 EP 09157396

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

27.02.2015

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 2 530 261 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 y reacción electroquímica del hidrógeno para dar agua

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la transformación de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de C en hidrocarburos aromáticos en presencia de un catalizador en condiciones no oxidantes, separando al menos una parte del hidrógeno que se genera en la reacción mediante un ensamblaje de membrana- electrodos electroquímicamente y el hidrógeno se hace reaccionar a este respecto con generación de corriente eléctrica con oxígeno para dar agua.

10 Hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, xileno y naftalina representan productos intermedios importantes en la industria química, su necesidad aumenta cada vez más. En general se obtienen mediante reformado catalítico a partir de nafta, que por su parte se obtiene a partir de gas natural. Estudios recientes muestran que las reservas de petróleo en todo el mundo en comparación con las reservas de gas natural son más limitadas. Por tanto la preparación de hidrocarburos aromáticos a partir de reactivos que se puedan obtener de gas natural es una alternativa también económicamente interesante. El componente principal del gas natural es
15 normalmente metano.

Una ruta de reacción posible para la obtención de compuestos aromáticos a partir de alifáticos la representa la deshidroaromatización no oxidante (DHAM) (documento WO 03/084905). La reacción se realiza en condiciones no oxidantes, de forma particular con exclusión de oxígeno. En el DHAM tiene lugar una deshidrogenación y ciclación de compuestos alifáticos dando los compuestos aromáticos correspondientes con liberación de hidrógeno. A este respecto se generan 6 moles de metano por 1 mol de benceno y 9 moles de hidrógeno.
20

Las consideraciones termodinámicas muestran que la reacción se limita mediante la posición 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 con consideración de componentes metano, benceno, naftalina e hidrógeno resultan en que la conversión en equilibrio baja para la reacción isotérmica de metano para dar benceno (y naftalina) con presión creciente y temperatura en caída, encontrándose por ejemplo la conversión de equilibrio a 1 bar y 750 °C en aproximadamente el 17 %.
25

Para aprovechar de forma eficiente el metano no reaccionado en la reacción, lo que significa usarlo de nuevo para la DHAM, se debería separar una gran parte del H₂ contenido en la salida de la reacción, ya que sino con el H₂ se desplaza el equilibrio de reacción de forma desfavorable en la dirección del metano y por tanto el rendimiento de hidrocarburos aromáticos decae.
30

Se describe en el documento US 7.019.184 B2 un procedimiento para la DHAM de hidrocarburos, de forma particular de gas natural, con separación del H₂ así como de hidrocarburos aromáticos del gas producto y recuperación del gas producto restante en la zona de reacción o bien la reacción de nuevo del gas producto tras separación del hidrógeno y sin separación previa de hidrocarburos aromáticos en una etapa de reacción adicional. Como procedimientos para la separación del H₂ se conocen membranas selectivas de hidrógeno y adsorción con cambio de presión. El hidrógeno separado se puede usar para la producción de energía, por ejemplo en una cámara de combustión o en una célula de combustible.
35

En la separación de hidrógeno mediante una membrana permeable al hidrógeno selectiva el hidrógeno migra como molécula de H₂ a través de la membrana. La velocidad de difusión depende a este respecto de la diferencia de presión parcial del hidrógeno entre la parte del retenido y del permeado de la membrana. Esta se puede ver influenciada principalmente por tres procedimientos distintos: 1) compresión del gas de alimentación, con lo que aumenta la presión parcial, 2) generación de un vacío sobre la parte del permeado ó 3) uso de un gas de arrastre sobre la parte del permeado, que reduce la presión parcial del hidrógeno. Estos procedimientos son mecánicamente muy prometedores (opciones 1) y 2)) o requieren la separación del gas de arrastre de hidrógeno. Además deben estar disponibles los dispositivos correspondientes para el sellado y expansión de la mezcla de gas. Por motivos cinéticos queda siempre una determinada proporción del hidrógeno en el retenido. Por ejemplo el permeado contiene una mezcla de H₂/CH₄, que se obtiene mediante una membrana polimérica permeable al hidrógeno, normalmente de 10 moléculas de H₂ por 1 molécula de CH₄. En una membrana de Pd que a partir de aproximadamente 200 °C es permeable al hidrógeno selectivamente y sus propiedades de separación óptimas se alcanzan de 400 °C a 500 °C, el permeado contiene normalmente 1 molécula de CH₄ por 200 moléculas de H₂.
40
45
50

En la adsorción con cambio de presión se trata un adsorbente cíclicamente en una primera fase con la corriente que contiene hidrógeno, siendo detenidos todos los componentes excepto hidrógeno mediante adsorción. En una segunda fase se desorbe de nuevo estos componentes mediante presión reducida. A este respecto se trata de un procedimiento industrial muy costoso, en el que se deben usar adsorbentes y se genera una corriente residual que contiene hidrógeno, cuya proporción de hidrógeno puede portar más de 40 %, véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Membranes: Gas Separation-Applications", D.B. Stroyky, Elah Strategies, página 6, Chesterfield, Missouri, USA, 2005 editorial Wiley-VCH, Weinheim.
55

Además de la adsorción con cambio de presión y el uso de membranas permeables a hidrógeno selectivamente el uso de una denominada "cold box" es un procedimiento habitual para la separación del hidrógeno de mezclas de gas.

5 En la separación de hidrógeno mediante un cold box se enfría la mezcla de gas a presiones de 30 a 50 bar de aproximadamente -150 °C a -190 °C. La generación de estas bajas temperaturas es costosa. Se debe usar a este respecto mezcla sin hidrógeno de nuevo en una reacción, debiendo calentarse de nuevo a la temperatura de reacción correspondiente, por ejemplo de 600 a 1000 °C para la deshidroaromatización.

10 La separación de hidrógeno de una mezcla de hidrógeno y metano se describe por parte de B. Ibeh y col. (International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) páginas 908 -914). Su punto de partida fue probar la idoneidad de gas natural como gas vehículo para el transporte de hidrógeno mediante la infraestructura ya disponible para el transporte de gas natural, debiendo separarse de nuevo el hidrógeno tras el transporte conjunto con el gas natural. B. Ibeh y col. usaron para la separación del hidrógeno de mezclas de hidrógeno-metano una celda de combustible con una membrana de intercambio de protones individual y Pt o electrocatalizadores de ánodo de Pt/Ru. Las celdas de combustible se alimentaron con mezclas de hidrogeno-metano a presión atmosférica y temperaturas entre 20 y 15 70 °C.

Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la obtención de hidrocarburos aromáticos a partir de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono, que no presenta las desventajas conocidas de los procedimientos del estado de la técnica. Los hidrocarburos alifáticos usados se deben usar eficientemente al igual que con los productos secundarios obtenidos en la reacción. El procedimiento debe presentar un equilibrio de energía lo más favorable posible y un gasto en equipos lo más bajo posible.

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

a) reacción de una corriente de reactivos E, que contiene al menos un hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de C, en presencia de un catalizador en condiciones no oxidantes dando una corriente de producto P que contiene 25 hidrocarburos aromáticos e hidrógeno, y

b) separación electroquímica de al menos una parte del hidrógeno que se genera en la reacción de la corriente de producto P mediante un ensamblaje de membrana-electrodos de gas denso, que presenta al menos una membrana que conduce protones selectivamente y presenta en cada lado de la membrana al menos un catalizador de 30 electrodos, oxidándose sobre la parte del retenido de la membrana al menos una parte del hidrógeno en el catalizador del ánodo dando protones y se hacen reaccionar los protones tras atravesar la membrana por la parte del permeado en el catalizador del cátodo con oxígeno dando agua, derivándose el oxígeno de una corriente O que contiene oxígeno, que se pone en contacto con la parte del permeado de la membrana.

La ventaja especial del procedimiento de acuerdo con la invención es la separación electroquímica del hidrógeno formado de la corriente de producto P con la obtención simultánea de corriente eléctrica.

35 A este respecto el hidrógeno, como se conoce del estado de la técnica, no se separa en principio y se alimenta a continuación como hidrógeno a un procedimiento que genera corriente como una celda de combustible externa o turbina de gas, sino que la generación de corriente se realiza ya en la separación. En comparación con los procedimientos conocidos del estado de la técnica se ahorra, según el punto de vista, un dispositivo de separación o una unidad para la generación de energía a partir del hidrógeno que se genera y con ello se ahorra energía y 40 pérdida de sustancias.

El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona por tanto un aprovechamiento económico de reactivos usadas con producción simultánea de hidrocarburos aromáticos de valor y energía eléctrica.

45 La fuerza propulsora de la separación de hidrógeno electroquímicamente es la diferencia de potencial entre las dos partes de la membrana. Debido a que la separación no depende de la diferencia de presión parcial entre los dos lados de la membrana, como en las membranas selectivas de hidrógeno usadas, la separación de hidrógeno puede llevarse a cabo a presiones y diferencias de presión muy bajas, restringiéndose preferiblemente a una diferencia de presión impuesta desde el exterior y de forma particular estableciendo en la parte de permeado y retenido la misma presión. Por tanto se reduce claramente la sollicitación mecánica de la membrana lo que aumenta entre otros su estabilidad a largo plazo así mismo se amplía la elección de materiales que se tienen en cuenta para la membrana. 50 Esto ofrece además la posibilidad de llevar a cabo la separación de hidrógeno a presiones menores que en membranas convencionales y posee la ventaja de que todo el procedimiento, esto es la DHAM así como el procesamiento de la corriente de producto P, se puede llevar a cabo a presiones similares. Se puede prescindir por tanto de dispositivos costosos para compresión y expansión de las corrientes de gas.

55 La separación eletroquímica se puede realizar en comparación con la separación de hidrógeno mediante cold box a altas temperaturas. Las temperaturas para la separación electroquímica del hidrógeno se encuentran normalmente a temperatura ambiente o superior. Los hidrocarburos aromáticos que se generan en la reacción se lavan normalmente tras 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. Debido a que la separación de hidrógeno electroquímicamente también se puede llevar a cabo por encima de las temperaturas requeridas, no se debe enfriar tanto la corriente de producto P como si fuera necesario para la separación de hidrocarburos aromáticos. En comparación con el cold box se ahorran etapas de enfriamiento y los dispositivos necesarios a tal efecto. En la recuperación de la corriente de producto P que contiene alifatos C₁-C₄ no reaccionados a la zona de reacción tras separación del hidrógeno y de hidrocarburos aromáticos, se debe calentar claramente menos fuertemente la corriente de producto P recuperada que en la separación del hidrógeno mediante cold box. Esto ahorra energía.

Las membranas de Pd son menos adecuadas para la separación del hidrógeno en el presente procedimiento ya que comienzan a ser permeables al hidrógeno a partir de aproximadamente 200 °C, de modo que con estas temperaturas se alcanzan solo caudales muy bajos por las membranas. A la temperatura de operación óptima de aproximadamente 400 °C a 500 °C pueden tener lugar en las membranas de Pd sin embargo reacciones secundarias no deseadas de alifatos contenidos en la corriente de producto P que se va a separar, que conducen a una deposición relativamente rápida de las membranas de Pd y una necesidad de regeneración correspondiente alta.

La separación electroquímica del hidrógeno es en comparación con la separación mediante membranas selectivas de hidrógeno convencionales claramente más efectiva, con igual capacidad de separación se puede reducir por tanto la superficie de membrana requerida o con la misma superficie de membrana se separa claramente más hidrógeno, de modo que en la corriente de producto P realimentada hay claramente menos contenido en hidrógeno que quede. En su conjunto el procedimiento de acuerdo con la invención está relacionado por tanto con menor gasto en equipos.

A continuación se describe la invención de forma expresa.

La reacción de la corriente de educto E dando una corriente de producto P tiene lugar en presencia de un catalizador en condiciones no oxidantes.

No oxidantes según la presente invención significa en relación a la DHAM, que la concentración de agentes de oxidación como oxígeno u óxidos de nitrógeno en la corriente de reactivos E se encuentra por debajo de 5 % en peso, preferiblemente por debajo de 1 % en peso, con especial preferencia por debajo de 0,1 % en peso. Con muy especial preferencia la corriente de educto E se encuentra libre de oxígeno. Igualmente se prefiere especialmente una concentración en agentes oxidantes en la corriente de educto E, que es igual de grande o menor que la concentración de agente oxidante en la fuente, de la cual se derivan los alifatos C₁-C₄.

De acuerdo con la invención la corriente de reactivos E contiene al menos un alifato con 1 a 4 átomos de carbono. A estos alifatos 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 reactivos E comprende al menos 50 % en moles, preferiblemente al menos 60 % en moles, con especial preferencia al menos 70 % en moles, extraordinariamente preferiblemente al menos 80 % en moles, de forma particular al menos 90 % en moles de alifatos C₁-C₄.

En los alifatos se usan con especial preferencia los alcanos saturados, la corriente de reactivos E contiene preferiblemente al menos 50 % en moles, preferiblemente al menos 60 % en moles, con especial preferencia al menos 70 % en moles, extraordinariamente preferiblemente al menos 80 % en moles, de forma particular al menos 90 % en moles de alcanos con 1 a 4 átomos de C.

Entre los alcanos se prefieren metano y etano, de forma particular metano. Según esta forma de realización de la presente invención la corriente de producto E contiene preferiblemente al menos 50 % en moles, preferiblemente al menos 60 % en moles, con especial preferencia al menos 70 % en moles, extraordinariamente preferiblemente al menos 80 % en moles, de forma particular al menos 90 % en moles de metano.

Se prefiere usar como fuente de alifatos C₁-C₄ gas natural. La composición típica de gas natural es como sigue: de 75 a 99 % en moles de metano, de 0,01 a 15 % en moles de etano, de 0,01 a 10 % en moles de propano, hasta 6 % en moles de butano, hasta 30 % en moles de dióxido de carbono, hasta 30 % en moles de ácido sulfhídrico, hasta 15 % en moles de nitrógeno y hasta 5 % en moles de helio. El gas natural se puede purificar y enriquecer antes del uso en el procedimiento de acuerdo con la invención según procedimientos conocidos por el especialista en la técnica. Para la purificación se considera, por ejemplo, la separación de ácido sulfhídrico o dióxido de carbono dado el caso presentes en el gas natural y compuestos adicionales no deseados en el procedimiento subsiguiente.

Los alifatos C₁-C₄ contenidos en la corriente de reactivos E pueden derivarse también de otras fuentes, por ejemplo, obtenerse del refinado de petróleo. Los alifatos C₁-C₄ se pueden preparar también por regeneración (por ejemplo, biogás) o por síntesis (por ejemplo, síntesis de Fischer-Tropsch).

En caso de que se use como fuente de alifatos C₁-C₄ biogás, la corriente de reactivos E pueden contener adicionalmente también amoníaco, trazas de alcoholes inferiores y otras mezclas típicas para biogás.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se puede usar como corriente de reactivos E LPG (gas de petróleo líquido). Según una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se puede usar como corriente de reactivos E LNG (gas natural licuado).

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

10 En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención la reacción de la corriente de reactivos E tiene lugar en condiciones no oxidantes en presencia de un catalizador dando una corriente de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos. Esta reacción se trata de una deshidroaromatización, es decir, los alifatos C₁-C₄ contenidos en la corriente de reactivos E reaccionan con deshidrogenación y ciclación dando los compuestos aromáticos correspondientes, liberándose hidrógeno. De acuerdo con la invención se lleva a cabo la DHAM en presencia de catalizadores adecuados. En general se pueden usar todos los catalizadores que catalizan la DHAM en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención. Normalmente los catalizadores para DHAM contienen un soporte poroso y al menos un metal aplicado sobre el mismo. El soporte contiene normalmente un compuesto inorgánico cristalino o amorfo.

15 De acuerdo con la invención el catalizador contiene preferiblemente al menos un silicato de metal como soporte. Se prefiere usar como soportes silicatos de aluminio. Se usan con muy especial preferencia de acuerdo con la invención como soportes zeolitas. Las zeolitas se tratan de silicatos de aluminio, que se genera en su producción normalmente en la forma sódica. En la forma de Na se equilibra la carga negativa en exceso disponible en la rejilla de cristal debida al intercambio de átomos de Si 4-valentes con átomos de Al 3-valentes mediante iones de Na. En lugar de
20 solo sodio la zeolita puede contener para el equilibrio de carga también otros iones alcalinos y/o alcalinotérreos. De acuerdo con la invención preferiblemente presenta la al menos una zeolita contenida en los catalizadores una estructura que se seleccionan de los tipos de estructura de pentasilos y MWW y con especial preferencia se selecciona del tipo de estructuras MFI, MEL, estructuras mixtas de MFI y MEL y MWW. Se prefiere usar con muy especial preferencia una zeolita del tipo ZSM-5 o MCM-22. Las designaciones de tipos de estructuras de zeolitas
25 corresponden a las indicaciones en W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, „Atlas of Zeolithe Structure Types", Elsevier, 3ª edición, Amsterdam 2001. La síntesis de zeolitas es conocida por el especialista en la técnica y se puede llevar a cabo, por ejemplo, partiendo de aluminato alcalino, silicato alcalino y SiO₂ a amorfo en condiciones hidrotérmicas. A este respecto se puede controlar con moléculas de templado orgánicas, con la temperatura y otros parámetros experimentales, el tipo de sistemas de canal formados en zeolitas.

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

Preferiblemente se usan las zeolitas usadas preferiblemente como soporte en la forma H o forma de amonio, pudiendo obtenerse las zeolitas también comercialmente.

35 En la transformación de la forma de Na en la forma H se intercambian los iones alcalinos y/o alcalinotérreos contenidos en las zeolitas por protones. Un procedimiento preferido común y según la presente invención para la transformación de los catalizadores en la forma H es un proceso en dos etapas, en el que se intercambian los iones alcalinos y/o alcalinotérreos en primer lugar con iones de amonio. En el calentamiento de la zeolita de aproximadamente 400 a 500 °C se descompone el ion de amonio en amoniaco volátil y el protón que queda en las zeolitas.

40 A este respecto se trata la zeolita con una mezcla que contiene NH₄. Como componente que contiene NH₄ de la mezcla que contiene NH₄ se usa una sal de amonio seleccionada del grupo de 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. Se prefiere usar como componente que contiene NH₄ nitrato de amonio.

45 El tratamiento de zeolitas con la mezcla que contiene NH₄ se realiza según los procedimientos conocidos, adecuados para el intercambio de amonio de zeolitas. Para ello se considera, por ejemplo, impregnación, inmersión o pulverización de zeolitas con una solución de sal de amonio, aplicándose la solución en general en exceso. Como disolvente se usan preferiblemente agua y/o alcoholes. La mezcla contiene normalmente de 1 a 20 % en peso del componente NH₄ usado. El tratamiento con la mezcla que contiene NH₄ se lleva a cabo normalmente durante un periodo de tiempo de varias horas y a temperaturas elevadas. Tras la acción de la mezcla que contiene NH₄ sobre
50 las zeolitas se pueden separar la mezcla en exceso y se lava la zeolita. A continuación se seca la zeolita de 40 a 150 °C durante varias horas, normalmente de 4 a 20 horas. A continuación se culmina la calcinación de zeolitas a temperaturas de 300 a 700 °C, preferiblemente de 350 a 650 °C y con especial preferencia de 500 a 600 °C. La duración de la calcinación es normalmente de 2 a 24 horas, preferiblemente de 3 a 10 horas, con especial preferencia de 4 a 6 horas.

55 En una forma de realización preferida de la presente invención se usan como soporte zeolitas, que se trataron y a continuación se secaron de nuevo con una mezcla que contiene NH₄. El nuevo tratamiento de zeolitas con la mezcla que contiene NH₄ se realiza según la descripción precedente.

Zeolitas que se adquieren comercialmente en la forma de H presentan normalmente ya un primer intercambio de amonio mediante tratamiento con una mezcla que contiene NH_4 con secado y calcinación subsiguiente. Por tanto se pueden usar de acuerdo con la invención zeolitas comerciales que se presentan en la forma de H como soporte a), pero preferiblemente se someten a un nuevo tratamiento con una mezcla que contiene NH_4 y dado el caso se calcinan.

Normalmente el catalizador para DHAM contiene al menos un metal. Normalmente el metal se selecciona de los grupos 3 a 12 del sistema periódico de elementos (IUPAC). De acuerdo con la invención preferiblemente el catalizador para DHAM contiene al menos un metal seleccionado de los metales de transición de subgrupos b 5 a 11. Con especial preferencia el catalizador para DHAM contiene al menos un metal seleccionado del grupo de Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Cr, Nb, Ta, Ag y Au. De forma particular el catalizador para DHAM contiene al menos un metal seleccionado del grupo de Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu. Con muy especial preferencia el catalizador para DHAM contiene al menos un metal seleccionado del grupo de Mo, W y Re.

De acuerdo con la invención el catalizador para DHAM contiene así mismo preferiblemente al menos un metal como componente activo y al menos un metal adicional como dopante. El componente activo se selecciona de acuerdo con la invención entre Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt. El dopante se selecciona de acuerdo con la invención del grupo de Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu, V, Zn, Zr y Ga, preferiblemente del grupo de Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu y Cr. De acuerdo con la invención el catalizador para DHAM puede contener más de un metal como componente activo y más de un metal como dopante. Estos se seleccionan respectivamente de los metales indicados para el componente activo y el dopante. Preferiblemente el catalizador contiene un metal como componente activo y uno o dos metales como dopante.

El al menos un metal se aplica sobre el soporte de acuerdo con la invención por vía química húmeda o por vía química seca según los procedimientos conocidos por el especialista en la técnica.

Por vía química húmeda se aplican los metales en forma de soluciones acuosas, orgánicas u orgánico-acuosas de sus sales o complejos mediante impregnación del soporte con la solución correspondiente. Como disolvente puede servir también CO_2 supercrítico. La impregnación puede realizarse según el procedimiento incipient-wetness, en el que el volumen poroso del soporte se rellena con aproximadamente el mismo volumen en solución de impregnación y se seca el soporte –dado el caso tras una maduración-. Se puede trabajar también con un exceso de disolvente, siendo el volumen de este disolvente mayor que el volumen poroso del soporte. A este respecto se mezcla el soporte con la solución de impregnación y se agita suficientemente. Además es posible pulverizar el soporte con una solución del compuesto metálico correspondiente. Son posibles también otros procedimientos de preparación conocidos por el especialista en la técnica como precipitación de compuestos metálicos sobre el soporte, pulverización de una solución que contiene compuesto metálico, impregnación con sol etc. Tras la aplicación del al menos un metal sobre el soporte se seca el catalizador de aproximadamente 80 a 130 °C normalmente de 4 a 20 horas a vacío o en aire.

De acuerdo con la invención se puede aplicar el al menos un metal también por vía química seca, por ejemplo separándose el metalcarbonilo en forma de gas a altas temperaturas 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 separación del compuesto de metalcarbonilo se lleva a cabo a continuación de la calcinación del soporte. Se puede mezclar también en forma de polvo fino, por ejemplo, como carburo, con el soporte.

De acuerdo con la invención el catalizador contiene de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 15 % en peso, con especial preferencia de 0,5 a 10 % en peso, referido respectivamente al peso total del catalizador del al menos un metal. El catalizador puede contener solo un metal, este puede ser también una mezcla de dos, tres o varios metales. Los metales se pueden aplicar por vía química húmeda conjuntamente en una solución o en distintas soluciones sucesivamente con etapas de secado entre las aplicaciones individuales. Los metales se pueden aplicar como mezcla, es decir, una parte por vía química húmeda y otra parte por vía química seca. Entre las aplicaciones de compuestos de metal puede calcinarse según necesidad en correspondencia a lo descrito previamente.

De acuerdo con la invención el catalizador puede contener al menos un metal del grupo de los componentes activos en combinación con al menos un metal seleccionado del grupo de dopantes. En este caso la concentración del componente activo se encuentra en 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 15 % en peso, con especial preferencia de 0,5 a 10 % en peso, referido respectivamente al peso total del catalizador. El dopado se encuentra en este caso en el catalizador de acuerdo con la invención en una concentración de al menos 0,1 % en peso, preferiblemente al menos 0,2 % en peso, con muy especial preferencia al menos 0,5 % en peso, referido al peso total del catalizador.

Según una forma de realización preferida adicional de la presente invención se mezcla el catalizador con un aglutinante. Como aglutinante son adecuados los aglutinantes habituales conocidos por el especialista en la técnica como aglutinantes que contienen óxido de aluminio y/o Si. Son especialmente preferidos a este respecto aglutinantes que contienen Si; de forma particular son adecuados tetraalcoxisilanos, polisiloxano y soles de SiO_2 coloidal.

De acuerdo con la invención se realiza tras adición del aglutinante una etapa de conformado en la que la masa de catalizador se procesa en cuerpos de moldeo según procedimientos conocidos por el especialista en la técnica. Como procedimientos de conformado son de citar a este respecto, por ejemplo, pulverización de uno de los soportes a) o bien la suspensión que contiene la masa de catalizador, secado por pulverización, formación de comprimidos, prensado en estado húmedo o seco y extrusión. Se pueden combinar también dos o varios de estos procedimientos. Para el conformado se pueden usar coadyuvantes como formadores de poros y agentes de nivelación o también otros aditivos conocidos por el especialista en la técnica. Posibles agentes de nivelación son aquellos compuestos que conducen a la mejora de las propiedades de mezcla, amasado y fluencia. Preferiblemente estos son, en el marco de la presente invención, polímeros orgánicos, de forma particular hidrófilos como, por ejemplo, celulosa, derivados de celulosa como metilcelulosa, almidones como almidón de patata, colas vegetales, acrilatos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidona, poliisobutileno, politetrahidrofurano, poliglicoléteres, compuestos de ácido graso, emulsiones de cera, agua o mezclas de dos o varios de estos compuestos. Como formadores de poro son de citar en el marco de la presente invención, por ejemplo, mezclas de disolvente en agua o acuosas, compuestos dispersables, suspendibles o emulsionables o poli(óxidos de alquileo), poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, hidratos de carbono, celulosa, derivados de celulosa como, por ejemplo, metilcelulosa, fibras naturales de azúcar, pulpa, grafito o mezclas de dos o varios de estos compuestos. Formadores de poro y/o agentes de nivelación se separan tras el conformado preferiblemente mediante al menos una etapa de secado y/o calcinación adecuada de los cuerpos de moldeo obtenidos. Las condiciones requeridas para ello pueden seleccionarse de forma análoga a los parámetros descritos previamente para la calcinación y son conocidas por el especialista en la técnica.

De forma particular para el uso como catalizadores en capa fluidizada se preparan los cuerpos de moldeo de catalizador mediante secado por pulverización.

La geometría de catalizadores obtenidos de acuerdo con la invención puede ser, por ejemplo, en forma de esfera (hueca o maciza), cilíndrica (hueca o macizo), anillo, montura, estrella, panel de abejas o en forma de comprimido. Adicionalmente se tienen en cuenta extruidos, por ejemplo, en forma de hebra, trilobular, tetralobular, estrella o cilindro hueco. Adicionalmente se puede extruir la masa de catalizador que se va a conformar, calcinar y triturar los extruidos así obtenidos y procesarse en partículas o polvo. Las partículas pueden separarse en distintas fracciones por tamiz.

Según una forma de realización preferida de la invención se usa el catalizador como cuerpo de moldeo o partículas.

Según una forma de realización adicional preferida se usa el catalizador como polvo. El polvo de catalizador puede contener a este respecto aglutinantes, pero también presentarse libre de aglutinantes.

Si el catalizador de acuerdo con la invención contiene un aglutinante este se encuentra en una concentración de 5 a 80 % en peso, referido al peso total del catalizador, preferiblemente de 10 a 50 % en peso, con especial preferencia de 10 a 30 % en peso.

Puede ser ventajoso activar el catalizador usado para la deshidroaromatización de alifatos C₁-C₄ antes de la propia reacción.

Esta activación puede realizarse con un alcano C₁-C₄ como, por ejemplo, etano, propano, butano o una mezcla de estos, preferiblemente butano. La activación se lleva a cabo a una temperatura de 250 a 850 °C, preferiblemente de 350 a 650 °C, y a una presión de 0,5 a 5 bar, preferiblemente de 0,5 a 2 bar. Normalmente se encuentra el GHSV (Gas Hourly Space Velocity) en la activación de 100 a 4000 h⁻¹, preferiblemente de 500 a 2000 h⁻¹.

Pero es también posible llevar a cabo una activación conteniendo ya la corriente de reactivos E tal cual el alcano C₁-C₄ o una mezcla de estos, o añadiendo el alcano C₁-C₄, o una mezcla de estos a la corriente de reactivos E. La activación se lleva a cabo a una temperatura de 250 a 650 °C, preferiblemente de 350 a 550 °C, y a una presión de 0,5 a 5 bar, preferiblemente de 0,5 a 2 bar.

En una forma de configuración adicional es adicionalmente también posible incorporar al alcano C₁-C₄ también hidrógeno.

Según una forma de realización preferida de la presente invención se activa el catalizador con una corriente de gas que contiene H₂, que puede contener adicionalmente gases inertes como N₂, He, Ne y Ar.

De acuerdo con la invención se lleva a cabo la deshidroaromatización de alifatos C₁-C₄ en presencia de un catalizador a temperaturas de 400 a 1000° C, preferiblemente de 500 a 900°C, con especial preferencia de 600 a 800° C, de forma particular de 700 a 800° C, a una presión de 0,5 a 100 bar, preferiblemente de 1 a 30 bar, con especial preferencia de 1 a 10 bar, de forma particular de 1 a 5 bar. Según la presente invención se lleva a cabo la reacción a una GHSV (Gas Hourly Space Velocity) de 100 a 10 000 h⁻¹, preferiblemente de 200 a 3000 h⁻¹.

La deshidroaromatización de alifatos C₁-C₄ según la etapa a) se puede llevar a cabo fundamentalmente en todos los tipos de reactor conocidos del estado de la técnica. Una forma de reactor adecuada es el reactor de lecho fijo, de corriente radial, tubular o de haz de tubos. En estos se encuentra el catalizador como lecho fijo en un tubo de

reacción o en un haz de tubos de reacción. Igualmente se pueden usar los catalizadores como capa fluidizada, lecho de pared o lecho móvil en los tipos de reactor adecuados correspondientes y el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo con los catalizadores así presentes.

5 De acuerdo con la invención el catalizador puede usarse no diluido o mezclado con material inerte. Como material inerte puede servir cualquier material que se comporte como inerte en las condiciones de reacción que imperan en las zonas de reacción, es decir, que no reaccione. Como material inerte es adecuado especialmente soportes no dopados usados para el catalizador, pero también zeolitas inertes, dióxido de aluminio, dióxido de silicio etc. El tamaño de partícula del material inerte se encuentra en el intervalo del tamaño de partículas de catalizador.

10 Preferiblemente según la presente invención el catalizador se presenta no diluido o mezclado con material inerte, como lecho fijo, lecho de pared o lecho fluidizado. Con especial preferencia el catalizador o la mezcla de catalizador y material inerte se encuentra como capa fluidizada.

15 El catalizador usado en la DHAM se regenera según una forma de realización de la invención. La regeneración se puede llevar a cabo según los procedimientos habituales conocidos por el especialista en la técnica. De acuerdo con la invención se prefiere la regeneración en condiciones reductoras mediante una corriente de gas que contiene hidrógeno.

La regeneración se lleva a cabo a temperaturas de 600 °C a 1000 °C y con especial preferencia de 700 °C a 900 °C y a presiones de 1 bar a 30 bar, preferiblemente de 1 bar a 15 bar y con especial preferencia de 1 a 10 bar.

20 Los alifatos C₁-C₄ se hacen reaccionar de acuerdo con la invención con liberación de H₂ dando compuestos aromáticos. La corriente de producto P por tanto contiene al menos un hidrocarburo aromático seleccionado del grupo de benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, xileno y naftalina. Con especial preferencia contiene benceno y tolueno. Adicionalmente la corriente de producto contiene alifatos C₁-C₄ no reaccionados, hidrógeno que se genera y los gases inertes contenidos en la corriente de reactivos E como N₂, He, Ne, Ar, sustancias añadidas a la corriente de reactivos E como H₂ así como impurezas ya presentes en la corriente de reactivos E.

25 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 ensamblaje de membrana-electrodos (MEA) estanco a gases, transportándose el hidrógeno que se va a separar en forma de protones por la membrana. La corriente de producto P se conduce a lo largo a una parte de la membrana. Esta parte se conoce en lo sucesivo como parte del retenido. Sobre la otra parte de la membrana, en lo sucesivo designada como parte del permeado, se conduce una corriente O que contiene oxígeno. De acuerdo con la invención la MEA presenta al menos una membrana conductora de protones selectiva. La membrana presenta en cada parte al menos un catalizador de electrodos, en donde en el marco de esta descripción el catalizador de electrodos que se encuentra en la parte del retenido se designa como catalizador de ánodo, el catalizador de electrodos que se encuentra en la parte del permeado se designa como catalizador de cátodo. En la parte del retenido se oxida el hidrógeno en el catalizador de ánodo dando protones, estos atraviesan la membrana y reaccionan en la parte del permeado en el catalizador de cátodo con el oxígeno dando agua. La fuerza propulsora es la reducción del oxígeno. En la reacción completa se libera energía en forma de calor y mediante interposición de un generador en forma de corriente eléctrica.

30 Para asegurar un buen contacto de la membrana con el hidrógeno que se encuentra en la parte del retenido y el oxígeno en la parte del permeado, se pueden contactar las capas de electrodos normalmente con capas de distribución de gas. Estas son, por ejemplo, placas con una estructura de superficie de tipo rejilla de un sistema de canales o capas finas de material poroso como napa, tejido o papel. La totalidad de la capa distribuidora de gas y de la capa de electrodos se designa en general como electrodos de difusión de gas (GDE). Mediante la capa distribuidora de gas se conduce el hidrógeno que se va a separar a la parte del retenido y el oxígeno a la parte del permeado próxima a la membrana y al catalizador de electrodos respectivo y se facilita el transporte del hidrógeno formado.

45 Según cada forma de realización de la invención el ánodo puede servir simultáneamente también como catalizador del ánodo y el cátodo simultáneamente también como catalizador del cátodo. Se pueden usar sin embargo también materiales respectivamente diferentes para el ánodo y el catalizador del ánodo o bien el cátodo y el catalizador del cátodo.

50 Para la preparación de los electrodos se pueden usar los materiales habituales conocidos por el especialista en la técnica, por ejemplo, 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 de carbono eléctricamente conductoras como negro de carbón, grafito y nanotubos así como aleaciones y mezclas de los elementos citados previamente.

55 El ánodo y el cátodo se pueden preparar a partir del mismo material o de materiales distintos. El catalizador del ánodo y el catalizador del cátodo se pueden seleccionar de materiales iguales o distintos. Son especialmente preferidos como combinación de ánodos/cátodos Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd, Pd/Pt, Ni/Ni, Fe/Fe y Ni/Pt.

Como material de catalizador de electrodos se pueden usar los compuestos y elementos habituales conocidos por el especialista en la técnica, que pueden catalizar la disociación de hidrógeno molecular en hidrógeno atómico y la

- oxidación de hidrógeno dando protones así como la reducción de oxígeno. 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 estos, se prefieren de acuerdo con la invención Pd y Pt. Los elementos y compuestos citados previamente como material de catalizador de electrodos se pueden presentar también soportados, se prefiere a este respecto carbono como soporte.
- 5 Según una forma de realización preferida de la presente invención se usan preferiblemente electrodos que contienen carbono como material conductor. A este respecto se aplica el carbono y un catalizador de electrodos preferiblemente a un soporte poroso como napa, tejido o papel. El carbono se puede mezclar a este respecto con el catalizador o se aplican previamente el carbono y a continuación el catalizador.
- 10 Según una forma de realización adicional de la invención se aplica el material eléctricamente conductor usado como electrodo y el catalizador de electrodos directamente sobre la membrana.
- La membrana está configurada preferiblemente como placa o como tubo, pudiendo usarse las disposiciones de membrana habituales del estado de la técnica conocidas para la separación de mezclas de gases, por ejemplo, membrana de haz de tubos o membrana de placas encajables.
- 15 La MEA usada de acuerdo con la invención es estanca a gas, lo que significa que prácticamente no presenta porosidad por la que puedan pasar los gases en forma atomizada o molecular desde una parte a la otra parte de la MEA, ni presenta mecanismos con los que los gases puedan ser transportados no selectivamente, por ejemplo, mediante adsorción, solución en la membrana, difusión y desorción a través de la MEA.
- 20 La estanqueidad del ensamblaje de membrana-electrodos (MEA) se puede asegurar con una membrana estanca a gases, con un electrodo estanco a gases y/o un catalizador de electrodos estanco a gases. De este modo se usan como electrodos estancos a gases por ejemplo una lámina metálica fina, por ejemplo una lámina de Pd, Pd-Ag o Pd-Cu.
- 25 La membrana usada de acuerdo con la invención conduce selectivamente protones, lo que significa de forma particular que no es conductora de electrones. De acuerdo con la invención se pueden usar para las membranas todos los materiales conocidos por el especialista en la técnica, pudiendo formarse a partir de ellos membranas conductoras de protones. A estos pertenecen, por ejemplo, los materiales indicados por parte de J. W. Phair y S. P. S. Badwal en *Ionics* (2006) 12, páginas 103 - 115. También se usan de acuerdo con la invención membranas conductoras de protones selectivamente, como se conocen de la técnica de celdas de combustible.
- 30 A modo de ejemplo se pueden usar determinado heteropoliácidos como $H_3SbSB_2O_{14} \cdot 10H_2O$, $H_2Ti_4O_9 \cdot 12H_2O$ y $HSbP_2O_8 \cdot 10 H_2O$; silicatos, fosfatos y fosfonatos de circonio ácidos en estructura laminar como $K_2ZrSi_3O_9$, $K_2ZrSi_3O_9$, $\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2 \cdot nH_2O$, $\gamma\text{-Zr(PO}_4)_2 \cdot (H_2PO_4) \cdot 2H_2O$, $\alpha\text{-}$ y $\gamma\text{-}$ sulfofenilfosfonato o sulforarilfosfonato de Zr; hidratos de óxidos no laminares como ácido antimónico ($Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$), $V_2O_5 \cdot n H_2O$, $ZrO_2 \cdot nH_2O$, $SnO_2 \cdot nH_2O$ y $Ce(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$. Adicionalmente se pueden usar oxoácidos y sales, que contienen por ejemplo grupos sulfato, selenato, fosfato, arsenato, nitrato y similares. Son especialmente adecuados sistemas oxoaniónicos basados en fosfatos o heteropoliácidos complejos como vidrio de polifosfato, polifosfato de aluminio, polifosfato de amonio y composiciones de polifosfato como $NH_4PO_3/(NH_4)_2SIP_4O_{13}$ y NH_4PO_3/TiP_2O_7 . Además se pueden usar materiales oxídicos como millerita parda, fluorita y fosfatos con estructura de apatito, minerales de pirocloro y perovskitas.
- 35 Las perovskitas presentan la fórmula base $AB_{1-x}M_xO_{3-y}$, en donde M es un elemento de tierras raras trivalente, que sirve de dopante, e y designa la envoltura de oxígeno en la rejilla de óxido de perovskita. A puede seleccionarse por ejemplo de Mg, Ca, Sr y Ba. B puede seleccionarse entre otros de Ce, Zr y Ti. Para A, B y M se pueden seleccionar también independientemente unos de otros distintos elementos de los grupos respectivos.
- Adicionalmente se pueden usar vidrios modificados estructuralmente como vidrios calcogenuros, $PbO-SiO_2$, $BaO-SiO_2$ y $CaO-SiO_2$.
- 45 Una clase adicional de materiales que son adecuados para la producción de membranas que conducen protones estancas a gases y de forma selectiva son membranas poliméricas. Polímeros adecuados son polieteretercetonas sulfonadas (S-PEEK), polibenzoimidazoles sulfonados (S-PBI) y polímeros de fluorohidrocarburos sulfonados (NAFION®). Adicionalmente se pueden usar ácidos polisulfónicos perfluorados, polímeros basados en estireno, poli(arilenéteres), poliimididas y polifosfacenos.
- 50 De acuerdo con la invención se usan como materiales para la membrana que conduce protones de forma selectiva preferiblemente los polímeros citados previamente y los compuestos que se basan en fosfatos. Se usan con muy especial preferencia membranas de polibenzoimidazoles, de forma particular MEA, que se basan en polibenzoimidazoles y ácido fosfórico como se comercializan, por ejemplo, con los nombres Celtec-P® de BASF SE.
- 55 Con el uso de membranas poliméricas se humedecen estas normalmente con presencia de aproximadamente 0,5 a 50 % en volumen de agua sobre la parte del retenido. La concentración puede ajustarse mediante adición de agua a la corriente de reactivos E, a la corriente de producto P, a la zona de reacción o en la recuperación de la corriente de

producto P liberada de H₂ y compuestos aromáticos, que contiene ya una determinada cantidad de agua de su paso por el procedimiento. En la parte del permeado se genera agua, por tanto no se dosifica normalmente en esta parte agua.

- 5 Igualmente se prefiere usar membranas cerámicas. Cerámicas que conducen protones adecuadas se describen, por ejemplo, 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.

10 Ejemplos de cerámicas y óxidos que conducen protones son SrCeO₃, BaCeO₃, Yb:SrCeO₃, Nd:BaCeO₃, Gd:BaCeO₃, Sm:BaCeO₃, BaCaNdO₉, Y:BaCeO₃, Y:BaZrCeO₃, Y:BaCeO₃ dopado con Pr, Gd:BaCeO₃, BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95} (BYC), SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-α}, BaCe_{0,9}Nd_{0,10}O_{3-α}, CaZr_{0,96}ln_{0,04}O_{3-α}, (α designa el número de posiciones sin oxígeno por unidad de fórmula del óxido del tipo perovskita); La₃P₃O₉ dopado con Sr, LaPO₄ dopado con Sr, BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} (BCY), BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} (BZY), Ba₃Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73} (BCN18), (La_{1,95}Ca_{0,05})Zr₂O_{7-α}, La₂Ce₂O₇, Eu₂Zr₂O₇, H₂S/(B₂S₃ o Ga₂S₃)/GeS₂, SiS₂, As₂S₃ o CsI; BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O₃, (BCGO); BaCeO₃ dopado con Gd como BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-α} (BCY15) y BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{3-α}, xAl₂O₃ (1-x)SiO₂ (x=0,0-1,0), SnP₂O₇, Sn_{1-x}ln_xP₂O₇ (x = 0,0 - 0,2).

- 15 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, preferiblemente de 20 a 800 °C, con especial preferencia de 20 a 500 °C y con muy especial preferencia de 70 a 250 °C. Con uso de MEA basado en polibencimidazol y ácido fosfórico se realiza la separación preferiblemente de 130 a 200 °C.

20 La separación del hidrógeno en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo a presiones de 0,5 a 10 bar, preferiblemente de 1 a 6 bar, con especial preferencia de 1 a 4 bar. Según una forma de realización preferida de la invención la diferencia de presión entre las partes del retenido y el permeado de la membrana se encuentra por debajo de 1 bar, preferiblemente por debajo de 0,5 bar, con especial preferencia no hay diferencia de presión.

25 La corriente que contiene oxígeno, que se usa en la etapa b), contiene de acuerdo con la invención al menos 15 % en moles, preferiblemente al menos 20 % en moles de oxígeno. En una forma de realización preferida se usa aire como corriente O que contiene oxígeno o aire enriquecido con oxígeno. El aire se usa normalmente sin purificar.

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

30 De acuerdo con la invención se separa en la etapa b) al menos una parte del hidrógeno que se genera en la DHAM. Se separan preferiblemente al menos 30 %, con especial preferencia al menos 50 %, con especial preferencia al menos 70 % y con muy especial preferencia al menos 95 %, de forma particular al menos 98 %.

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

35 Según una forma de realización se separan los hidrocarburos aromáticos que se generan entre la etapa a) y b) de la corriente de producto P. Según una forma de realización adicional de la invención se separan los hidrocarburos aromáticos tras la etapa b) de la corriente de producto P.

40 En una forma de realización especialmente preferida de la invención se recupera la corriente de producto P tras separación de hidrocarburos aromáticos y al menos una parte del hidrógeno al procedimiento, la corriente de producto P se devuelve bien a la corriente de reactivos 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 de hidrógeno posible antes del retorno, ya que el hidrógeno desplaza el equilibrio de reacción en la DHAM a la parte de los reactivos. Preferiblemente la corriente de producto P recuperada contiene de 0 a 2 % en moles, preferiblemente de 0 a 1 % en moles de hidrógeno. Los catalizadores descritos anteriormente basados en zeolitas tratadas dos veces con solución de NH₄ presentan también sin la adición de hidrógeno habitual según el estado de la técnica a la corriente de reactivos una duración de vida útil prolongada y son por tanto especialmente adecuadas para llegar a ser usadas en la recuperación de la corriente de producto P tras separación de una parte lo mayor posible del hidrógeno que se genera como catalizadores para DHAM.

Ejemplo 1:

50 Se usó un ensamblaje de membrana-electrodos con una superficie activa de 5 cm², que presentaba una membrana basada en polibencimidazol cargada con ácido fosfórico. Esta membrana se adquiere con la denominación Celtec P[®] a BASF Fuel Cell GmbH. Para el ánodo así como el cátodo se usaron respectivamente electrodos de difusión de gas, que se adquieren con la denominación ELAT[®] igualmente en BASF Fuel Cell GmbH. Tanto el ánodo como también el cátodo contenían respectivamente 1 mg/cm² de platino. Los experimentos se llevaron a cabo a 160 °C de temperatura de operación y a presión atmosférica. La mezcla de gas se pre-mezcló para el ensayo de separación y contenía 11,40 % en moles de hidrógeno, 88,10 % en moles de metano, 5000 mol ppm de eteno, 100 mol ppm de benceno y 50 mol ppm de etano. En la parte del cátodo se condujo aire y por la parte del ánodo la mezcla de gas

respectivamente con iguales caudales. Con flujos de gas que se mantienen respectivamente constantes distintos se analizó por cromatografía la mezcla de gas obtenida en la parte del permeado y se midió la densidad de corriente. En la tabla 1 se muestran las conversiones de hidrógeno y las densidades de corriente alcanzadas, en donde la conversión de H₂ designa la cantidad de H₂ separada referida al hidrógeno contenido en la corriente de gas del ánodo.

5

Tabla 1

Flujo del ánodo [ml/min]	Densidad de corriente [A/cm ²]	Conversión H ₂ [%]
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 en hidrocarburos aromáticos, que comprende las etapas de:
 - 5 a) reacción de una corriente de reactivos E, que contiene al menos un hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de C, en presencia de un catalizador en condiciones no oxidantes dando una corriente de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos e hidrógeno, y
 - 10 b) separación electroquímica de al menos una parte del hidrógeno que se genera en la reacción de la corriente de producto P mediante un ensamblaje de membrana-electrodos de gas denso, que presenta al menos una membrana que conduce protones selectivamente y presenta en cada lado de la membrana al menos un catalizador de electrodos, oxidándose sobre la parte del retenido de la membrana al menos una parte del hidrógeno en el catalizador del ánodo dando protones y se hacen reaccionar los protones tras atravesar la membrana por la parte del permeado en el catalizador del cátodo con oxígeno dando agua, derivándose el oxígeno de una corriente O que contiene oxígeno, que se pone en contacto con la parte del permeado de la membrana.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se separan los hidrocarburos aromáticos que se generan entre las etapas a) y b) de la corriente de producto P.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los hidrocarburos aromáticos que se generan tras la etapa b) se separan de la corriente de producto P.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la corriente de producto P se recupera en el procedimiento tras separación de al menos una parte del hidrógeno que se genera y de los hidrocarburos aromáticos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se lleva a cabo la etapa b) a temperaturas de 20 a 1200 °C.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la corriente O que contiene oxígeno contiene al menos el 15 % en moles de oxígeno.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se usa aire como corriente O que contiene oxígeno.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se lleva a cabo la etapa b) a presiones de 0,5 a 10 bar.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en la etapa b) prevalece sobre la parte del retenido y la parte del permeado la misma presión.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se usan como membrana que conduce protones selectivamente membranas seleccionadas del grupo de membranas poliméricas y membranas cerámicas.
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque como electrodos se usan electrodos de difusión de gas.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la corriente de reactivos E contiene al menos el 50 % en moles de metano.
- 40 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la corriente de reactivos E se obtiene de gas natural.