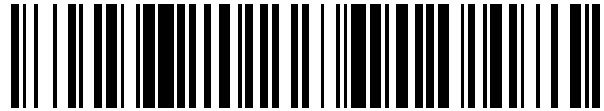


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 411**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10712056 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2417059**

54 Título: **Procedimiento para la conversión de gas natural en compuestos aromáticos con separación electroquímica de hidrógeno**

30 Prioridad:

06.04.2009 EP 09157395

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

13.03.2015

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 2 531 411 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 conversión de gas natural en compuestos aromáticos con separación electroquímica de hidrógeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de C en hidrocarburos aromáticos en presencia de un catalizador en condiciones no oxidativas, en el que se separa electroquímicamente al menos una parte del hidrógeno producido durante la conversión por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a los gases.

10 Los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, xileno y naftaleno representan productos intermedios importantes en la industria química, cuya demanda aumenta como siempre. Por regla general éstos se obtienen mediante reformación catalítica de nafta que por su parte se obtiene del petróleo. Los estudios más recientes muestran que las reservas de petróleo mundiales están muy limitadas en comparación con las reservas de gas natural. Por tanto, la preparación de hidrocarburos aromáticos de reactantes que pueden obtenerse del gas natural es mientras tanto también una alternativa económicamente interesante. Habitualmente metano representa el componente principal de gas natural.

15 La deshidroaromatización no oxidativa (DHAM) representa una posible ruta de reacción para la obtención de compuestos aromáticos a partir de compuestos alifáticos (documento WO 03/084905). La conversión se realiza según esto en condiciones no oxidativas, en particular con exclusión de oxígeno. En la DHAM se realiza una deshidrogenación y ciclación de los compuestos alifáticos para dar los correspondientes compuestos aromáticos con liberación de hidrógeno. A este respecto se producen a partir de 6 mol de metano 1 mol de benceno y 9 mol de hidrógeno.

20 Las consideraciones termodinámicas muestran que la conversión se limita por 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 considerando los componentes metano, benceno, naftaleno e hidrógeno dan como resultado que se reducen los rendimientos de equilibrio para la conversión isotérmica de metano en benceno (y naftaleno) con presión creciente y temperatura decreciente, por ejemplo el rendimiento de equilibrio se encuentra a 100 kPa y 750 °C a aproximadamente el 17 %.

30 Para aprovechar de manera eficaz el metano que no ha reaccionado durante la reacción, es decir para usarlo de nuevo en la DHAM, debía eliminarse una gran parte del H₂ contenido en la descarga de reacción, dado que de lo contrario mediante el H₂ se desplaza el equilibrio de reacción de manera desfavorable hacia metano y por consiguiente cae más bajo el rendimiento de hidrocarburos aromáticos.

35 Un procedimiento para la DHAM de hidrocarburos, en particular de gas natural, con separación del H₂ así como de los hidrocarburos aromáticos del gas de producto y reconducción del gas de producto residual a la zona de reacción o la nueva conversión del gas de producto tras la separación del hidrógeno y sin separación previa de los hidrocarburos aromáticos en otra etapa de reacción se describe en el documento US 7.019.184 B2. Como procedimientos para la separación del H₂ se mencionan membranas selectivas para hidrógeno y adsorción por cambio de presión. El hidrógeno separado puede usarse para la generación de energía, por ejemplo en una cámara de combustión o en una celda de combustible.

40 En la separación de hidrógeno por medio de una membrana permeable al hidrógeno de manera selectiva, el hidrógeno como molécula de H₂ pasa por la membrana. La velocidad de difusión depende de este respecto de la diferencia de presión parcial del hidrógeno entre el lado del material retenido y material permeado de la membrana. Ésta puede verse influida en principio por tres procedimientos distintos: 1) compresión del gas de alimentación, de manera que aumenta la presión parcial, 2) generación de un vacío en el lado del material permeado o 3) uso de un gas de barrido en el lado del material permeado, que reduce la presión parcial del hidrógeno. Estos procedimientos o bien son mecánicamente exigentes (opciones 1) y 2)) o requieren la separación del gas de barrido del hidrógeno. Además deben estar presentes los correspondientes dispositivos para la compresión y la expansión de la mezcla de gases. Por motivos cinéticos queda siempre una cierta proporción del hidrógeno en el material retenido. Por ejemplo, el material permeado de una mezcla de H₂/CH₄ que se obtiene por medio de una membrana de polímero permeable al hidrógeno contiene habitualmente por 10 moléculas de H₂ 1 molécula de CH₄. Con una membrana de Pd que se hace permeable al hidrógeno de manera selectiva a partir de aproximadamente 200 °C y consigue su propiedad de separación óptima a 400 °C a 500 °C, el material permeado contiene habitualmente 1 molécula de CH₄ por 200 moléculas de H₂.

55 En la adsorción por cambio de presión se solicita un adsorbente cíclicamente en una primera fase con el flujo que contiene hidrógeno, recuperándose todos los componentes excepto hidrógeno mediante adsorción. En una segunda fase se desadsorben de nuevo estos componentes mediante presión reducida. Según esto se trata de un procedimiento técnicamente muy costoso, en el que deben usarse los adsorbentes y se produce un flujo residual que contiene hidrógeno, cuya proporción de hidrógeno puede ascender a más del 40 %, véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Membranes: Gas Separation-Applications", D.B. Strooky, Elah Strategies, S. 6, Chesterfield, Missouri, USA, 2005 Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

Además de la adsorción por cambio de presión y el uso de membranas permeables al hidrógeno de manera selectiva, el uso de una denominada "caja fría" (*cold box*) es un procedimiento habitual para la separación de hidrógeno de mezclas de gases.

5 En la separación de hidrógeno por medio de una caja fría se enfría la mezcla de gases con presiones de 3000 kPa a 5000 kPa hasta aproximadamente de -150 °C a -190 °C. La generación de estas temperaturas bajas es cara. Si debe usarse de nuevo la mezcla de gases libre de hidrógeno en una reacción, debe calentarse ésta de nuevo hasta la correspondiente temperatura de reacción, por ejemplo hasta de 600 °C a 1000 °C durante la deshidroaromatización.

10 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 someter a estudio la idoneidad del gas natural como gas portador para el transporte de hidrógeno por la infraestructura ya existente para el transporte de gas natural, debiéndose separar de nuevo el hidrógeno, tras el transporte conjunto con el gas natural, de éste. B. Ibeh y col. usaron para la separación de hidrógeno de mezclas de hidrógeno-metano una celda de combustible con una membrana de intercambio de protones individual y electrocatalizadores de ánodo de Pt o Pt/Ru. A la celda de combustible se alimentaron mezclas de hidrógeno-metano a presión atmosférica y temperaturas entre 20 °C y 70 °C.

15 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la obtención de hidrocarburos aromáticos a partir de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono, que no presente los inconvenientes conocidos por el procedimiento del estado de la técnica. Los hidrocarburos alifáticos usados deben aprovecharse de manera eficaz al igual que los productos secundarios que se producen durante la conversión. El procedimiento debe presentar un balance energético lo más favorable posible y un gasto mecánico lo más bajo posible.

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

25 a) convertir un flujo 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 en un flujo de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos e hidrógeno y

30 b) separar electroquímicamente al menos una parte del hidrógeno producido durante la conversión del flujo de producto P por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a los gases, que presenta al menos una membrana que conduce protones de manera selectiva y en cada lado de la membrana al menos un catalizador de electrodo, en el que en el lado del material retenido de la membrana se oxida al menos una parte del hidrógeno en el catalizador de ánodo para dar protones y los protones se reducen tras atravesar la membrana en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo para dar hidrógeno.

35 La ventaja especial del procedimiento de acuerdo con la invención es la separación electroquímica del hidrógeno formado del flujo de producto P. La fuerza motriz de la separación de hidrógeno electroquímica es la diferencia de potencial entre los dos lados de la membrana. Dado que la separación, como en el caso de las membranas selectivas para hidrógeno usadas habitualmente, depende de la diferencia de presión parcial del hidrógeno entre los dos lados de la membrana, la separación de hidrógeno puede realizarse a presiones y diferencias de presión mucho más bajas, prescindiéndose completamente de manera preferente de una diferencia de presión externamente aplicada e imperando la misma presión en particular en el lado del material permeado y del material retenido. Con ello se reduce claramente la sollicitación mecánica de la membrana, lo que entre cosas eleva su estabilidad a largo plazo así como aumenta la elección de material que se tienen en cuenta para la membrana.

40 Esto ofrece además la posibilidad de realizar la separación del hidrógeno a presiones más bajas que con membranas convencionales y tiene la ventaja de que todo el procedimiento, es decir la DHAM así como el procesamiento del flujo de producto P pueden realizarse a presiones similares. Por tanto puede prescindirse de dispositivos costosos para la compresión y expansión de los flujos de gas.

45 La separación electroquímica puede realizarse en comparación con la separación del hidrógeno por medio de la caja fría a altas temperaturas. Las temperaturas para la separación electroquímica del hidrógeno se encuentran habitualmente a temperatura ambiente o superior. Los hidrocarburos aromáticos que se producen durante la conversión se lavan habitualmente tras el enfriamiento del flujo de producto hasta temperaturas por debajo del punto de ebullición del benceno y se separan por medio de un separador de gases y líquidos. Dado que la separación de hidrógeno electroquímica puede realizarse también por encima de las temperaturas necesarias según esto, el flujo de producto P no debe enfriarse más fuertemente que 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. En la reconducción del flujo de gas de producto P que contiene compuestos alifáticos C₁-C₄ que no han reaccionado a la zona de reacción tras la separación del hidrógeno y de los hidrocarburos aromáticos, debe calentarse el flujo de producto reconducido P de manera claramente menos fuerte que en la separación del hidrógeno por medio de la caja fría. Esto ahorra energía.

Las membranas de Pd son menos adecuadas para la separación del hidrógeno en el presente procedimiento, dado que éstas comienzan a volverse permeables al hidrógeno sólo a partir de aproximadamente 200 °C, de modo que a estas temperaturas se consiguen velocidades de flujo únicamente muy bajas a través de las membranas. Con la temperatura de funcionamiento óptima de aproximadamente 400 °C a 500 °C pueden tener lugar en las membranas de Pd reacciones secundarias sin embargo indeseadas de los compuestos alifáticos contenidos en el flujo de producto P que va a separarse, que conducen a una coquización relativamente rápida de las membranas de Pd y a una necesidad de regeneración correspondientemente alta.

La separación electroquímica del hidrógeno es claramente más eficaz en comparación con la separación por medio de membranas selectivas para hidrógeno convencionales, con igual capacidad de separación puede reducirse por tanto la superficie de membrana necesaria o con superficie de membrana que permanece igual puede separarse claramente más hidrógeno, de modo que el contenido en hidrógeno que queda en el flujo de producto reconducido P es claramente más bajo. En total, el procedimiento de acuerdo con la invención está unido por tanto con bajo gasto mecánico.

A continuación se describe la invención en detalle.

La conversión del flujo de reactante E en un flujo de producto P se realiza en presencia de un catalizador en condiciones no oxidativas.

No oxidativa de acuerdo con la presente invención significa con respecto a la DHAM que la concentración de agentes oxidantes, tales como oxígeno u óxidos de nitrógeno, en el flujo de reactante E se encuentra por debajo del 5 % en peso, preferentemente por debajo del 1 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 0,1 % en peso. De manera muy especialmente preferente, el flujo de reactante E está libre de oxígeno. Igualmente se prefiere especialmente una concentración de agentes oxidantes en el flujo de reactante E que sea igual de alta o más baja que la concentración de agentes oxidantes en la fuente de la que proceden los compuestos aromáticos C₁-C₄.

De acuerdo con la invención, el flujo 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, el flujo de reactante E contiene al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en moles, de manera extraordinariamente preferente al menos el 80 % en moles, en particular al menos el 90 % en moles de compuestos alifáticos C₁-C₄.

Entre los compuestos alifáticos se usan de manera especialmente preferente los alcanos saturados, conteniendo entonces el flujo de reactante E preferentemente al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en moles, de manera 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, el flujo de reactante E contiene preferentemente al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en moles, de manera extraordinariamente preferente al menos el 80 % en moles, en particular al menos el 90 % en moles de metano.

Preferentemente, como fuente de los compuestos alifáticos C₁-C₄ se usa gas natural. La composición típica de gas natural aparece de la siguiente forma: 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 ácido sulfhídrico, hasta el 15 % en moles de nitrógeno y hasta el 5 % en moles de helio. El gas natural puede purificarse y enriquecerse antes de su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención según procedimientos conocidos por el experto. A la purificación pertenece por ejemplo la separación de ácido sulfhídrico o dióxido de carbono existente eventualmente en el gas natural y otros compuestos indeseados en el siguiente procedimiento.

Los compuestos alifáticos C₁-C₄ contenidos en el flujo de reactante E pueden proceder también de otras fuentes, por ejemplo pueden producirse durante el refinado de petróleo. Los compuestos alifáticos C₁-C₄ pueden haberse preparado también de manera regenerativa (por ejemplo biogás) o de manera sintética (por ejemplo síntesis de Fischer-Tropsch).

En caso de que se use biogás como fuente de compuestos alifáticos C₁-C₄, el flujo de reactante E puede contener adicionalmente aún amoníaco, trazas de alcoholes de bajo peso molecular y otros aditivos típicos de biogás.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse como flujo de reactante E GLP (gas licuado de petróleo). De acuerdo con otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse como flujo de reactante E GNL (gas natural licuado).

Al flujo de reactante E puede añadirse 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 se realiza la conversión del flujo de reactante E en condiciones no oxidativas en presencia de un catalizador en un flujo de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos. En el caso de esta conversión se trata de una deshidroaromatización, es decir los compuestos alifáticos C₁-C₄ contenidos en el flujo de reactante E reaccionan con deshidrogenación y ciclación para dar los correspondientes compuestos aromáticos, liberándose hidrógeno. De acuerdo con la invención se realiza la DHAM en presencia de catalizadores adecuados. Generalmente pueden usarse 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 metalosilicato como soporte. Preferentemente se usan como soporte silicatos de aluminio. De manera muy especialmente preferente se usan como soporte de acuerdo con la invención zeolitas. En el caso de zeolitas se trata de silicatos de aluminio que se producen durante su preparación habitualmente en forma de sodio. En la forma de Na, la carga negativa restante existente debido al intercambio de átomos de Si 4-valentes por átomos de Al 3-valentes en la red cristalina se compensa por iones Na. En lugar de solo sodio, la zeolita puede contener para la compensación de la carga también otros iones alcalinos y/o alcalinotérreos. De acuerdo con la invención preferentemente, la al menos una zeolita contenida en los catalizadores presenta una estructura que se selecciona de los tipos de estructura pentasil y MWW y de manera especialmente preferente se selecciona de los tipos de estructura MFI, MEL, estructuras mixtas de MFI y MEL y MWW. De manera muy especialmente preferente se usa una zeolita del tipo ZSM-5 o MCM-22. Las denominaciones de los tipos de estructura de las zeolitas corresponden a las indicaciones en W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolithe Structure Types", Elsevier, 3ª edición, Amsterdam 2001. El experto conoce la síntesis de las zeolitas y ésta puede realizarse por ejemplo partiendo de aluminato alcalino, silicato alcalino y SiO₂ amorfo en condiciones hidrotérmicas. Según esto, a través de moléculas orgánicas patrón, a través de la temperatura y otros parámetros experimentales puede controlarse el tipo de los sistemas de canal formados en las zeolitas.

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

Preferentemente se usan las zeolitas usadas preferentemente como soporte en la forma H o la forma de amonio, en las que pueden obtenerse comercialmente también las zeolitas.

En la transformación de la forma de Na en la forma de H se intercambian los iones alcalinos y/o alcalinotérreos contenidos en la zeolita por protones. Un procedimiento habitual y preferente de acuerdo con la presente invención para la transformación de los catalizadores en la forma de H es un procedimiento de dos etapas, en el que los iones alcalinos y/o alcalinotérreos se intercambian en primer lugar por iones amonio. Durante el calentamiento de la zeolita hasta aproximadamente de 400 °C a 500 °C se degrada el ion amonio en amoniaco volátil y en el protón que permanece en la zeolita.

Para ello 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 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 y hidrogenosulfato de amonio. Preferentemente se usa como componente que contiene NH₄ nitrato de amonio.

El tratamiento de la zeolita con la mezcla que contiene NH₄ se realiza según los procedimientos conocidos, adecuados para el intercambio de amonio de zeolitas. A esto pertenece por ejemplo la impregnación, inmersión o pulverización de la zeolita con una solución de sal de amonio, usándose la solución en general en exceso. Como disolvente se usan preferentemente agua y/o alcoholes. La mezcla contiene habitualmente del 1 % al 20 % en peso del componente NH₄ usado. El tratamiento con la mezcla que contiene NH₄ se realiza habitualmente durante un espacio de tiempo de varias horas y a temperaturas elevadas. Tras la acción de la mezcla que contiene NH₄ sobre la zeolita puede eliminarse el exceso de mezcla y puede lavarse la zeolita. A continuación se seca la zeolita a de 40 °C a 150 °C durante varias horas, habitualmente de 4 a 20 horas. A esto le sigue la calcinación de la zeolita a temperaturas de 300 °C a 700 °C, preferentemente de 350 °C a 650 °C y de manera especialmente preferente de 500 °C a 600 °C. La duración de la calcinación asciende habitualmente a de 2 a 24 horas, preferentemente de 3 a 10 horas, de manera especialmente preferente de 4 a 6 horas.

En una forma de realización preferente de la presente invención se usan como soporte zeolitas que se trataron de nuevo con una mezcla que contiene NH₄ y se secaron a continuación. El nuevo tratamiento de las zeolitas con la mezcla que contiene NH₄ se realiza de acuerdo con la descripción citada anteriormente.

Las zeolitas que pueden obtenerse comercialmente en la forma de H han pasado habitualmente ya un primer intercambio de amonio mediante tratamiento con una mezcla que contiene NH₄ con secado y calcinación posterior. Por lo tanto pueden usarse de acuerdo con la invención zeolitas adquiridas comercialmente, que se encuentran en la forma de H como soporte a), sin embargo preferentemente se someten éstas a un nuevo tratamiento con una mezcla que contiene NH₄ y eventualmente se calcinan.

Habitualmente, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal. Habitualmente se selecciona el metal 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 secundarios 5 a 11. De manera especialmente 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 manera muy especialmente preferente, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal seleccionado del grupo Mo, W y Re.

De acuerdo con la invención de manera igualmente preferente, el catalizador de DHAM contiene al menos un metal como componente activo y al menos otro metal como impurificación. El componente activo se selecciona de acuerdo con la invención de Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt. La impurificación 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 como impurificación. Estos se seleccionan respectivamente de los metales indicados para el componente activo y la impurificación. Preferentemente, el catalizador contiene un metal como componente activo y uno o dos metales como impurificación.

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

De manera química húmeda se aplican los metales en forma de soluciones acuosas, orgánicas u orgánica-acuosas de sus sales o complejos mediante impregnación del soporte con la correspondiente solución. Como disolvente puede servir también CO₂ supercrítico. La impregnación puede realizarse según el procedimiento de humedad incipiente, en el que el volumen poroso del soporte se rellena mediante volumen aproximadamente igual de solución de impregnación y se seca el soporte (eventualmente tras una curación). También puede trabajarse con un exceso de solución, siendo el volumen de esta solución mayor que el volumen poroso del soporte. Según esto se mezcla el soporte con la solución de impregnación y se agita durante suficiente tiempo. Además es posible pulverizar el soporte con una solución del correspondiente compuesto metálico. Son posibles también otros procedimientos de preparación conocidos por el experto tales como precipitación de los compuestos metálicos sobre el soporte, aplicación por pulverización de una solución que contiene compuesto metálico, impregnación en sol etc. Tras la aplicación del al menos un metal sobre el soporte se seca el catalizador a aproximadamente de 80 °C a 130 °C durante habitualmente de 4 a 20 horas a vacío o en aire.

De acuerdo con la invención puede aplicarse el al menos un metal también de manera química seca, por ejemplo depositándose los carbonilos metálicos gaseosos a temperaturas más altas tales como Mo(CO)₆, W(CO)₆ y Re₂(CO)₁₀ a partir de la fase gaseosa sobre el soporte. La deposición del compuesto de carbonilo metálico se realiza a continuación de la calcinación del soporte. Puede mezclarse con el soporte también en forma de un polvo fino, por ejemplo como carburo.

De acuerdo con la invención, el catalizador contiene del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 10 % en peso, respectivamente con respecto al peso total del catalizador del al menos un metal. El catalizador puede contener únicamente un metal, éste puede contener también una mezcla de dos, tres o más metales. Los metales pueden aplicarse de manera química húmeda conjuntamente en una solución o en distintas soluciones sucesivamente con etapas de secado entre las aplicaciones individuales. Los metales pueden aplicarse también de manera mixta, es decir una parte de manera química húmeda y otra parte de manera química seca. Entre las aplicaciones de los compuestos metálicos puede calcinarse según necesidad de manera correspondiente a la descripción citada anteriormente.

De acuerdo con la invención, el catalizador puede contener al menos un metal del grupo del componente activo en unión con al menos un metal seleccionado del grupo de la impurificación. En este caso, la concentración del componente activo se encuentra a del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,5 % al 10 % en peso, respectivamente con respecto al peso total del catalizador. La impurificación 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 manera muy especialmente preferente al menos el 0,5 % en peso, con respecto al peso total del catalizador.

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 silicio. Se prefieren especialmente a este respecto aglutinantes que contienen Si; en particular son adecuados tetraalcoxisilanos, polisiloxanos y soles de SiO₂ coloidales.

De acuerdo con la invención, tras la adición del aglutinante se realiza una etapa de conformación, en la que la masa de catalizador se procesa de acuerdo con los procedimientos conocidos por el experto para dar cuerpos moldeados. Como procedimientos de conformación pueden mencionarse a este respecto por ejemplo pulverización de una suspensión que contiene el soporte a) o la masa de catalizador, secado por pulverización, preparación de comprimidos, compresión en el estado húmedo o seco y extrusión. También pueden combinarse dos o más de estos

procedimientos. Para la conformación pueden usarse 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 mezclado, amasado y flujo. Preferentemente son éstos en el contexto de la presente invención polímeros orgánicos, en particular hidrófilos tales como por ejemplo
 5 celulosa, derivados de celulosa tales como metilcelulosa, almidón tal como almidón de patata, cola para empapelar, acrilatos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidona, poliisobutileno, politetrahydrofurano, poliglicoléter, compuestos de ácidos grasos, emulsiones de cera, agua o mezclas de dos o más de estos compuestos. Como formadores de poros pueden mencionarse en el contexto de la presente invención por
 10 ejemplo compuestos que pueden dispersarse, suspenderse o emulsionarse en agua o mezclas de disolventes acuosos tales como poli(óxidos de alquileno), poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, hidratos de carbono, celulosa, derivados de celulosa tales como por ejemplo metilcelulosa, fibras naturales de azúcar, pulpa, grafito o mezclas de dos o más de estos compuestos. Los formadores de poro y/o
 15 agentes de empastado se separan del cuerpo moldeado obtenido tras la conformación preferentemente mediante al menos una etapa de secado y/o de calcinación adecuada. Las condiciones necesarias para ello pueden seleccionarse de manera análoga a los parámetros descritos anteriormente para la calcinación y el experto las conoce.

En particular para su uso como catalizadores de lecho fluidizado se preparan los cuerpos moldeados de catalizador por medio de secado por pulverización.

La geometría de los catalizadores que pueden obtenerse de acuerdo con la invención puede ser por ejemplo
 20 esférica (hueca o maciza), cilíndrica (hueca o maciza), en forma de anillo, anticlinal, de estrella, de panal de abeja o de comprimido. Además se tienen en cuenta materiales extruidos por ejemplo en forma de cordón, trilobulada, tetralobulada, de estrella o de cilindro hueco. Además puede extruirse la masa de catalizador que va a conformarse, calcinarse y el material extruido así obtenido puede romperse y procesarse para obtener fragmentos o polvo. Los fragmentos pueden separarse en distintas fracciones de tamizado.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se usa el catalizador como cuerpo moldeado o fragmentos.

De acuerdo con otra forma de realización preferente se usa el catalizador como polvo. El polvo de catalizador puede contener a este respecto aglutinante, sin embargo puede encontrarse también libre de aglutinantes.

30 Cuando el catalizador de acuerdo con la invención contiene un aglutinante, éste se encuentra en una concentración del 5 % al 80% en peso, con respecto al peso total del catalizador, preferentemente del 10 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % al 30 % en peso.

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

Esta activación puede realizarse con un alcano C₁-C₄, tal como por ejemplo etano, propano, butano o una mezcla de
 35 los mismos, preferentemente butano. La activación se realiza a una temperatura de 250 °C a 850 °C, preferentemente a de 350 °C a 650 °C, y una presión de 50 kPa a 500 kPa, preferentemente a de 50 kPa a 200 kPa. Habitualmente, la GHSV (*gas hourly space velocity*, velocidad espacial horaria del gas) durante la activación se encuentra a de 100 h⁻¹ a 4000 h⁻¹, preferentemente a de 500 h⁻¹ a 2000 h⁻¹.

40 Sin embargo es posible también realizar una activación, conteniendo el flujo de reactante E en sí ya el alcano C₁-C₄ o una mezcla del mismo o añadiéndose el alcano C₁-C₄ o una mezcla del mismo al flujo de reactante E. La activación se realiza a una temperatura de 250 °C a 650 °C, preferentemente a de 350 °C a 550 °C, y una presión de 50 kPa a 500 kPa, preferentemente a 50 kPa a 200 kPa.

En otra forma de configuración también es posible añadir de manera adicional al alcano C₁-C₄ aún hidrógeno.

45 De acuerdo con una forma de realización preferente de la presente invención se activa el catalizador con un flujo de gas que contiene H₂, que puede contener adicionalmente gases inertes tales como N₂, He, Ne y Ar.

De acuerdo con la invención se realiza la deshidroaromatización de compuestos alifáticos C₁-C₄ en presencia de un catalizador a temperaturas de 400 °C a 1000 °C, preferentemente de 500 °C a 900 °C, de manera especialmente preferente de 600 °C a 800 °C, en particular de 700 °C a 800 °C, a una presión de 50 kPa a 10000 kPa, preferentemente a de 100 kPa a 3000 kPa, de manera especialmente preferente a de 100 kPa a 1000 kPa, en particular de 100 kPa a 500 kPa. De acuerdo con la presente invención se realiza la conversión a una GHSV (*gas hourly space velocity*, velocidad espacial horaria del gas) de 100 h⁻¹ a 10 000 h⁻¹, preferentemente de 200 h⁻¹ a 3000 h⁻¹.

55 La deshidroaromatización de compuestos alifáticos C₁-C₄ de acuerdo con la etapa a) puede realizarse básicamente en todos los tipos de reactores conocidos por el estado de la técnica. Las formas de reactor adecuadas son por ejemplo reactor de lecho sólido, de flujo radial, tubular o de haz tubular. En éstos se encuentra el catalizador como lecho sólido en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción. Igualmente pueden usarse los catalizadores

como lecho fluidizado, lecho migratorio o lecho fluido en los correspondientes tipos de reactor adecuados para ello y el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse con los catalizadores existentes de esta manera.

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 de manera inerte en las condiciones de reacción que imperan en las zonas de reacción, es decir que no reaccione. Como material inerte es adecuado especialmente el soporte no impurificado, usado para el catalizador, sin embargo también zeolitas inertes, óxido de aluminio, dióxido de silicio etc. El tamaño de partícula del material inerte se encuentra en el intervalo del tamaño de las partículas de catalizador.

10 Preferentemente de acuerdo con la presente invención, el catalizador no diluido o mezclado con el material inerte se encuentra como lecho sólido, migratorio o fluidizado. De manera especialmente preferente, el catalizador o la mezcla de catalizador y material inerte se encuentra como lecho fluidizado.

15 El catalizador usado en la DHAM se regenera regularmente de acuerdo con una forma de realización de la invención. La regeneración puede realizarse de acuerdo con los procedimientos habituales conocidos por el experto. De acuerdo con la invención preferentemente se realiza la regeneración en condiciones reductoras por medio de un flujo de gas que contiene hidrógeno.

La regeneración se realiza a temperaturas de 600 °C a 1000 °C y de manera especialmente preferente de 700 °C a 900 °C y presiones de 100 kPa a 3000 kPa, preferentemente de 100 kPa a 1500 kPa y de manera especialmente preferente de 1 kPa a 1000 kPa.

20 Los compuestos alifáticos C₁-C₄ se convierten de acuerdo con la invención con liberación de H₂ en compuestos aromáticos. El flujo de producto P contiene por tanto al menos un hidrocarburo aromático seleccionado del grupo benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, xileno y naftaleno. De manera especialmente preferente, éste contiene benceno y tolueno. Adicionalmente, el flujo de producto contiene compuestos alifáticos C₁-C₄ que no han reaccionado, hidrógeno producido y los gases inertes contenidos en el flujo de reactante E tales como N₂, He, Ne, Ar, sustancias añadidas al flujo de reactante E tales como H₂ así como impurezas ya existentes en el flujo de reactante E.

25 En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se separa al menos una parte del hidrógeno contenido en el flujo de producto P electroquímicamente por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a los gases, en el que se transporta el hidrógeno que va a separarse en forma de protones a través de la membrana. Para el transporte de los protones a través de la membrana deba usarse energía eléctrica que se alimenta mediante aplicación de una tensión continua en los dos lados de la membrana por medio de electrodos. Los electrodos con la membrana dispuesta entremedias se denominan conjunto de membrana-electrodos (MEA). El flujo de producto P se conduce a lo largo de un lado de la membrana. Este lado se denomina a continuación lado del material retenido. En el otro lado de la membrana, a continuación designado como lado del material permeado, se descarga el hidrógeno separado. De acuerdo con la invención, el MEA presenta al menos una membrana que conduce protones de manera selectiva. La membrana presenta en cada lado al menos un catalizador de electrodo, designándose en el contexto de esta descripción el catalizador de electrodo que se encuentra en el lado del material retenido como catalizador de ánodo, el catalizador de electrodo que se encuentra en el lado del material permeado como catalizador de cátodo. En el lado del material retenido se oxida el hidrógeno en el catalizador de ánodo para dar protones, éstos atraviesan la membrana y se reducen en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo para dar hidrógeno.

40 Para garantizar un buen contacto de la membrana con el hidrógeno que se encuentra en el lado del material retenido y un buen transporte del hidrógeno separado en el lado del material permeado, están en contacto las capas de electrodo habitualmente con capas distribuidoras de gases. Éstas son por ejemplo placas con una estructura de superficie a modo de rejilla de un sistema de canales finos o capas de material poroso tal como material no tejido, tejido o papel. El conjunto de la capa distribuidora de gases y la capa de electrodo se designa en general como electrodo de difusión de gas (EDG). Por medio de la capa distribuidora de gases se conduce el hidrógeno que va a separarse en el lado del material retenido próximo a la membrana y al catalizador de ánodo y en el lado del material permeado se facilita el transporte del hidrógeno formado.

45 Dependiendo de la forma de realización de la invención, el ánodo puede servir simultáneamente también como catalizador de ánodo y el cátodo simultáneamente también como catalizador de cátodo. Sin embargo pueden usarse también respectivamente distintos materiales para el ánodo y el catalizador de ánodo o el cátodo y el catalizador de cátodo.

50 Para la fabricación de los electrodos pueden usarse los materiales habituales, conocidos por el experto, 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 eléctricamente conductoras de carbono tales como hollín, grafito y nanotubos así como aleaciones y mezclas de los elementos mencionados anteriormente.

55 El ánodo y el cátodo pueden estar fabricados del mismo material o de materiales distintos. El catalizador de ánodo y el catalizador de cátodo pueden seleccionarse de los mismos materiales o de materiales distintos. Se prefieren especialmente como combinación de ánodo/cátodo Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd, Pd/Pt, Ni/Ni, Fe/Fe y Ni/Pt.

Como material de catalizador de electrodo pueden usarse 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 materiales de catalizador de electrodo pueden encontrarse también con soporte, usándose preferentemente a este respecto carbono como soporte.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la presente invención se usan electrodos que contienen preferentemente carbono como material conductor. A este respecto se aplica el carbono y un catalizador de electrodo preferentemente sobre un soporte poroso tal como material no tejido, tejido o papel. El carbono puede mezclarse a este respecto con el catalizador o puede 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 usado como electrodo y el catalizador de electrodo directamente sobre la membrana.

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 membrana de haz tubular o de placas.

El MEA usado de acuerdo con la invención es hermético a los gases, es decir prácticamente no presenta porosidad, a través de la que pueden acceder los gases en forma atómica o molecular desde un lado al otro lado del MEA, aún presenta mecanismos mediante los cuales pueden transportarse gases de manera no selectiva por ejemplo mediante adsorción, disolución en la membrana, difusión y desorción a través del MEA.

La hermeticidad del conjunto de membrana-electrodos (MEA) puede garantizarse mediante una membrana hermética a los gases, mediante un electrodo hermético a los gases y/o un catalizador de electrodo hermético a los gases. Así puede usarse como electrodo hermético a los gases por ejemplo una lámina metálica delgada, por ejemplo una lámina de Pd, Pd-Ag o Pd-Cu.

La membrana usada de acuerdo con la invención conduce de manera selectiva protones, es decir en particular, que ésta no es conductora de electrones. De acuerdo con la invención pueden usarse para las membranas todos los materiales conocidos por el experto, a partir de los cuales puedan conformarse membranas que conducen protones. A esto pertenecen por ejemplo los materiales mencionados por J. W. Phair y S. P. S. Badwal en Ionics (2006) 12, páginas 103 - 115. También pueden usarse de acuerdo con la invención membranas que conducen protones de manera selectiva, tal como se conocen por la técnica de celdas de combustible.

Por ejemplo pueden usarse 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 $K_2ZrSi_3O_9$, $K_2ZrSi_3O_9$, $\alpha\text{-Zr(HPI)}_2 \cdot nH_2O$, $\gamma\text{-Zr(PO}_4\text{)-(H}_2\text{PO}_4\text{)}_2 \cdot 2H_2O$, $\alpha\text{-}$ y $\gamma\text{-Zr-sulfofenilfosfonato}$ o $\text{sulfoarilfosfonato}$; oxihidratos no estratificados tales como ácido antimónico ($Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$), $V_2O_5 \cdot nH_2O$, $ZrO_2 \cdot nH_2O$, $SnO_2 \cdot nH_2O$ y $Ce(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$. Además pueden usarse oxoácidos y sales que contienen por ejemplo grupos sulfato, selenato, fosfato, arsenato, nitrato etc. Son especialmente adecuados los sistemas de oxoaniones a base de fosfatos o heteropoliácidos complejos tales como vidrio de polifosfato, polifosfato de aluminio, polifosfato de amonio y composiciones de polifosfato tales como $NH_4PO_3/(NH_4)_2SiP_4O_{13}$ y NH_4PO_3/TiP_2O_7 . Además pueden usarse materiales oxídicos tales como brownmilleritas, fluoritas y fosfatos con estructura de apatita, minerales de pirocloro y perovskitas.

Las perovskitas presentan la fórmula básica $AB_{1-x}M_xO_{3-y}$, siendo M un elemento de tierras raras trivalente, que sirve para la impurificación, e y designa la carencia de oxígeno en la red 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 pueden seleccionarse también independientemente entre sí elementos distintos de los respectivos grupos.

Además pueden usarse vidrios modificados estructuralmente tales como vidrios de calcogenuros, $PbO-SiO_2$, $BaOSiO_2$ y $CaO-SiO_2$.

Otra clase de materiales que son adecuados para la fabricación de membranas que conducen protones de manera selectiva son membranas de polímero. Los polímeros adecuados son poliéterétercetonas sulfonadas (S-PEEK), polibenzoimidazoles sulfonados (S-PBI) y polímeros de fluorohidrocarburo sulfonados (NAFION®). Además pueden usarse poli(ácidos sulfónicos) perfluorados, polímeros a base de estireno, poli(ariléneteres), poliimididas y polifosfazenos.

De acuerdo con la invención se usan como materiales para la membrana que conduce protones de manera selectiva preferentemente los polímeros mencionados anteriormente y los compuestos a base de fosfatos. De manera muy especialmente preferente se usan membranas de polibenzamidazoles, en particular MEA que se basan en polibenzimidazol y ácido fosfórico, tal como se comercializan por ejemplo con el nombre Celtec-P® de BASF SE.

En caso de uso de membranas de polímero se humedecen éstas habitualmente mediante la presencia de aproximadamente el 0,5 % al 50 % en volumen de agua en al menos un lado, mejor sin embargo en los dos lados de la membrana. En el lado del material retenido puede ajustarse la concentración mediante adición de agua al flujo de reactante E, al flujo de producto P, a la zona de reacción o en la reconducción del flujo de producto P libre de H₂ y compuestos aromáticos, que contiene ya una cierta cantidad de agua de su paso ya realizado por el procedimiento. También en el lado del material permeado se cuida la concentración de agua necesaria habitualmente mediante dosificación de agua.

Igualmente se usan preferentemente membranas cerámicas.

Las 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.

Los ejemplos de cerámicas que conducen protones son SrCeO₃, BaCeO₃, Yb:BaCeO₃, Nd:BaCeO₃, Gd:BaCeO₃, Sm:BaCeO₃, BaCaNdO₉, Y:BaCeO₃, Y:BaZrCeO₃, Y:BaCeO₃ impurificado 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}In_{0,04}O_{3-α}, (α designa el número de posiciones carentes de oxígeno por unidad de fórmula del óxido del tipo perovskita); La₃P₃O₉ impurificado con Sr, LaPO₄ impurificado con Sr, BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} (BCY), BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} (BZY), Ba₃Ca_{1,8}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}O_{3-α} (BCGO); BaCeO₃ impurificado con Gd tal 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}In_xP₂O₇ (x = 0,0 - 0,2).

La separación del hidrógeno en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse a temperaturas de 20 °C a 1200 °C, preferentemente de 20 °C a 800 °C, de manera especialmente preferente de 20 °C a 500 °C y de manera muy especialmente preferente a de 70 °C a 250 °C. En caso de uso de MEA a base de polibencimidazol y ácido fosfórico se realiza la separación preferentemente a de 130 °C a 200 °C.

La separación del hidrógeno en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente a presiones de 50 kPa a 1000 kPa, preferentemente de 100 kPa a 600 kPa, de manera especialmente preferente de 100 kPa a 400 kPa. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la diferencia de presión entre el lado del material retenido y el lado del material permeado de la membrana se encuentra por debajo de 100 kPa, preferentemente por debajo de 50 kPa, de manera especialmente preferente no existe diferencia de presión.

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

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

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

El hidrógeno obtenido en el lado del material permeado contiene habitualmente como máximo el 5 % en moles, preferentemente como máximo el 2 % en moles y de manera especialmente preferente como máximo el 1 % en moles de compuestos alifáticos con 1 a 4 átomos de C. Además puede contener el hidrógeno, dependiendo de la membrana que conduce protones de manera selectiva usada, hasta el 50 % en volumen, preferentemente hasta el 20 % en volumen, de manera especialmente preferente hasta el 5 % en volumen de agua. La presencia de agua es necesaria en algunos tipos de membrana, por ejemplo en determinadas membranas de polímero para la humectación de la membrana.

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

De acuerdo con una forma de realización se separan los hidrocarburos aromáticos producidos entre la etapa a) y b) del flujo de producto P. De acuerdo con otra forma de realización de la invención se separan los hidrocarburos aromáticos producidos tras la etapa b) del flujo de producto.

En una forma de realización especialmente preferente de la invención se reconduce el flujo de producto P tras la separación de los hidrocarburos aromáticos y al menos de una parte del hidrógeno al procedimiento, el flujo de producto P se reconduce o bien al flujo 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 a ser posible mucho hidrógeno antes de la reconducción, dado que el hidrógeno desplaza el equilibrio de reacción en la DHAM hacia el lado de los reactantes. El flujo de producto P reconducido contiene preferentemente del 0 % al 2 % en moles, preferentemente del 0 % al 1

% en moles de hidrógeno. Los catalizadores descritos anteriormente a base de zeolitas tratadas dos veces con solución de NH₃ tienen, también sin la adición habitual en el estado de la técnica de hidrógeno al flujo de reactante, una larga vida útil y son especialmente muy adecuadas por tanto para usarse como catalizadores de DHAM en la reconducción del flujo de producto P tras la separación de una parte lo más grande posible del hidrógeno producido.

- 5 El hidrógeno separado puede secarse aún antes del uso posterior, realizándose esto en particular cuando se usan en la etapa b) membranas de polímero que deben humedecerse.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

- 10 Se usó un conjunto de membrana-electrodos con una superficie activa de 5 cm², que presentaba una membrana a base de polibencimidazol relleno con ácido fosfórico. Esta membrana puede obtenerse con la denominación Celtec P[®] de BASF Fuel Cell GmbH. Para el ánodo así como el cátodo se usaron respectivamente electrodos de difusión de gas que pueden obtenerse con la denominación ELAT[®] igualmente de BASF Fuel Cell GmbH. Tanto el ánodo como el cátodo contenían respectivamente 1 mg/cm² de platino. Los experimentos se realizaron a temperatura de funcionamiento de 160 °C y a presión atmosférica. La mezcla de gases se mezcló previamente para los ensayos de separación y contenía el 11,40 % en moles de hidrógeno, el 88,10 % en moles de metano, 5000 mol ppm de eteno, 100 mol ppm de benceno y 50 mol ppm de etano. Con distintos flujos de gas, respectivamente mantenidos de manera constante en el lado de ánodo se varió la tensión. La mezcla de gases obtenida en el lado del material permeado se analizó mediante cromatografía de gases y se midieron las densidades de flujo. En las tablas 1 y 2 se muestran los rendimientos de hidrógeno y las densidades de flujo conseguidos, designando el rendimiento de H₂ la cantidad de H₂ separada en % con respecto al hidrógeno contenido en el flujo de gas de ánodo.
- 15
- 20

Tabla 1:

Flujo [ml/min]	Rendimiento de H ₂ [%]		
	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

Tabla 2:

Flujo [ml/min]	Densidad de flujo [A/cm ²]		
	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

25 **Ejemplo 2**

Los parámetros de ensayo y los dispositivos de ensayo son los mismos que en el ejemplo 1, con la diferencia de que el cátodo en lugar de Pt contiene 1 mg/cm² de Pd. Los resultados están representados en las tablas 3 y 4.

ES 2 531 411 T3

Tabla 3:

Flujo [ml/min]	Rendimiento de H ₂ [%]		
	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:

Flujo [ml/min]	Densidad de flujo [A/cm ²]		
	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

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la conversión de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de C en hidrocarburos aromáticos, que comprende las etapas:
- 5 a) convertir un flujo 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, en un flujo de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos e hidrógeno y
- 10 b) separar electroquímicamente al menos una parte del hidrógeno producido durante la conversión del flujo de producto P por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a los gases, que presenta al menos una membrana que conduce protones de manera selectiva y en cada lado de la membrana al menos un catalizador de electrodo, en el que en el lado del material retenido de la membrana se oxida al menos una parte del hidrógeno en el catalizador de ánodo para dar protones y los protones se reducen tras atravesar la membrana en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo para dar hidrógeno.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los hidrocarburos aromáticos producidos se separan entre las etapas a) y b) del flujo de producto P.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los hidrocarburos aromáticos producidos se separan tras la etapa b).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el flujo de producto P tras la separación al menos de una parte del hidrógeno producido y de los hidrocarburos aromáticos se reconduce al procedimiento.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la etapa b) se realiza a temperaturas de 20 a 1200 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la etapa b) se realiza a presiones de 50 a 1000 kPa.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la etapa b) se realiza a tensiones de 0,05 a 2000 mV frente a un electrodo de referencia de hidrógeno.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como membrana que conduce protones de manera selectiva se usan membranas seleccionadas del grupo de membranas cerámicas y membranas de polímero.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como electrodos se usan electrodos de difusión de gas.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el flujo de reactante E contiene al menos el 50 % en moles de metano.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el flujo de reactante E procede de gas natural.