

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 702**

51 Int. Cl.:

C25B 3/00 (2006.01)

C07C 209/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2010 E 10731732 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2451770**

54 Título: **Procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos para dar aminohidrocarburos con separación electroquímica de hidrógeno y conversión electroquímica del hidrógeno en agua**

30 Prioridad:

10.07.2009 EP 09165224

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

14.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUBANEK, PETR;
PANCHENKO, ALEXANDER;
FISCHER, ANDREAS y
HEIDEMANN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 533 702 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 aminación directa de hidrocarburos para dar aminohidrocarburos con separación electroquímica de hidrógeno y conversión electroquímica del hidrógeno en agua

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos con un reactivo de aminación para dar aminohidrocarburos en presencia de un catalizador, en el que al menos una parte del hidrógeno producido durante la reacción se separa electroquímicamente por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a los gases y el hidrógeno se hace reaccionar a este respecto con generación de corriente eléctrica con oxígeno para dar agua.

10 La preparación comercial de aminohidrocarburos a partir de hidrocarburos se realiza habitualmente en reacciones de múltiples etapas. Así se prepara en la preparación de anilina a partir de benceno en primer lugar un derivado de benceno tal como nitrobenceno, clorobenceno o fenol, que se hace reaccionar a continuación en reacciones de una o múltiples etapas para dar anilina.

15 Se conocen también procedimientos para la preparación directa de aminohidrocarburos a partir de los correspondientes hidrocarburos. Las reacciones, en las que se preparan aminohidrocarburos directamente a partir de los correspondientes hidrocarburos se designan como aminación directa. Wibaut describió en 1917 por primera vez la aminación directa catalizada de manera heterogénea de benceno (Berichte 1917, 50, 541-546).

20 En la aminación directa se realiza la conversión del hidrocarburo usado en el correspondiente aminohidrocarburo con liberación de hidrógeno (documento WO 2007/025882). En la aminación directa de benceno para dar anilina se produce a partir de 1 mol de benceno y 1 mol de amoníaco 1 mol de anilina y 1 mol de hidrógeno. La aminación directa de benceno para dar anilina está limitada por la posición del equilibrio termodinámico. La conversión de equilibrio se encuentra a temperaturas de 350 °C en aproximadamente el 0,5 % en moles con respecto a benceno.

Debido a la baja conversión de equilibrio es necesario para la realización económica de la aminación directa un desplazamiento de la posición del equilibrio termodinámico hacia el lado de los aminohidrocarburos.

25 Una posibilidad consiste en separar una parte del hidrógeno de la mezcla de reacción de la aminación directa, que contiene aminohidrocarburo, productos de partida que no han reaccionado e hidrógeno y usar los productos de partida que no han reaccionado de nuevo en la reacción de aminación directa. La separación del hidrógeno de la mezcla de reacción es necesaria, dado que si no mediante el hidrógeno se desplaza el equilibrio termodinámico hacia los productos de partida, de manera que el rendimiento de aminohidrocarburo en la nueva aminación directa cae aún más bajo. Otra posibilidad consiste en separar el hidrógeno que se produce durante la aminación directa directamente de la zona de reacción. Para la separación del hidrógeno de la mezcla de reacción se describen varios procedimientos.

30 Los documentos WO 2007/096297 y WO 2000/69804 describen un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos aromáticos para dar los correspondientes aminohidrocarburos, en el que el hidrógeno producido se separa de la mezcla de reacción mediante oxidación en óxidos metálicos que pueden reducirse. Estos procedimientos tienen el inconveniente de que los óxidos metálicos que pueden reducirse deben regenerarse después de algún tiempo de nuevo con oxígeno. Esto implica interrupciones caras del procedimiento, dado que la aminación directa de los hidrocarburos y la regeneración de los óxidos metálicos que pueden reducirse habitualmente no se desarrollan en las mismas condiciones. Para la regeneración del catalizador por tanto debe destensarse, limpiarse e inertizarse el reactor habitualmente.

35 Otra reacción secundaria indeseada que se produce en la aminación directa de hidrocarburos para dar aminohidrocarburos es la descomposición de amoníaco en hidrógeno. Esta descomposición es desventajosa, dado que por un lado el producto de partida amoníaco se pierde y por otro lado el hidrógeno producido durante la descomposición conduce a otro desplazamiento desfavorable de la posición de equilibrio hacia los productos de partida. Con los catalizadores descritos en los documentos WO 2007/096297 y WO 2000/69804 aumenta la descomposición indeseada de amoníaco con grado de reducción creciente de los óxidos metálicos, de modo que con grado de reducción creciente se desplaza la posición de equilibrio cada vez más hacia los productos de partida.

40 El documento WO 2007/099028 describe un procedimiento de aminación directa de hidrocarburos aromáticos para dar los correspondientes aminohidrocarburos, en el que en una primera etapa se realiza la aminación directa catalizada de manera heterogénea y en una segunda etapa se convierte el hidrógeno producido en la primera etapa mediante la reacción con un agente oxidante tal como aire, oxígeno, CO, CO₂, NO y/o N₂O. El uso de agentes oxidantes tales como oxígeno conduce a la oxidación de amoníaco y a la formación de otros productos secundarios. Esto conduce a costes de material más altos y a etapas de procesamiento adicionales, de manera que se empeora la rentabilidad del procedimiento.

45 El documento WO 2008/009668 describe igualmente un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos aromáticos. La separación del hidrógeno de la mezcla de reacción se consigue en este caso porque la aminación directa se realiza con adición de compuestos que reaccionan con el hidrógeno producido durante la aminación directa. Como compuestos añadidos a la aminación directa se describen por ejemplo nitrobenceno y monóxido de

carbón. También en este procedimiento se producen los inconvenientes descritos anteriormente.

El documento WO 2007/025882 describe la aminación directa de hidrocarburos aromáticos para los correspondientes aminohidrocarburos, separándose físicamente hidrógeno de la mezcla de reacción. La separación se realiza en este caso mediante una membrana permeable a hidrógeno de manera selectiva, es decir el hidrógeno migra como molécula de H₂ por la membrana. Como materiales de membrana se usan preferentemente paladio y aleaciones de paladio. La velocidad de difusión depende en este procedimiento de la diferencia de presión parcial del hidrógeno entre el lado del material retenido y el lado del material permeado de la membrana. Para conseguir velocidades de difusión más altas, debe trabajarse a diferencias de presión más altas, que exigen altos requerimientos a la estabilidad mecánica de la membrana. En Basile, Top. Catal. (2008), 51, 107-122, se describe además que para la obtención de una velocidad de difusión suficientemente alta son necesarias temperaturas por encima de 300 °C. Además, para la formación de las diferencias de presión deben estar presentes correspondientes dispositivos para la compactación y expansión de la mezcla de gases. Por motivos termodinámicos se queda atrás además siempre una cierta proporción del hidrógeno en el material retenido. Esto repercute negativamente sobre la posición del equilibrio termodinámico.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos para dar aminohidrocarburos, en el que se separa de la manera más eficaz posible hidrógeno de la mezcla de reacción, y que evita los inconvenientes mencionados anteriormente de procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la aminación directa. Además, el procedimiento debe permitir un desplazamiento de la posición del equilibrio termodinámico hacia el lado de los aminohidrocarburos. En particular debe permitirse la separación del hidrógeno directamente de la zona de reacción. Los hidrocarburos usados deben aprovecharse de manera eficaz al igual que los productos secundarios que se producen en la reacción. El procedimiento debe presentar un equilibrio de energía lo más favorable posible y un gasto mecánico lo más bajo posible.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos para dar aminohidrocarburos mediante reacción de un flujo de productos de partida E que contiene al menos un hidrocarburo y al menos un reactivo de aminación para dar una mezcla de reacción R que contiene aminohidrocarburo e hidrógeno en una zona de reacción RZ, y separación electroquímica al menos de una parte del hidrógeno producido durante la reacción de la mezcla de reacción R por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a los gases, que presenta al menos una membrana conductora de 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 tras atravesar la membrana se hacen reaccionar en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo con oxígeno para dar agua, en el que el oxígeno procede de un flujo O que contiene oxígeno que se pone en contacto con el lado del material permeado de la membrana.

En comparación con los procedimientos conocidos, en los que el hidrógeno se separa mediante óxidos metálicos que pueden reducirse, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta la ventaja de que se evitan las interrupciones costosas y caras del procedimiento para la aminación directa y que el procedimiento puede hacerse funcionar continuamente durante un espacio de tiempo más largo. El procedimiento de acuerdo con la invención consigue su objetivo además en comparación con los procedimientos conocidos, en los que se usan agentes oxidantes gaseosos tales como aire, oxígeno, CO, CO₂, NO o N₂O o compuestos tales como nitrobenzén, sin una separación mecánicamente costosa y cara de los productos secundarios que se producen mediante la adición de los agentes oxidantes.

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

El hidrógeno no se separa a este respecto, tal como se conoce por el estado de la técnica, en primer lugar y a continuación se alimenta como hidrógeno a un procedimiento que genera corriente tal como una pila electroquímica externa o turbina de gas, sino que se realiza la generación de corriente ya durante la separación. En comparación con los procedimientos conocidos por el estado de la técnica se ahorra, dependiendo del punto de vista, un dispositivo de separación o una unidad para la generación de energía a partir del hidrógeno producido y las pérdidas de energía y sustancia que acompañan a esto.

El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona por consiguiente un aprovechamiento económico de los productos de partida usados con producción simultánea de aminohidrocarburos valiosos y energía eléctrica.

La fuerza motriz de la separación electroquímica de hidrógeno es la reducción del oxígeno. Dado que la separación, tal como en las membranas selectivas para hidrógeno usadas habitualmente, no depende de la diferencia de presión parcial entre los dos lados de la membrana, puede realizarse la separación de hidrógeno a presiones y diferencias de presión mucho más bajas, prescindiéndose completamente de manera preferente de una diferencia de presión aplicada desde fuera e imperando en particular la misma presión en el lado del material permeado y el lado del material retenido. Con ello se reduce la sollicitación mecánica de la membrana claramente, lo que aumenta entre otras cosas su estabilidad a largo plazo así como aumenta la elección de materiales que se tienen en cuenta para la membrana. Esto ofrece además la posibilidad de realizar la separación del hidrógeno a presiones más bajas que en

las membranas convencionales.

5 La separación electroquímica del hidrógeno es en comparación con la separación por medio de membranas selectivas para hidrógeno convencionales claramente más eficaz. Con igual rendimiento de separación puede reducirse por tanto la superficie de membrana necesaria o con superficie de membrana constante puede separarse claramente más hidrógeno. En total, el procedimiento de acuerdo con la invención está unido por tanto con un gasto mecánico más bajo.

10 Mediante la separación de hidrógeno más eficaz es claramente más baja la proporción del hidrógeno que queda en la mezcla de reacción en comparación con procedimientos convencionales. Mediante esto se garantiza, en comparación con procedimientos descritos en el estado de la técnica, un desplazamiento claramente más fuerte del equilibrio termodinámico hacia el lado de los aminohidrocarburos y se mejora claramente la rentabilidad de la aminación directa.

A continuación se describe en detalle la invención.

Hidrocarburos:

15 De acuerdo con la invención, el flujo de productos de partida E contiene al menos un hidrocarburo. Los hidrocarburos adecuados que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo hidrocarburos, tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos que pueden estar sustituidos de manera discrecional y pueden presentar dentro de su cadena o de su anillo/sus anillos heteroátomos y dobles y triples enlaces. Preferentemente se usan en el procedimiento de aminación de acuerdo con la invención hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos heteroaromáticos.

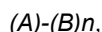
20 Los hidrocarburos aromáticos adecuados son por ejemplo hidrocarburos cíclicos insaturados que presentan uno o varios anillos y contienen exclusivamente enlaces C-H aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos preferentes presentan uno o varios anillos de 5 y/o 6 miembros.

25 Por un hidrocarburo heteroaromático ha de entenderse aquellos hidrocarburos aromáticos, en los que uno o varios de los átomos de carbono del anillo aromático está sustituido/están sustituidos por un heteroátomo seleccionado de N, O y S.

30 Los hidrocarburos aromáticos o los hidrocarburos heteroaromáticos pueden estar sustituidos o no sustituidos. Por un hidrocarburo aromático o heteroaromático sustituido ha de entenderse compuestos, en los que uno o varios átomos de hidrógeno, que está unido/están unidos a un átomo de carbono y/o heteroátomo del anillo aromático, está intercambiado/están intercambiados por otro resto. Los restos adecuados son por ejemplo restos alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, cicloalquilo y/o cicloalquinilo sustituidos o no sustituidos; halógeno, hidroxilo, alcoxilo, ariloxilo, amino, amido, tio y fosfino. Los restos preferentes de los hidrocarburos aromáticos o heteroaromáticos se seleccionan de alquilo C₁₋₆, alquenilo C₁₋₆, alquinilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquenilo C₃₋₈, alcoxilo, ariloxilo, amino y amido, refiriéndose la indicación C₁₋₆ al número de los átomos de carbono en la cadena principal del resto alquilo, del resto alquenilo o del resto alquinilo y la designación C₃₋₈ al número de los átomos de carbono del anillo de cicloalquilo o cicloalquenilo. Además es posible que los sustituyentes (restos) del hidrocarburo aromático o heteroaromático sustituido presenten por su parte otros sustituyentes.

35 El número de los sustituyentes (restos) del hidrocarburo aromático o heteroaromático es discrecional. En una forma de realización preferente, el hidrocarburo aromático o heteroaromático presenta sin embargo al menos un átomo de hidrógeno, que está unido directamente a un átomo de carbono o un heteroátomo del anillo aromático o heteroaromático. Por consiguiente, un anillo de 6 miembros presenta preferentemente 5 o menos sustituyentes (restos) y un anillo de 5 miembros preferentemente 4 o menos sustituyentes (restos). De manera especialmente preferente, un anillo aromático o heteroaromático de 6 miembros lleva 4 o menos sustituyentes, de manera muy especialmente preferente 3 o menos sustituyentes (restos). Un anillo aromático o heteroaromático de 5 miembros lleva preferentemente 3 o menos sustituyentes (restos), de manera especialmente preferente 2 o menos sustituyentes (restos).

45 En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usa un hidrocarburo aromático o heteroaromático de fórmula general



en la que los símbolos tienen el siguiente significado:

50 A independiente arilo o heteroarilo, preferentemente A se selecciona de fenilo, difenilo, bencilo, dibencilo, naftilo, antraceno, piridilo y quinolina;

n un número de 0 a 5, preferentemente de 0 a 4, en particular en el caso cuando A es un anillo arilo y heteroarilo de 6 miembros; para el caso que A sea un anillo de arilo o heteroarilo de 5 miembros, n es preferentemente de 0 a 4; independientemente del tamaño del anillo es n de manera especialmente preferente de 0 a 3, de manera

muy especialmente preferente de 0 a 2 y en particular de 0 a 1; a este respecto, los demás átomos de hidrocarburo o heteroátomos de A que no llevan sustituyentes B llevan átomos de hidrógeno o eventualmente no llevan sustituyentes;

5 B se selecciona independientemente entre sí del grupo que está constituido por alquilo, alquenilo, alquinilo, alquilo sustituido, alquenilo sustituido, alquinilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heteroalquenilo, heteroalquenilo sustituido, heteroalquinilo, heteroalquinilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo sustituido, halógeno, hidroxilo, alcoxilo, ariloxilo, carbonilo, amino, amido, tio y fosfino; preferentemente se selecciona B independientemente entre sí de alquilo C₁₋₆, alquenilo C₁₋₆, alquinilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquenilo C₃₋₈, alcoxilo, ariloxilo, amino y amido.

10 La expresión independientemente entre sí significa que cuando n es 2 o mayor, los sustituyentes B pueden ser restos iguales o distintos de los grupos mencionados.

15 Por alquilo ha de entenderse de acuerdo con la presente solicitud restos de hidrocarburo ramificados o no ramificados, saturados acíclicos. Preferentemente se usan restos alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, de manera especialmente preferente con 1 a 6 átomos de carbono y en particular con 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de restos alquilo adecuados son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo e i-butilo.

Por alquenilo ha de entenderse de acuerdo con la presente solicitud restos de hidrocarburo ramificados o no ramificados acíclicos que presentan al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferentemente, los restos alquenilo presentan de 2 a 20 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 2 a 6 átomos de carbono y en particular de 2 a 3 átomos de carbono. Los restos alquenilo adecuados son por ejemplo vinilo y 2-propenilo.

20 Por alquinilo ha de entenderse de acuerdo con la presente solicitud restos de hidrocarburo ramificados o no ramificados acíclicos que presentan al menos un triple enlace carbono-carbono. Preferentemente, los restos alquinilo presentan de 2 a 20 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 1 a 6 átomos de carbono y en particular de 2 a 3 átomos de carbono. Ejemplos de restos alquinilo adecuados son etinilo y 2-propinilo.

25 Por alquilo sustituido, alquenilo sustituido y alquinilo sustituido ha de entenderse restos alquilo, alquenilo y alquinilo, en los que uno o varios átomos de hidrógeno que están unidos a un átomo de carbono de estos restos, están sustituidos por otro grupo. Ejemplos de tales otros grupos son halógeno, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo sustituido y combinaciones de los mismos. Ejemplos de restos alquilo sustituidos adecuados son bencilo y trifluorometilo.

30 Por los términos heteroalquilo, heteroalquenilo y heteroalquinilo ha de entenderse restos alquilo, alquenilo y alquinilo, en los que uno o varios de los átomos de carbono en la cadena de carbono están sustituidos por un heteroátomo seleccionado de N, O y S. El enlace entre el heteroátomo y otro átomo de carbono puede ser a este respecto saturado o insaturado.

35 Por cicloalquilo ha de entenderse de acuerdo con la presente solicitud restos de hidrocarburo saturados cíclicos no aromáticos que están constituidos por un único anillo o varios anillos condensados. Preferentemente, los restos cicloalquilo presentan entre 3 y 8 átomos de carbono y de manera especialmente preferente entre 3 y 6 átomos de carbono. Los restos cicloalquilo adecuados son por ejemplo ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctanilo y biciclooctilo.

40 Por cicloalquenilo ha de entenderse de acuerdo con la presente solicitud restos de hidrocarburo parcialmente insaturados, cíclicos no aromáticos que presentan un único anillo o varios anillos condensados. Preferentemente, los restos cicloalquenilo presentan de 3 a 8 átomos de carbono y de manera especialmente preferente de 5 a 6 átomos de carbono. Los restos cicloalquenilo adecuados son por ejemplo ciclopentenilo, ciclohexenilo y ciclooctenilo.

45 Los restos cicloalquilo sustituido y cicloalquenilo sustituido son restos cicloalquilo y cicloalquenilo, en los que uno o varios átomos de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo de carbono están sustituidos por otro grupo. Tales otros grupos son por ejemplo halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, alquilo sustituido, alquenilo sustituidos, alquinilo sustituido, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo sustituido, un resto heterocíclico alifático, un resto heterocíclico alifático sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxilo, ariloxilo, borilo, fosfino, amino, sililo, tio, seleno y combinaciones de los mismos. Ejemplos de restos cicloalquilo y cicloalquenilo sustituidos son 4-dimetilaminociclohexilo y 4,5-dibromociclohept-4-enilo.

50 Por arilo ha de entenderse en el sentido de la presente solicitud restos aromáticos que presentan un anillo aromático individual o varios anillos aromáticos que están condensados, a través de un enlace covalente o están enlazados mediante una unidad de enlace, tal como una unión de metileno o etileno. Tales unidades de enlace pueden ser también unidades de carbonilo, tales como en benzofenona, o unidades de oxígeno, tales como en difeniléter, o unidades de nitrógeno, tales como en difenilamina. Preferentemente, los restos arilo presentan de 6 a 20 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 6 a 8 átomos de carbono y en particular preferentemente 6 átomos de carbono. Ejemplos de anillos aromáticos son fenilo, naftilo, difenilo, difeniléter, difenilamina y benzofenona.

55

5 Los restos arilo sustituidos son restos arilo, en los que uno o varios átomos de hidrógeno que están unidos a átomos de carbono del resto arilo se sustituyen por uno o varios grupos tales como alquilo, alquenilo, alquinilo, alquilo sustituido, alquenilo sustituido, alquinilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo sustituido, heterociclo, heterociclo sustituido, halógeno, alquilo sustituido con halógeno (por ejemplo CF_3), hidroxilo, amino, fosfino, alcoxilo y tio. Además, uno o varios átomos de hidrógeno que están unidos a átomos de carbono del resto arilo pueden estar sustituidos por uno o varios grupos tales como hidrocarburos saturados y/o insaturados cíclicos que pueden estar condensados en el anillo aromático o en los anillos aromáticos o pueden estar enlazados a través de un enlace, o pueden estar enlazados entre sí a través de un grupo adecuado. Los grupos adecuados son los descritos anteriormente.

10 Por heteroarilo ha de entenderse de acuerdo con la presente solicitud los compuestos arilo mencionados anteriormente, en los que uno o varios átomos de carbono del resto están sustituidos por un heteroátomo, por ejemplo N, O o S.

15 Por heterociclo ha de entenderse de acuerdo con la presente solicitud un resto cíclico saturado, parcialmente insaturado o insaturado, en el que uno o varios átomos de carbono del resto están sustituidos por un heteroátomo tal como N, O o S. Ejemplos de restos heterociclo son piperazinilo, morfolinilo, tetrahidropiraniilo, tetrahidrofuranilo, piperidinilo, pirolidinilo, oxazolinilo, piridilo, pirazilo, piridazilo, pirimidilo.

20 Los restos heterociclo sustituidos son aquellos restos heterociclo, en los que uno o varios átomos de hidrógeno que están unidos a uno de los átomos de anillo están sustituidos por uno o varios grupos tales como halógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxilo, ariloxilo, borilo, fosfino, amino, sililo, tio, seleno.

Por restos alcoxilo ha de entenderse restos de fórmula general $-OZ^1$, en la que Z^1 se selecciona de alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido y sililo. Los restos alcoxilo adecuados son por ejemplo metoxilo, etoxilo, benciloxilo y t-butoxilo.

25 Por el término ariloxilo ha de entenderse aquellos restos de fórmula general $-OZ^2$, en la que Z^2 se selecciona de arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido y combinaciones de los mismos. Los restos ariloxilo y restos heteroariloxilo adecuados son fenoxilo, fenoxilo sustituido, 2-piridinioxilo y 8-quinolinioxilo.

Por restos amino ha de entenderse restos de fórmula general $-NZ^3Z^4$, en la que Z^3 y Z^4 independientemente entre sí se seleccionan de hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxilo, ariloxilo y sililo.

30 Los hidrocarburos aromáticos y heteroaromáticos preferentes usados en el procedimiento de aminación de acuerdo con la invención son benceno, naftaleno, difenilmetano, antraceno, tolueno, xileno, fenol y anilina así como piridina, pirazina, piridazina, pirimidina y quinolina.

En una forma de realización preferente se usa según esto al menos un hidrocarburo del grupo benceno, naftaleno, difenilmetano, antraceno, tolueno, xileno, fenol y anilina así como piridina, pirazina, piridazina, pirimidina y quinolina.

35 También es posible usar mezclas de los hidrocarburos aromáticos o heteroaromáticos mencionados. De manera especialmente preferente se usa al menos un hidrocarburo aromático del grupo benceno, naftaleno, antraceno, tolueno, xileno, fenol y anilina, de manera muy especialmente preferente benceno, tolueno y naftaleno.

En particular preferentemente se usa benceno en el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 Como hidrocarburo alifático se prefiere en particular metano para su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Reactivo de aminación:

45 De acuerdo con la invención, el flujo de productos de partida E contiene al menos un reactivo de aminación. Los reactivos de aminación adecuados son aquellos mediante los cuales se introduce al menos un grupo amino en el hidrocarburo usado para la aminación directa. Ejemplos de reactivos de aminación preferentes son amoniaco, aminas primarias y secundarias y compuestos que disocian amoniaco en las condiciones de reacción. También es posible usar mezclas de dos o varios de los reactivos de aminación mencionados anteriormente.

El reactivo de aminación preferente en particular es amoniaco.

Aminohidrocarburos:

50 En el procedimiento de acuerdo con la invención se hace reaccionar un flujo de productos de partida E que contiene al menos un hidrocarburo y al menos un reactivo de aminación para dar una mezcla de reacción R que contiene al menos un aminohidrocarburo e hidrógeno. A este respecto se obtiene al menos un aminohidrocarburo que corresponde al hidrocarburo usado, que contiene al menos un grupo amino más que el hidrocarburo usado. Por aminohidrocarburo ha de entenderse en el contexto de la presente invención según esto el producto de reacción de

los hidrocarburos usados en el procedimiento con el reactivo de aminación. Según esto se transfiere al menos un grupo amino del reactivo de aminación al hidrocarburo. En una forma de realización preferente se transfieren de 1 a 6 grupos amino, en una forma de realización especialmente preferente de 1 a 3 grupos amino, de manera muy especialmente preferente de 1 a 2 grupos amino y en particular preferentemente 1 grupo amino al hidrocarburo. El número de los grupos amino transferidos puede controlarse mediante la proporción molar entre el reactivo de aminación y el hidrocarburo que va a aminarse así como mediante la temperatura de reacción.

Normalmente asciende la proporción de reactivo de aminación con respecto a hidrocarburo a de 0,5 a 9, preferentemente de 1 a 5, de manera especialmente preferente de 1,5 a 3.

Para el caso de que en el procedimiento de acuerdo con la invención se usen como hidrocarburo benceno y como reactivo de aminación amoníaco en una proporción molar en el intervalo de 1 a 9, se obtiene como aminohidrocarburo anilina.

Para el caso de que en el procedimiento de acuerdo con la invención se usen como hidrocarburo tolueno y como reactivo de aminación amoníaco en una proporción molar en el intervalo de 1 a 9, se obtiene como aminohidrocarburo toluenodiamina.

Para el caso de que en el procedimiento de acuerdo con la invención se usen como hidrocarburo metano y como reactivo de aminación amoníaco en una proporción molar en el intervalo de 1 a 9, se obtiene como aminohidrocarburo metilamina, dimetilamina o trimetilamina o una mezcla de dos o varias de las aminas mencionadas anteriormente.

En una forma de realización especial se hace reaccionar benceno con amoníaco para dar anilina. En otra forma de realización especial se hace reaccionar tolueno con amoníaco para dar toluenodiamina.

Catalizadores:

La aminación directa se realiza en presencia al menos de un catalizador.

Como catalizadores son adecuados en principio todos los catalizadores de aminación conocidos. Como catalizadores pueden usarse los catalizadores conocidos para la aminación directa de hidrocarburos, en particular los catalizadores conocidos para la aminación directa de benceno con amoníaco para dar anilina. Los catalizadores de este tipo se han descrito en la bibliografía de patentes por ejemplo en los documentos WO 2007/099028, WO 2007/096297, WO 2000/69804, WO 2008/009668, WO 2007/025882, US 3.919.155, US 3.929.889, US 4.001.260, US 4.031.106, y WO 99/10311. Dado que de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la separación del hidrógeno de manera electroquímica y no mediante conversión química en el sistema de reacción, pueden usarse también catalizadores que no presentan componentes reactivos frente a hidrógeno.

Como catalizadores pueden usarse por ejemplo catalizadores metálicos habituales a base de níquel, hierro, cobalto, cobre, metales nobles o aleaciones de estos metales mencionados. Los metales nobles (EM) preferentes son Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt y Au. En una forma de realización especial se usan los metales nobles Ru y Rh no solos, sino en aleación con uno o varios otros metales de transición, tales como Co, Cu, Fe y níquel. Ejemplos de catalizadores adecuados son aleaciones soportadas de NiCuEM; de CoCuEM; de NiCoCuEM, de NiMoEM, de NiCrEM, de NiReEM, de CoMoEM, de CoCrEM, de CoReEM, de FeCuEM, de FeCoCuEM, de FeMoEM, de FeReEM. A este respecto es EM un metal noble, preferentemente Pt, Pd, Ag, Ir, en particular preferentemente Ag y/o Ir. Más en particular se prefiere NiCuEM, seleccionándose EM de Pt, Pd, Ag y/o Ir.

En una forma de realización, el electrocatalizador (electrodo) usado en el lado del material retenido sirve al mismo tiempo como catalizador para la reacción de hidrocarburo para dar aminohidrocarburo (catalizador de aminación). En otra forma de realización puede colocarse el catalizador de aminación directamente sobre el electrocatalizador. En este caso, el hidrógeno liberado durante la reacción se descarga directamente desde el superficie de catalizador del catalizador de aminación por la membrana conductora de protones.

El catalizador puede usarse generalmente en forma habitual, por ejemplo como polvo o para su uso en lecho sólido en forma de cordones, esferas, comprimidos o anillos. Las partes constituyentes catalíticamente activas pueden encontrarse sobre un material de soporte. Como material de soporte se tienen en consideración por ejemplo óxidos inorgánicos, por ejemplo ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, CeO₂, Y₂O₃ y mezclas de estos óxidos, tales como óxido de aluminio y magnesio, preferentemente TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, óxido de aluminio y magnesio y SiO₂. Se prefieren especialmente Al₂O₃, ZrO₂ y óxido de aluminio y magnesio. Por ZrO₂ se entiende tanto ZrO₂ puro como el ZrO₂ que contiene Hf normal.

Los catalizadores usados preferentemente en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden regenerarse, por ejemplo conduciéndose una atmósfera reductora a través del catalizador o conduciéndose en primer lugar una atmósfera oxidante y a continuación una atmósfera reductora a través del o por el lecho de catalizador. Como atmósfera reductora se usa preferentemente una atmósfera de H₂.

Condiciones de reacción de la aminación directa:

La aminación directa puede realizarse en condiciones oxidantes o no oxidantes. La aminación directa puede realizarse además en condiciones catalíticas o no catalíticas.

5 En una forma de realización preferente se realiza la aminación directa en presencia de un catalizador en condiciones no oxidantes.

10 No oxidante de acuerdo con la presente invención significa en relación con la aminación directa que la concentración de agentes oxidantes tales como oxígeno u óxidos de nitrógeno en los productos de partida usados (flujo de productos de partida 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 (respectivamente con respecto al peso total del flujo de productos de partida E). Por flujo de productos de partida E se entiende en el contexto de la presente invención el flujo que se conduce al reactor y contiene al menos un hidrocarburo y al menos un reactivo de aminación. De manera muy especialmente preferente, el flujo de productos de partida E está libre de oxígeno. Igualmente se prefiere especialmente una concentración de agente oxidante en el flujo de productos de partida E que sea igual de grande o más pequeña que la concentración de agentes de oxidación en la fuente de la que proceden los hidrocarburos y reactivos de aminación usados.

Las condiciones de reacción en el procedimiento de aminación directa de acuerdo con la invención dependen entre otras cosas del hidrocarburo que va a aminarse y del catalizador usado.

La aminación directa se realiza generalmente a temperaturas de 20 °C a 800 °C, preferentemente de 50 °C a 700 °C, de manera especialmente preferente de 70 °C a 350 °C.

20 La presión de reacción asciende en la aminación directa preferentemente a de 50 kPa a 4000 kPa, preferentemente de 100 kPa a 600 kPa, de manera especialmente preferente de 100 kPa a 300 kPa, en particular a presión atmosférica.

25 El tiempo de permanencia en la conducción discontinua del procedimiento asciende en el procedimiento de aminación de acuerdo con la invención generalmente a de 15 minutos a 8 horas, preferentemente de 15 minutos a 4 horas, de manera especialmente preferente de 15 minutos a 1 hora. En la realización en un procedimiento continuo asciende el tiempo de permanencia generalmente a de 0,1 segundos a 20 minutos, preferentemente de 0,5 segundos a 10 minutos. Para los procedimientos continuos preferentes significa "tiempo de permanencia" en este contexto el tiempo de permanencia del flujo de productos de partida E en el catalizador, para catalizadores de lecho sólido por consiguiente el tiempo de permanencia en el lecho de catalizador, para reactores de lecho fluidizado se considera la parte de síntesis del reactor (parte del reactor donde está localizado el catalizador).

35 La cantidad relativa del hidrocarburo usado y del reactivo de aminación depende de la reacción de aminación realizada y de las condiciones de reacción. En general se usan al menos cantidades estequiométricas del hidrocarburo y del reactivo de aminación. Preferentemente, uno de los componentes de reacción se usa en exceso estequiométrico para conseguir un desplazamiento del equilibrio hacia el lado del producto deseado y por consiguiente una conversión más alta. Preferentemente se usa el reactivo de aminación en exceso estequiométrico en relación al hidrocarburo. La proporción del reactivo de aminación con respecto al hidrocarburo asciende a de 0,5 a 9, preferentemente de 1 a 5, de manera especialmente preferente de 1,5 a 3.

Separación de hidrógeno:

40 En el procedimiento de acuerdo con la invención se separa electroquímicamente al menos una parte del hidrógeno contenido en la mezcla de reacción R y con generación de corriente eléctrica se hace reaccionar con oxígeno para dar agua. Por la mezcla de reacción R ha de entenderse la mezcla que se produce mediante la reacción química de al menos un hidrocarburo con al menos un reactivo de aminación. La mezcla de reacción contiene por tanto habitualmente como productos de reacción el o los correspondientes aminohidrocarburos e hidrógeno.

45 Eventualmente, la mezcla de reacción R puede contener además productos de partida que no han reaccionado. El hidrógeno se separa por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a los gases, transportándose el hidrógeno que va a separarse en forma de protones a través de la membrana. Los electrodos con la membrana dispuesta entre los mismos se denominan conjunto de membrana-electrodos (MEA). La mezcla de reacción R se conduce a lo largo de un lado de la membrana. Este lado se denomina a continuación lado del material retenido. Al otro lado de la membrana, designado a continuación como lado del material permeado, se conduce a lo largo un flujo O que contiene oxígeno. De acuerdo con la invención, el MEA presenta al menos una membrana conductora de 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 reaccionan en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo con el oxígeno para dar agua. La fuerza motriz es la reducción del oxígeno. Durante toda la reacción se libera energía en forma de calor y mediante intercalación de un dispositivo consumidor en forma de corriente eléctrica.

En una forma de realización preferente se separa el hidrógeno directamente de la mezcla de reacción R. Además preferentemente se separa el hidrógeno directamente de la zona de reacción RZ, en la que se forma la mezcla de reacción R.

5 Por zona de reacción RZ en el contexto de la presente invención ha de entenderse la zona en la que se realiza la reacción química de al menos un hidrocarburo y al menos un reactivo de aminación para obtener la mezcla de reacción R.

10 La separación del hidrógeno según el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse a temperaturas de 20 °C a 800 °C, preferentemente de 50 °C a 700 °C, de manera especialmente preferente de 70 °C a 350 °C. Con el uso de MEA que se basa en polibencimidazol y ácido fosfórico se realiza la separación preferentemente a de 130 °C a 200 °C. Con el uso de membranas cerámicas, por ejemplo a base de polifosfato de amonio, puede trabajarse a temperaturas de 250 °C a 350 °C.

15 La separación del hidrógeno según el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente a presiones de 50 kPa a 4000 kPa, preferentemente de 100 kPa a 600 kPa, de manera especialmente preferente de 1 kPa a 3 kPa, en particular a presión atmosférica. 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.

20 El flujo O que contiene oxígeno contiene de acuerdo con la invención al menos el 15 % en mol, preferentemente al menos el 20 % en moles de oxígeno. En una forma de realización preferente se usa aire como flujo O que contiene oxígeno o aire enriquecido con oxígeno. El aire se usa habitualmente de manera no purificada.

De acuerdo con la invención se separa al menos una parte del hidrógeno producido en la aminación directa. 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 %.

25 De acuerdo con una forma de realización preferente se realiza la separación del hidrógeno de la mezcla de reacción R en un reactor que está equipado con al menos un MEA hermético a los gases de manera que la zona de reacción RZ se encuentre en el lado del material retenido de la membrana o forme éste. La separación puede realizarse en una forma de realización por ejemplo en un reactor cuyas paredes externas estén formadas al menos parcialmente de MEA herméticos a los gases.

30 Reactores:

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse todos los tipos de reactores que sean adecuados para reacciones de aminación directa y que se hayan modificado mediante al menos un MEA hermético a los gases.

35 Los reactores adecuados son por consiguiente reactores tubulares, reactores de lecho sólido, reactores de membrana, reactores de lecho fluidizado, lechos móviles, lechos fluidizados circulantes, reactores con baño salino, reactores con intercambiador de calor de placas, reactores de bandeja con varias bandejas con/o sin intercambio de calor o salida/entrada de flujos parciales entre las bandejas, en realizaciones posibles como reactor de flujo radial o de flujo axial, usándose respectivamente el reactor adecuado para las condiciones de reacción deseadas (tales como la temperatura, la presión y el tiempo de permanencia). Los reactores pueden usarse respectivamente como reactor individual (*single reactor*), como serie de reactores individuales y/o en forma de dos o más reactores paralelos. El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse como reacción semicontinua o reacción continua. La construcción especial del reactor y la realización de la reacción pueden variar dependiendo del procedimiento de aminación que va a realizarse, del estado agregado del hidrocarburo aromático que va a aminarse, de los tiempos de reacción necesarios y de la naturaleza del catalizador usado. Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención para la aminación directa en un reactor de lecho sólido o reactor de lecho fluidizado, que se han modificado de acuerdo con la invención con al menos un MEA.

Catalizadores de electrodo:

La función del catalizador de electrodo se describe por ejemplo en Journal of Power Sources 177 (2008), 478-484, K. A. Perry, G. A. Eisman, B. C. Benicewicz "Electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature polybenzimidazole (PBI) membrane".

50 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 hacia el lado del material permeado, están en contacto las capas de electrodo habitualmente con capas distribuidoras de gas. 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 textil no tejido, tejido o papel. La totalidad de la capa distribuidora de gas y la capa de electrodo se designa en general como electrodo de difusión de gas (GDE). Mediante la capa distribuidora de gas se conduce el hidrógeno que va a separarse en el lado del material retenido de manera próxima a la membrana y al catalizador de ánodo y se facilita

en el lado del material permeado el transporte del hidrógeno formado.

Dependiendo de la forma de realización de la invención puede servir el ánodo al mismo tiempo también como catalizador de ánodo y el cátodo al mismo tiempo 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.

En una forma de realización de la invención puede servir el catalizador de ánodo al mismo tiempo también como catalizador de aminación. En este caso se forma el catalizador de ánodo de al menos un material de los catalizadores de aminación mencionados anteriormente.

Para la fabricación de los electrodos pueden usarse los materiales habituales, conocidos por el experto, por ejemplo Pt, Pd, Cu, Ni, 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.

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 del mismo material o de materiales distintos. Se prefieren especialmente como combinación de ánodo/cátodo Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd, Pd/Pt, Pd/Cu, Pd/Ag, Ni/Pt, Ni/Ni y Fe/Fe.

Como material de catalizador de electrodo pueden usarse los compuestos y elementos habituales, conocidos por el experto que puedan 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, Ru, Fe, 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, prefiriéndose de acuerdo con la invención Pd, Pt y Ni. Los elementos y compuestos mencionados anteriormente como material de catalizador de electrodo pueden encontrarse también soportados, preferentemente se usa 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 textil 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.

Membranas:

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 placas enchufables.

El MEA usado de acuerdo con la invención es hermético a los gases, es decir éste no presenta prácticamente porosidad, a través de la cual pueden llegar gases en forma atómica o molecular de un lado al otro lado del MEA, aún presenta éste mecanismos mediante los cuales pueden transportarse gases de manera no selectiva por ejemplo mediante adsorción, disolución en la membrana, difusión y desorción por el MEA. La hermeticidad del conjunto de membrana-electrodos (MEA) puede garantizarse o bien mediante una membrana hermética a los gases, mediante un electrodo hermético a los gases, o un catalizador de electrodo hermético a los gases así como mediante una combinación de los mismos. Así puede usarse como electrodo hermético a los gases por ejemplo una lámina metálica delgada, por ejemplo una lámina de Pd, de Pd-Ag o de Pd-Cu. Además, la membrana usada de acuerdo con la invención conduce selectivamente protones, es decir en particular que 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 que pueden formarse membranas conductoras de protones de manera selectiva. A esto pertenecen por ejemplo los materiales expuestos 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 conductoras de protones de manera selectiva, tal como se conocen por la técnica de pilas electroquímicas.

Por ejemplo pueden usarse las siguientes membranas cerámicas tales como determinados heteropoliácidos tales como $H_3Sb_3B_2O_{14} \cdot 10H_2O$, $H_2Ti_4O_9 \cdot 12H_2O$ y $HSbP_2O_8 \cdot 10H_2O$; silicatos, fosfato y fosfonatos de zirconio ácidos en estructura de capa tales como $K_2ZrSi_3O_9$, $K_2ZrSi_3O_9$, $\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2 \cdot nH_2O$, $\gamma\text{-Zr(PO}_4)_2 \cdot 2H_2O$, sulfofenilfosfonato o sulfoarilfosfonato de $\alpha\text{-}$ y $\gamma\text{-Zr}$; 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 os 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 brownmillerita,

fluorita y fosfatos con estructura de apatita, minerales de pirocloro y perovskita. Generalmente pueden usarse todos los materiales conductores de protones, tales como por ejemplo también zeolitas, aluminosilicatos, $x\text{Al}_2\text{O}_3 (1-x)\text{SiO}_2$, SnP_2O_7 , $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0,0 - 0,2$).

- 5 Las perovskitas presentan la fórmula básica $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-y}$, siendo M un elemento de tierras raras trivalente que sirve para la dotación, e y designa la carencia de oxígeno en la rejilla de óxido de perovskita. A puede seleccionarse por ejemplo de Mg, Ca, Sr y Ba. B puede seleccionarse entre otras cosas 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 estructuralmente modificados tales como vidrios de calcogenuro, PbO-SiO_2 , BaOSiO_2 y CaO-SiO_2 .

- 10 Otras cerámicas y óxidos conductores de protones adecuados se han descrito 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.

- 15 Ejemplos de cerámicas y óxidos conductores de protones son SrCeO_3 , BaCeO_3 , Yb:SrCeO_3 , Nd:BaCeO_3 , Gd:BaCeO_3 , Sm:BaCeO_3 , BaCaNdO_9 , Y:BaCeO_3 , Y:BaZrCeO_3 , Y:BaCeO_3 dotado con Pr, Gd:BaCeO_3 , $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ (BYC), $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$, $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$, $\text{CaZr}_{0,96}\text{In}_{0,04}\text{O}_{3-\alpha}$, (α designa el número de los defectos de oxígeno por unidad de fórmula del óxido del tipo perovskita); $\text{La}_3\text{P}_3\text{O}_9$ dotado con Sr, LaPO_4 dotado con Sr, $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCY), $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BZY), $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{8,73}$ (BCN18), $(\text{La}_{1,95}\text{Ca}_{0,05})\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}/(\text{B}_2\text{S}_3 \text{ o } \text{Ga}_2\text{S}_3)/\text{GeS}_2$, SiS_2 , As_2S_3 o CsI ; $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCGO); BaCeO_3 dotado con Gd tal como $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\alpha}$, (BCY15) y $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$, $x\text{Al}_2\text{O}_3 (1-x)\text{SiO}_2$, SnP_2O_7 , $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0,0 - 0,2$).

- 20 Otra clase de materiales que son adecuados para la fabricación de membranas herméticas a los gases y conductoras de protones de manera selectiva son membranas poliméricas. Los polímeros adecuados son poliéteretercetonas sulfonadas (S-PEEK), polibenzoimidazoles sulfonados (S-PBI) y polímeros de fluorohidrocarburos sulfonados (NAFION®). Además pueden usarse poli(ácidos sulfónicos) perfluorados, polímeros a base de estireno, poli(arilenéteres), poliimididas y polifosfazenos. Pueden usarse también polibenzamidazoles que se basan en polibenzimidazol y ácido fosfórico, tales como se comercializan por ejemplo con el nombre Celtec-P® de BASF SE.

De acuerdo con la invención se usan como materiales para la membrana conductora de protones de manera selectiva preferentemente las membranas cerámicas mencionadas anteriormente.

- 30 Con el uso de membranas poliméricas se humedecen éstas habitualmente mediante la presencia de aproximadamente el 0,5 % al 30 % en volumen de agua en al menos un lado de la membrana.

Procesamiento del flujo de producto:

- 35 Tras la separación del hidrógeno de la mezcla de reacción R por medio de al menos un MEA se obtiene un flujo de producto P. Éste contiene al menos un aminohidrocarburo y eventualmente productos de partida que no han reaccionado, tales como hidrocarburos y reactivos de aminación, así como eventualmente hidrógeno que no se ha separado. En una forma de realización preferente, el flujo de producto P contiene menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm y en particular preferentemente menos de 100 ppm de hidrógeno.

- 40 Eventualmente puede separarse más hidrógeno del flujo de producto P. Para ello se pone en contacto el flujo de producto P en una etapa posterior de nuevo con uno o varios MEA. En una forma de realización preferente se realiza la separación del hidrógeno de la mezcla de reacción sin embargo completamente de modo que no es necesaria una separación posterior de hidrógeno del flujo de producto P.

- 45 En una variante de procedimiento (variante I) se separa el aminohidrocarburo y el reactivo de aminación del flujo de producto P. El orden de la separación puede seleccionarse libremente a este respecto. Preferentemente se separa sin embargo en primer lugar el reactivo de aminación y después el aminohidrocarburo. El flujo procesado S1 así obtenido contiene el hidrocarburo que no ha reaccionado. En una forma de realización preferente se usa éste de nuevo en la aminación directa. El hidrocarburo del flujo S1 para ello o bien se añade mezclando al flujo de productos de partida E o se reconduce directamente a la zona de reacción. La separación de aminohidrocarburo y reactivo de aminación puede realizarse según procedimientos generalmente conocidos, familiares para el experto, por ejemplo mediante condensación, destilación o extracción. La elección del intervalo de presión y temperatura depende de las propiedades físicas de los compuestos que van a separarse y el experto la conoce.

- 50 Así puede enfriarse el flujo de producto P hasta de 50 °C a 250 °C, preferentemente hasta de 70 °C a 200 °C, de manera especialmente preferente hasta de 80 °C a 150 °C, a presiones en el intervalo de 0 kPa a 500 kPa, preferentemente de 50 kPa a 200 kPa, de manera especialmente preferente de 80 kPa a 150 kPa y en particular a presión normal. Según esto se condensan los aminohidrocarburos, mientras que el hidrocarburo que no ha reaccionado y el reactivo de aminación y eventualmente el hidrógeno aún presente se encuentran en gorma de gas y por consiguiente pueden separarse según procedimientos habituales por ejemplo con un separador de gases y

Líquidos.

Las partes constituyentes líquidas así obtenidas contienen el aminohidrocarburo e hidrocarburo que no ha reaccionado, la separación de aminohidrocarburo e hidrocarburo se realiza igualmente según procedimientos conocidos por el experto, tales como destilación, rectificación o extracción con ácido. Las cantidades de hidrocarburo y reactivo de aminación alimentadas al flujo procesado reconducido S1 se seleccionan de modo que se mantengan las proporciones molares de hidrocarburo y reactivo de aminación necesarias para la aminación directa.

Para el caso de la aminación directa de benceno y amoníaco para dar anilina e hidrógeno, el flujo de producto P contiene esencialmente anilina, benceno que no ha reaccionado y amoníaco y eventualmente productos secundarios y restos de hidrógeno. Según la variante I se separa el flujo de producto P en primer lugar mediante condensación en una fase gaseosa que contiene amoníaco y eventualmente restos de hidrógeno, y una fase líquida que contiene anilina y benceno. La fase líquida se separa a continuación mediante destilación, rectificación o extracción con ácido en anilina y benceno. El benceno (flujo S1) se usa de nuevo en la aminación directa. La anilina así obtenida puede someterse eventualmente a otras etapas de procesamiento.

De acuerdo con otra variante de procedimiento (variante II) se usa el flujo de producto P de nuevo en la aminación directa. El flujo de producto P puede añadirse mezclando para ello al flujo de productos de partida E o puede introducirse por separado directamente en la zona de reacción RZ. En una forma de realización preferente se conduce el flujo de producto P de nuevo a la zona de reacción RZ hasta que en el flujo de producto P se haya enriquecido una concentración de aminohidrocarburo que permita un procesamiento económico. Preferentemente se reconduce el flujo de producto P para ello de una a veinte veces, preferentemente de una a diez veces, de manera especialmente preferente de una a cinco veces, y en particular preferentemente de una a tres veces a la zona de reacción RZ. En este modo de procedimiento se seleccionan las cantidades de hidrocarburo y reactivo de aminación alimentadas al flujo de producto P reconducido de modo que se mantengan las proporciones molares de hidrocarburo y reactivo de aminación necesarias para la aminación directa.

El procesamiento y la separación del aminohidrocarburo se realizan de acuerdo con el procedimiento descrito en la variante I.

De acuerdo con otra variante de procedimiento (variante III) se separa del flujo de producto P el aminohidrocarburo. El flujo procesado S2 así obtenido contiene en esta variante de procedimiento hidrocarburo que no ha reaccionado y reactivo de aminación. Este flujo procesado S2 puede usarse de nuevo en la aminación directa. El flujo de producto procesado puede añadirse mezclando para ello al flujo de productos de partida E o puede introducirse directamente en la zona de reacción RZ. La separación del aminohidrocarburo se realiza según procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante condensación, destilación o extracción con ácido. Preferentemente se separa en la variante III el aminohidrocarburo mediante extracción con ácido del flujo de producto P. Las cantidades de hidrocarburo y reactivo de aminación alimentadas al flujo de producto P reconducido se seleccionan de modo que se mantengan las proporciones molares de hidrocarburo y reactivo de aminación necesarias para la aminación directa.

La invención se aclara mediante los siguientes ejemplos sin que éstos limiten a la misma.

Ejemplo 1

Aminación directa de benceno a de 300 °C a 350 °C con separación *in situ* de H₂ directamente de la zona de reacción, Pt-GDE/ELAT como catalizador de ánodo

En una célula electroquímica se introducen a una temperatura de 300 °C a 350 °C benceno y amoníaco (flujo de productos de partida E). La célula contiene un MEA hermético a los gases con superficie suficientemente activa. Como membrana conductora de protones del MEA se usa polifosfato de amonio. Como electrodos del MEA se usan tanto para ánodo como para cátodo electrodos de difusión de gas ELAT (1 mg/cm² de platino) de BASF Fuel Cell GmbH. Además se incorpora en el lado del material retenido de la célula electroquímica un catalizador de aminación de un tejido de carbono que contiene aleación de NiCu finamente dispersada (aproximadamente de 3 a 5 mg/cm²), esta capa de catalizador se coloca directamente en el electrodo de difusión de gas ELAT.

1. catalizador de aminación que está compuesto de un tejido de carbono que contiene aleación de NiCu finamente dispersada (de 3 a 5 mg/cm²),
2. electrodo de difusión de gas ELAT,
3. membrana conductora de protones (polifosfato de amonio) y
4. electrodo de difusión de gas ELAT.

La mezcla de reacción R contiene benceno, anilina, hidrógeno, nitrógeno y amoníaco y se conduce a lo largo del lado de ánodo de la célula electroquímica. Se introduce oxígeno (o aire) en el lado de cátodo en la célula electroquímica. En el lado del material retenido se oxida el hidrógeno en el catalizador de ánodo para dar protones, éstos atraviesan la membrana y reaccionan en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo con el oxígeno para dar agua. La fuerza motriz es la reducción del oxígeno. Durante toda la reacción se libera energía en forma de calor y mediante intercalación de un dispositivo consumidor en forma de corriente eléctrica.

Como descarga del reactor en el lado de ánodo se obtiene una mezcla de benceno, anilina, hidrógeno, nitrógeno y amoníaco. Una gran parte del hidrógeno se separa por medio de la membrana electroquímica de la mezcla de reacción R directamente de la zona de reacción y por consiguiente aumenta la conversión de equilibrio de benceno en anilina.

5 Ejemplo 2:

Aminación directa de benceno con separación *in situ* de H₂ a 300-350 °C directamente de la zona de reacción, lámina de Pd como catalizador de ánodo

En una célula electroquímica se introducen a una temperatura de 300 °C a 350 °C benceno y amoníaco (flujo de productos de partida E). La célula contiene un MEA hermético a los gases con superficie suficientemente activa. Como membrana conductora de protones del MEA se usa polifosfato de amonio. Como electrodo de ánodo del MEA se usa lámina de paladio (fabricante Goodfellow, espesor de 10 μm), como cátodo se usa un electrodo de difusión de gas ELAT con carga de Pt de 1 mg/cm² (fabricante BASF Fuel Cell GmbH). La ventaja de la lámina de Pd es que ésta es hermética a los gases y con ello ofrece una protección a las membranas cerámicas frente a amoníaco. Además se incorpora en el lado del material retenido de la célula electroquímica un catalizador de aminación de un tejido de carbono que contiene aleación de NiCu finamente dispersada (aproximadamente 3-5 mg/cm²), esta capa de catalizador se colocó directamente en la lámina de Pd.

El MEA tiene según esto una estructura de capa con el siguiente orden de capa (empezando en el lado del material retenido):

1. catalizador de aminación que está compuesto de un tejido de carbono que contiene aleación de NiCu finamente dispersada (aproximadamente de 3 a 5 mg/cm³),
2. lámina de paladio (fabricante Goodfellow, espesor 10 μm),
3. membrana conductora de protones (polifosfato de amonio) y
4. electrodo de difusión de gas ELAT con carga de Pt de 1 mg/cm².

La mezcla de reacción R contiene benceno, anilina, hidrógeno, nitrógeno y amoníaco y se introduce en el lado de ánodo en la célula electroquímica. Se conduce oxígeno (o aire) a lo largo del lado de cátodo de la célula electroquímica. En el lado del material retenido se oxida el hidrógeno en el catalizador de ánodo para dar protones, éstos atraviesan la membrana y reaccionan en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo con el oxígeno para dar agua. La fuerza motriz es la reducción del oxígeno. Durante toda la reacción se libera energía en forma de calor y mediante intercalación de un dispositivo consumidor en forma de corriente eléctrica.

Como descarga del reactor en el lado de ánodo se obtiene una mezcla de benceno, anilina, hidrógeno, nitrógeno y amoníaco. Una gran parte del hidrógeno se separa por medio de la membrana electroquímica de la mezcla de reacción R directamente de la zona de reacción y por consiguiente aumenta la conversión de equilibrio de benceno en anilina.

Ejemplo 3

En una célula electroquímica, que contiene un MEA hermético a los gases con 45 cm² de superficie activa, se introdujeron 80 l/h de nitrógeno y 0,5 l/h de hidrógeno (concentración de hidrógeno 6200 ppm). Como membrana del MEA se usa CeltecP[®] (poliimidazol/ácido fosfórico) de BASF Fuel Cell GmbH. Como electrodos del MEA se usan tanto para ánodo como para cátodo electrodos de difusión de gas ELAT (1 mg/cm² de platino) de BASF Fuel Cell GmbH. La célula electroquímica se hizo funcionar a 190 °C y 100 kPa de presión. En el ánodo del MEA se aplicó una tensión (U_A) de +250 mV.

En la descarga de la célula electroquímica en el lado de ánodo estaban presentes 40 ppm de hidrógeno y nitrógeno (resto). Esto corresponde a una separación de hidrógeno del 99,4 %.

Ejemplo 4

En la tabla 1 se compara la efectividad de la separación de hidrógeno del ejemplo 3 con ejemplos comparativos del estado de la técnica.

Tabla 1:

Ejemplo	Material de MEA	Temperatura °C	Tensión mV	Concentración hidrógeno		Diferencia de presión del lado de material retenido/del material permeado		Permeancia de H ₂ mol/m ² .s.Pa
				entrada	descarga	bar	Pa	
Ejemplo n.º 3	Pt-GDE/Celtec P	190	250	6200 ppm	40 ppm	0,00062	62	1,99E-05
Ejemplo comparativo 2	sol-gel Si/AlO _x	200						5,00E-07
Ejemplo comparativo 3	Pd-Ag/a-Al ₂ O ₃	200-340				0,8-2,5	100000	1,40E-06
Ejemplo comparativo 4	Pd	200				0,51	51000	5,20E-07
<i>ejemplo comparativo 2 referencia n.º 55 en Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 875-881;</i> <i>ejemplo comparativo 3 referencia n.º 189 en Top. Catal. (2008), 51: 107-122;</i> <i>ejemplo comparativo 4 referencia n.º 158 en Top. Catal. (2008), 51: 107-122.</i>								

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos para dar aminohidrocarburos mediante reacción de un flujo de productos de partida E, que contiene al menos un hidrocarburo y al menos un reactivo de aminación, para dar una mezcla de reacción R, que contiene aminohidrocarburo e hidrógeno en una zona de reacción RZ, y separación electroquímica al menos de una parte del hidrógeno producido durante la reacción a partir de la mezcla de reacción R por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a los gases, que presenta al menos una membrana conductora de 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 al menos una parte del hidrógeno se oxida en el catalizador de ánodo para dar protones y los protones tras atravesar la membrana en el lado del material permeado se hacen reaccionar en el catalizador de cátodo con oxígeno para dar agua, procediendo el oxígeno de un flujo O que contiene oxígeno, que se pone en contacto con el lado del material permeado de la membrana.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el hidrógeno de la mezcla de reacción R se separa directamente de la zona de reacción RZ.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** de la mezcla de reacción R se separa al menos el 30 %, preferentemente al menos el 50 %, de manera especialmente preferente al menos el 70 %, de manera muy especialmente preferente al menos el 95 % y en particular preferentemente al menos el 98 % del hidrógeno contenido en la mezcla de reacción R.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la separación de hidrógeno se realiza a temperaturas de 20 a 800 °C, preferentemente a de 50 a 700 y en particular preferentemente de 70 a 350 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el flujo que contiene oxígeno contiene al menos el 15 % en moles de oxígeno.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los electrodos del conjunto de membrana-electrodos están configurados como electrodos de difusión de gas.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los electrodos del conjunto de membrana-electrodos están configurados como láminas metálicas.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como membrana conductora de protones de manera selectiva se usan membranas seleccionadas del grupo membranas cerámicas y membranas poliméricas.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el catalizador de ánodo en el lado del material retenido es al mismo tiempo el catalizador de aminación para la reacción de los hidrocarburos para la aminación directa de hidrocarburos para dar aminohidrocarburos.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** tras la separación al menos de una parte del hidrógeno se obtiene un flujo de producto P, del que se separan aminohidrocarburo y reactivo de aminación, produciéndose un flujo procesado S1 que se usa de nuevo en la aminación directa.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** tras la separación al menos de una parte del hidrógeno se obtiene un flujo de producto P, del que se separa aminohidrocarburo, produciéndose un flujo procesado S2 que se usa de nuevo en la aminación directa.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** tras la separación al menos de una parte del hidrógeno se obtiene un flujo de producto P que se usa de nuevo en la aminación directa.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** como hidrocarburo se usa tolueno y como reactivo de aminación se usa amoníaco, y como aminohidrocarburo se produce toluenodiamina.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** como hidrocarburo se usa benceno y como reactivo de aminación se usa amoníaco, y como aminohidrocarburo se produce anilina.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** como hidrocarburo se usa metano y como reactivo de aminación se usa amoníaco, y como aminohidrocarburo se produce al menos una amina del grupo metilamina, dimetilamina y trimetilamina.