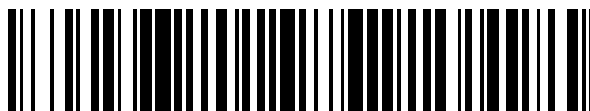


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 108**

51 Int. Cl.:

H01M 4/92 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2010 PCT/EP2010/054117**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2010 WO10115761**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2010 E 10711241 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2417058**

54 Título: **Procedimiento para la separación electroquímica de hidrógeno de una mezcla de reacción**

30 Prioridad:

06.04.2009 EP 09157394

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

10.11.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 589 108 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 separación electroquímica de hidrógeno de una mezcla de reacción

La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación electroquímica de hidrógeno de una mezcla de reacción por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a 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, así como a un reactor que está equipado con al menos un conjunto de membrana-electrodos.

En muchas reacciones químicas se producen mezclas de reacción, en las que como producto secundario se produce hidrógeno. En muchos casos es necesario separar el hidrógeno de la mezcla de reacción. Por ejemplo, el hidrógeno puede influir de manera desfavorable en la posición del equilibrio de la reacción y así conducir a rendimientos no satisfactorios del producto deseado. Además puede dificultar el hidrógeno en la mezcla de reacción el uso posterior del producto. Además representa el hidrógeno a este respecto un componente valioso de la mezcla de reacción.

Un ejemplo de una reacción química, en la que se produce una mezcla de reacción que contiene como producto secundario hidrógeno, es la conversión de compuestos alifáticos en compuestos aromáticos en condiciones no oxidativas. Ésta se designa como deshidroaromatización no oxidativa (DHAM). Mediante la ciclación deshidrogenante se producen a partir de compuestos alifáticos hidrocarburos aromáticos e hidrógeno. Por ejemplo se forman a partir de 6 mol de metano 1 mol de benceno y 9 mol de hidrógeno.

La DHAM es también un ejemplo de una reacción, en la que el hidrógeno que se forma influye de manera indeseada en el equilibrio de la reacción. Cuanto más hidrógeno esté contenido en la mezcla de reacción, menos metano se convierte en benceno. Las consideraciones termodinámicas muestran en la DHAM de metano una limitación de la reacción mediante la posición del equilibrio (D. Wang, J. H. Lunsford y M. P. Rosynek, "Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene", Journal of Catalysis 169, 347-358 (1997)). Los cálculos 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 en 100 kPa y 750 °C a aproximadamente el 17 %. La separación de hidrógeno de la mezcla de reacción puede aumentar el rendimiento.

La separación del hidrógeno de la mezcla de reacción está unida con frecuencia con un alto coste mecánico y uso de energía.

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 los documentos US 7.019.184 B2 y GB 1.179.033. 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.

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 membrana está constituida a este respecto habitualmente por chapa de Pd o polímeros porosos. La velocidad de difusión depende a 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. Para conseguir velocidades de difusión más altas debe trabajarse por consiguiente con diferencias de presión más altas, que exigen altos requerimientos a la estabilidad mecánica de la membrana, 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.

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, página 6, Chesterfield, Missouri, USA, 2005 Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

5 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.

10 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 separarse la mezcla a este respecto libre de hidrógeno de nuevo en una reacción, debe calentarse ésta también de nuevo hasta la correspondiente temperatura de reacción, por ejemplo hasta de 600 °C a 1000 °C durante la deshidroaromatización.

15 La separación de hidrógeno de una mezcla de hidrógeno y metano se describe por B. Ibeh *et al.* (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 *et al.* 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.

20 Ni la adsorción por cambio de presión ni la caja fría son adecuados para la separación de hidrógeno de una mezcla de reacción, mientras que discurre la reacción.

25 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la separación electroquímica de hidrógeno de una mezcla de reacción R que contiene hidrógeno por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a 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 contenido en la mezcla de reacción R en el catalizador de ánodo para dar protones y los protones tras atravesar la membrana en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo de acuerdo con I) se reducen para dar hidrógeno y/o II) se hacen reaccionar con oxígeno para dar agua, procediendo el oxígeno de un flujo O que contiene oxígeno, que se lleva a contacto con el lado del material permeado de la membrana, en el que se usa como membrana que conduce protones de manera selectiva una membrana cerámica, caracterizado porque el hidrógeno se separa directamente de la zona de reacción, en la que se forma la mezcla de reacción R y por que en el caso de la reacción que forma hidrógeno se trata de la deshidroaromatización no oxidativa de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de C en presencia de un catalizador. Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la separación de hidrógeno de una mezcla de reacción que contiene hidrógeno, que evite los inconvenientes de los procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la separación de hidrógeno. En particular debe posibilitarse separar el hidrógeno directamente de la zona de reacción para poder influir durante las reacciones que forman hidrógeno en la posición del equilibrio de reacción. El procedimiento debe ayudar a aprovechar los productos de partida usados en la reacción y el hidrógeno existente en la mezcla de reacción. Además debe presentar un balance de energía a ser posible favorable y debe ser mecánicamente poco costoso.

45 El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la separación electroquímica de hidrógeno de una mezcla de reacción R que contiene hidrógeno por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a 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 contenido en la mezcla de reacción R en el catalizador de ánodo para dar protones y los protones tras atravesar la membrana en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo de acuerdo con

I se reducen para dar hidrógeno y/o

II se hacen reaccionar con oxígeno para dar agua, procediendo el oxígeno de un flujo O que contiene oxígeno, que se lleva a contacto con el lado del material permeado de la membrana.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención tiene en comparación con los procedimientos descritos en el estado de la técnica la ventaja de que el hidrógeno se separa electroquímicamente de la mezcla de reacción R que contiene hidrógeno. La fuerza motriz de la separación de hidrógeno se basa o bien en una diferencia de potencial entre los dos lados de la membrana permeable para protones de manera selectiva (alternativa I), o se basa en la entalpía libre negativa de la reacción de hidrógeno y oxígeno para dar agua (alternativa II).

55

5 Mediante el uso de membranas que conducen protones de manera selectiva puede hacerse funcionar el procedimiento en gran parte independientemente de las diferencias de presión, tal como son necesarias en el uso de membranas permeables a moléculas de hidrógeno de manera selectiva. Debido a ello puede realizarse la separación de hidrógeno con presiones más bajas y diferencias de presión, prescindiéndose completamente de manera preferente de una diferencia de presión aplicada desde el exterior. Debido a ello se reduce claramente la sollicitación mecánica de la membrana, lo que conduce a un aumento de su estabilidad a largo plazo. Además se amplía la elección de materiales que se tienen en cuenta para la membrana.

10 La posibilidad de separar el hidrógeno de la mezcla de reacción con presiones más bajas, ahorra además procedimientos de separación mecánicamente costosos, tal como son necesarios en la adsorción por cambio de presión o con el uso de una "caja fría".

Además presenta el procedimiento de acuerdo con la invención un balance de energía mejorado, dado que se evitan cambios de temperatura que requieren energía tal como los ciclos de enfriamiento y calentamiento. La separación del hidrógeno de la mezcla de reacción puede conducir además con reacciones de equilibrio, tal como la DHAM, a un desplazamiento del equilibrio hacia el producto objetivo y con ello a rendimientos más altos.

15 La separación electroquímica de hidrógeno es claramente más eficaz en comparación con la separación de hidrógeno por medio de una membrana selectiva para hidrógeno. Por tanto puede reducirse la superficie de membrana necesaria o en caso de igual superficie de membrana puede separarse claramente más hidrógeno de la mezcla de reacción. La cantidad de hidrógeno que queda en la mezcla de reacción tras la separación es a este respecto claramente más baja que en la separación por medio de una membrana selectiva para hidrógeno.

20 Si el procedimiento de acuerdo con la invención se hace funcionar de acuerdo con la alternativa I, se obtiene con el procedimiento hidrógeno muy puro. El hidrógeno muy puro puede usarse en muchas reacciones o procesos posteriores, que reaccionan de manera sensible frente a impurezas y por consiguiente representa un producto secundario valioso.

25 Si el procedimiento de acuerdo con la invención se hace funcionar de acuerdo con la alternativa II, se libera durante el procedimiento energía eléctrica y calor. Esta energía puede aprovecharse para el funcionamiento del procedimiento de acuerdo con la invención. Debido a ello se mejora adicionalmente el balance de energía del procedimiento de acuerdo con la invención.

30 Dependiendo del modo de funcionamiento puede controlarse así por el usuario si se obtiene más o exclusivamente hidrógeno o más o exclusivamente energía eléctrica y calor durante el procedimiento, en particular puede proporcionarse la energía eléctrica necesaria para la separación del hidrógeno de acuerdo con la alternativa I mediante la separación simultánea de hidrógeno de acuerdo con la alternativa II.

A continuación se describe en detalle la invención.

35 De acuerdo con la invención se separa al menos una parte del hidrógeno contenido en la mezcla de reacción R electroquímicamente por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a gases, transportándose el hidrógeno que va a separarse en forma de protones mediante el transporte de membrana. Como conjunto de membrana-electrodos (MEA) se designan los electrodos con la membrana dispuesta entre medias. De acuerdo con la invención, el MEA hermético a gases presenta al menos una membrana conductora de protones de manera selectiva.

40 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. El otro lado de la membrana se designa a continuación como lado del material permeado. En el lado del material permeado se descarga el hidrógeno producido de acuerdo con la alternativa I y/o el agua producida de acuerdo con la alternativa II. 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 y 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 (alternativa I) o se hacen reaccionar con oxígeno para dar agua (alternativa II). De acuerdo con la alternativa II se conduce para ello a lo largo del lado del material permeado un flujo O que contiene oxígeno y se lleva a contacto con la membrana. En la alternativa I debe usarse energía eléctrica para el transporte de protones por la membrana, que se alimenta mediante aplicación de una tensión continua en los dos lados de la membrana por medio de electrodos. En la alternativa II se produce energía eléctrica.

50 Por mezcla de reacción se entiende en el contexto de la presente invención mezclas que se obtienen mediante una reacción química. Por reacción química se entiende reacciones, en las que a partir de uno o varios compuestos de partida químicos se preparan uno o varios compuestos de producto. Las mezclas que se obtienen únicamente

mediante mezclado físico sin reacción química no son mezclas de reacción en el sentido de la presente invención. Tampoco mezclas que se producen de manera natural, tal como gas natural, no son mezclas de reacción en el sentido de la presente invención.

5 En una forma de realización preferente se usan directamente las mezclas de reacción. Directamente significa en este contexto que la mezcla de reacción se usa inmediatamente en el procedimiento de acuerdo con la invención sin purificación o procesamiento previos.

Preferentemente se usa una mezcla de reacción R que procede de una reacción que forma hidrógeno. Además preferentemente se separa el hidrógeno directamente de la zona de reacción, en la que se forma la mezcla de reacción R.

10 De manera especialmente preferente se separa el hidrógeno de la zona de reacción, mientras que tiene lugar la reacción que conduce a la mezcla de reacción R.

15 El hidrógeno obtenido de acuerdo con la alternativa I presenta una alta pureza. Éste puede acumularse y venderse o usarse para la generación de energía. Debido a la alta pureza puede usarse el hidrógeno también en otras reacciones o procesos químicos, que reaccionan de manera sensible a impurificaciones. En el procedimiento de acuerdo con la alternativa II se libera calor y energía eléctrica. El calor puede usarse por ejemplo para el calentamiento de la reacción, en la que se forma la mezcla de reacción R.

20 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 o del agua 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 o del agua formados.

25 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.

30 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.

35 La membrana usada de acuerdo con la invención conduce de manera selectiva protones, es decir en particular, que ésta no es conductora de electrones. En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse como membrana que conduce protones en principio todos los materiales que se usan en el estado de la técnica como material de membrana para células de combustible (patrón SOFC (*solid oxide fuel cell*)).

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.

40 Ejemplos de cerámicas que conducen protones son SrCeO₃, BaCeO₃, Yb:SrCeO₃, 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, SnP₂O₇, Sn_{1-x}In_xP₂O₇ (x = 0,0 - 0,2). Los materiales adecuados para la formación de ánodo y cátodo se describen por ejemplo en Journal of Power Sources 180, (2008), 15-22.

50 Para la formación de un ánodo en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse todos los materiales que se usan en el estado de la técnica como materiales de ánodo para células de combustible (patrón SOFC (*solid oxide fuel cell*)). Los materiales adecuados para la formación de un ánodo son por ejemplo Ni, Pd, Pt, Ag, Cu, Fe, Cr, Ti, V, Mn, Au, Mo, carburo de molibdeno, W, carburo de wolframio, Re, Ru, Co, Zr, Rh, Ir, Y, Nb, formas eléctricamente conductoras de carbono tales como hollín, grafito y nanotubos así como aleaciones y mezclas de

estos elementos. Además son adecuadas por ejemplo aleaciones de Pt/Ni, óxidos de hierro cargados de Pd, tales como FeO, Y:BaCeO₃ impurificado con Pr, BaCeYO₃, Ni-BaCeSmO₃, Ni-BaCeGdO₃ y Ni-BaCeNdO₃.

- 5 Para la formación de un cátodo en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse todos los materiales que se usan en el estado de la técnica como materiales de cátodo para células de combustible (patrón SOFC (*solid oxide fuel cell*)). Los materiales adecuados para la formación de un cátodo son por ejemplo Ni, Pd, Pt, Ag, Cu, Fe, Cr, Ti, V, Mn, Au, Mo, carburo de molibdeno, W, carburo de wolframio, Re, Ru, Co, Zr, Rh, Ir, Y, Nb, formas eléctricamente conductoras de carbono tales como hollín, grafito y nanotubos así como aleaciones y mezclas de estos elementos. Además son adecuados por ejemplo BaCePrYO₃, BaPrCoO₃, BaPrYO₃, LaCaFeCoO₃, BaSrCoFeO₃+BaCeSmO₃, LaSrCoO₃+BaCeGdO₃ y LaSrCoO₃+BaCeNdO₃.
- 10 Los materiales de ánodo y cátodo mencionados anteriormente pueden combinarse de manera discrecional. Las combinaciones adecuadas de ánodo y cátodo para la formación de una unidad de membrana-electrodos (ánodo/cátodo) son por ejemplo Pt/Pt, Ni/Ni, Pd/Pd, Cu/Cu, Ag/Ag, Fe/Fe, Cr/Cr, Ti/Ti, V/V, Mn/Mn, Au/Au, Pt/Pd, Pd/Pt, Ni/Pt, Pt/Ag, FeO cargado con Pd/BaPrCoO₃, Y:BaCeO₃ impurificado con Pr/BaPrYO₃, Pt/LaCaFeCOO₃, BaCeYO₃/Pt, Ni-BaCeSmO₃/BaSrCoFeO₃+BaCeSmO₃, Ni-BaCeGdO₃/LaSr-CoO₃+BaCeGdO₃, Ni/BaCePrYO₃, Ni-BaCeNdO₃/LaSrCoO₃+BaCeNdO₃ y Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}O_{3-α} (BSCFO) solo o en mezcla con Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}.

20 En una forma de realización preferente se obtienen para la formación de una unidad de membrana-electrodos (ánodo/cátodo) como membrana una cerámica que conduce protones o un óxido del grupo SrCeO₃, BaCeO₃, Yb:SrCeO₃, Nd:BaCeO₃, Gd:BaCeO₃, Sm:BaCeO₃, BaCaNdO₉, Y:BaCeO₃, Y:BaZrCeO₃, Y:BaCeO₃ impurificado con Pr, Gd:BaCeO₃, Ba-Ce_{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}O₃; 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_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73} (BCN18), (La_{1,95}Ca_{0,05})Zr₂O_{7-α}, La₂Ce₂O₇, Eu₂Zr₂O₇, H₂S/(B₂S₃ o Ga₂S₃)/GeS₂, SiS₂, As₂S₃ o Csl; BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-α} (BCGO); BaCeO₃ impurificado con Gd tal como BaCe_{0,85}Y_{0,5}O_{3-α} (BCY15) y BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{3-α} o mezclas de los materiales mencionados anteriormente y que contienen como combinación de ánodos/cátodos Pt/Pt, Ni/Ni, Pd/Pd, Pt/Ni, Pt/Pd, Ni/Pt, Ni/Pd, Pd/Pt o Pd/Ni.

- 25 De acuerdo con una forma de realización preferente de la presente invención se realiza la separación del hidrógeno de la mezcla de reacción R en un reactor, que está equipado con al menos un MEA, de modo que la zona de reacción se encuentre en el lado del material retenido de la membrana o forme éste. Esto puede realizarse por ejemplo en un reactor, cuyas paredes exteriores están formadas al menos parcialmente de MEA. Los reactores para la separación del hidrógeno equipados con al menos un MEA son igualmente objeto de la presente invención.
- 30 Una descripción de tipos de reactores que mediante modificación con al menos un MEA pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, la contiene "Catalytica[®] Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" (número de estudio 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, EE.UU.).

35 Las formas de reactor adecuadas son reactores de lecho fluidizado, reactores de lecho fluidizado circulante, reactores de lecho sólido, reactores tubulares de lecho sólido y reactores de haz tubular. En reactores tubulares de lecho sólido y reactores de haz tubular se encuentra el catalizador como lecho sólido en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción, presentando la pared externa del reactor al menos un MEA. Los diámetros internos del tubo de reacción habituales ascienden a aproximadamente de 10 a 15 cm. Un reactor de haz tubular de aromatización deshidrogenante típico comprende aproximadamente de 300 a 1000 tubos de reacción.

- 40 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención presentan también los tubos de reacción individuales en cada caso al menos un MEA, de modo que se garantice un transporte de hidrógeno continuo desde los tubos de reacción hacia la pared exterior del reactor.

45 La reacción que conduce a la mezcla de reacción R puede realizarse también de manera heterogéneamente catalizada en el lecho fluidizado o en el lecho fluidizado circulante, presentando la pared exterior del reactor preferentemente al menos un MEA.

50 La reacción que conduce a la mezcla de reacción puede realizarse también en un reactor de rejillas, presentando de acuerdo con una forma de realización preferente la pared exterior del reactor al menos un MEA. El reactor contiene uno o varios lechos de catalizador sucesivos. Por los lechos de catalizador atraviesa gas de reacción preferentemente de manera radial o axial. En general se hace funcionar un reactor de rejillas de este tipo con un lecho sólido de catalizador. En el caso más sencillo están dispuestos los lechos sólidos de catalizador en un reactor de horno de cuba de manera axial o en las rendijas anulares de rejillas cilíndricas dispuestas de manera concéntrica. Un reactor de horno de cuba corresponde a un reactor de rejillas con solo una rejilla.

La separación del hidrógeno puede realizarse a temperaturas de 200 °C a 1200 °C, preferentemente de 500 °C a 1100 °C, de manera especialmente preferente de 600 °C a 1000 °C.

- 5 La separación del hidrógeno se realiza preferentemente con presiones de 50 a 1000 kPa, preferentemente de 100 a 600 kPa, de manera especialmente preferente de 100 a 400 kPa. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se encuentra la diferencia de presión entre el lado del material retenido y el lado del material permeado de la membrana por debajo de 100 kPa, preferentemente por debajo de 50 kPa, de manera especialmente preferente no existe ninguna diferencia de presión.
- La separación del hidrógeno de acuerdo con la alternativa I se realiza de acuerdo con la invención con tensiones de 0,05 a 2000 mV, preferentemente de 100 a 1500 mV, de manera especialmente preferente de 100 a 900 mV y de manera muy especialmente preferente de 100 a 800 mV frente a un RHE (electrodo de referencia de hidrógeno).
- 10 El flujo que contiene oxígeno, que se usa de acuerdo con la alternativa II, contiene de acuerdo con la invención al menos el 15 % en mol, preferentemente al menos el 20 % en mol 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.
- 15 El caudal del flujo O se selecciona de modo que la cantidad de O₂ asciende estequiométricamente a de 1 a 10 veces, preferentemente de 1,2 a 5 veces y de manera especialmente preferente de 1,5 a 2,5 veces la cantidad de H₂.
- De acuerdo con la invención se separa al menos una parte del hidrógeno contenido en la mezcla de reacción R. 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 %.
- 20 El hidrógeno obtenido en el lado del material permeado de acuerdo con la alternativa I contiene habitualmente como máximo el 5 % en mol, preferentemente como máximo el 2 % en mol y de manera especialmente preferente como máximo el 1 % en mol de compuestos que no son hidrógeno.
- 25 El hidrógeno puede separarse de acuerdo con la invención según la alternativa I, según la alternativa II o según las dos alternativas. Esto último significa que al menos una parte del hidrógeno se obtiene como hidrógeno y al menos una parte del hidrógeno se obtiene como agua con generación de energía eléctrica. El usuario puede adaptar según la necesidad cuanto del hidrógeno contenido en el flujo de producto P se separa en cada caso según la alternativa I y II. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se separa en la separación del hidrógeno según la alternativa I y II al menos tanto hidrógeno de acuerdo con II que el flujo generado a este respecto sea suficiente para cubrir la necesidad de energía para la separación de hidrógeno de acuerdo con la alternativa I.
- 30 Si se separa el hidrógeno de la mezcla de reacción R de acuerdo con las dos alternativas I y II, entonces se realiza esto preferentemente de manera espacialmente separada, dado que en presencia de oxígeno en el lado del material permeado reaccionan habitualmente los protones directamente para dar hidrógeno. La mezcla de reacción puede conducirse por ejemplo sucesivamente en primer lugar a lo largo de un MEA, que en el lado del material permeado se encuentra en contacto con un flujo O, de modo que una parte del hidrógeno se separa como agua. A continuación se conduce la mezcla de reacción R a lo largo de un MEA, en el que se ha aplicado una tensión, de modo que se separa el hidrógeno como hidrógeno. La separación espacial entre las dos alternativas I y II puede consistir también en que el flujo de producto P se conduce entre dos membranas por ejemplo opuestas, de las cuales una se encuentra en contacto en el lado del material permeado con un flujo O y en la otra se aplica una tensión. A este respecto se encuentran los MEA de acuerdo con una forma de realización preferente en el reactor en el que se forma la mezcla de reacción R y de manera especialmente preferente forman los MEA al menos una parte del límite espacial de la zona de reacción en la que tiene lugar la reacción que conduce a la mezcla de reacción R.
- 35 40 En el caso de las reacciones que conducen a las mezclas de reacción R que contienen hidrógeno, puede tratarse por un lado de reacciones, a las que se añade a priori hidrógeno para prolongar por ejemplo la duración del catalizador usado en la reacción, o puede tratarse de reacciones en las que se produzca hidrogeno como un producto de reacción.
- 45 De acuerdo con la invención preferentemente, en el caso de la reacción que forma hidrógeno, que conduce a la mezcla de reacción R se trata de la deshidroaromatización de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono. A este respecto tiene lugar de acuerdo con la invención la reacción del flujo de productos de partida E en condiciones no oxidativas en presencia de un catalizador para dar un flujo de producto P que contiene hidrocarburos aromáticos. Los compuestos alifáticos C₁-C₄ contenidos en el flujo de productos de partida E reaccionan con deshidrogenación y ciclación para dar los correspondientes compuestos aromáticos, liberándose hidrógeno.
- 50 Mediante la separación continua del hidrógeno que se produce en la aromatización deshidrogenante del interior del reactor, o sea de la zona de reacción, se desplaza el equilibrio de la reacción de mezcla de gases que contiene metano para dar hidrocarburos aromáticos hacia los hidrocarburos aromáticos. Por tanto es posible realizar la

- aromatización deshidrogenante a temperaturas claramente más bajas, o elevar a la misma temperatura el rendimiento de metano. Los cálculos de ejemplo muestran con la suposición de que solo se forme benceno, que a 750 °C se hace reaccionar el 10,9 % de metano para dar benceno. Si se separa el 40 % del hidrógeno formado directamente de la zona de reacción, puede realizarse la reacción con el mismo rendimiento a 679 °C. A la inversa puede aumentar la conversión de metano desde el 10,9 % en mol hasta casi el 22 % en mol, cuando se separan a 750 °C de temperatura de reacción de los 0,0206 kg de H₂/ kg de CH₄ que se producen en el equilibrio electroquímicamente 0,02 kg de H₂ / kg de CH₄.
- 5
- 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 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. De manera muy especialmente preferente, el flujo de productos de partida E está libre de oxígeno. Igualmente se prefiere especialmente una concentración de agentes oxidantes en el flujo de productos de partida E que sea igual de alta o más baja que la concentración de agentes oxidantes en la fuente de la que proceden los compuestos alifáticos C₁-C₄.
- 10
- De acuerdo con la invención, el flujo de productos de partida 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 productos de partida E contiene al menos el 50 % en mol, preferentemente al menos el 60 % en mol, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en mol, de manera extraordinariamente preferente al menos el 80 % en mol, en particular al menos el 90 % en mol de compuestos alifáticos C₁-C₄.
- 15
- Entre los compuestos alifáticos se usan de manera especialmente preferente los alcanos saturados, conteniendo entonces el flujo de productos de partida E preferentemente al menos el 50 % en mol, preferentemente al menos el 60 % en mol, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en mol, de manera extraordinariamente preferente al menos el 80 % en mol, en particular al menos el 90 % en mol de alcanos con 1 a 4 átomos de C.
- 20
- 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 productos de partida E contiene preferentemente al menos el 50 % en mol, preferentemente al menos el 60 % en mol, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en mol, de manera extraordinariamente preferente al menos el 80 % en mol, en particular al menos el 90 % en mol de metano.
- 25
- 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 mol de metano, del 0,01 % al 15 % en mol de etano, del 0,01 % al 10 % en mol de propano, hasta el 6 % en mol de butano, hasta el 30 % en mol de dióxido de carbono, hasta el 30 % en mol de ácido sulfhídrico, hasta el 15 % en mol de nitrógeno y hasta el 5 % en mol 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.
- 30
- 35
- Los compuestos alifáticos C₁-C₄ contenidos en el flujo de productos de partida 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).
- 40
- En caso de que se use biogás como fuente de compuestos alifáticos C₁-C₄, el flujo de productos de partida E puede contener adicionalmente aún amoníaco, trazas de alcoholes de bajo peso molecular y otros aditivos típicos de biogás.
- 45
- En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse como flujo de productos de partida 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 productos de partida E GNL (gas natural licuado).
- Al flujo de productos de partida E puede añadirse adicionalmente hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno así como uno o varios gases nobles.
- De acuerdo con la invención se realiza la DHAM en presencia de catalizadores adecuados. Generalmente pueden usarse todos los catalizadores que catalizan la DHAM. 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.
- 50

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 pentasilico 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, Ámsterdam 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 de 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 e 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 a de 3 a 10 horas, de manera especialmente preferente a 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 disolución. 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 disolución 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 celulosa, derivados de celulosa tales como metilcelulosa, almidón tal como almidón de patata, cola para empapelar, acrilatos, poliácridatos, polimetacrilatos, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidona, poliisobutileno, politetrahidrofurano, 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 ejemplo compuestos que pueden dispersarse, suspenderse o emulsionarse en agua o mezclas acuosas de disolventes tales como poli(óxidos de alquileo), 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 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.
- 5 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 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, puede 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.
- 15 De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se usa el catalizador como cuerpo moldeado o fragmentos.
- 20 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.
- 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.
- 25 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 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.
- 30 Sin embargo es posible también realizar una activación, conteniendo el flujo de productos de partida 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 productos de partida 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 de 50 kPa a 200 kPa.
- 35 En otra forma de configuración también es posible añadir de manera adicional al alcano C₁-C₄ aún hidrógeno.
- 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.
- 40 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.
- 45 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.
- 50

ES 2 589 108 T3

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.

5 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.

10 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.

15 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 productos de partida E tales como N₂, He, Ne, Ar, sustancias añadidas al flujo de productos de partida E tales como H₂ así como impurezas ya existentes en el flujo de productos de partida E.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la separación electroquímica de hidrógeno de una mezcla de reacción R que contiene hidrógeno por medio de un conjunto de membrana-electrodos hermético a 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 contenido en la mezcla de reacción R en el catalizador de ánodo para dar protones y los protones tras atravesar la membrana en el lado del material permeado en el catalizador de cátodo de acuerdo con
- 10 I se reducen para dar hidrógeno y/o
II se hacen reaccionar con oxígeno para dar agua,
procediendo el oxígeno de un flujo O que contiene oxígeno, que se lleva a contacto con el lado del material permeado de la membrana,
- 15 en el que se usa como membrana que conduce protones de manera selectiva una membrana cerámica, caracterizado porque el hidrógeno se separa directamente de la zona de reacción, en la que se forma la mezcla de reacción R, y por que en el caso de la reacción que forma hidrógeno se trata de la deshidroaromatización no oxidativa de hidrocarburos alifáticos con 1 a 4 átomos de C en presencia de un catalizador.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción R procede de una reacción que forma hidrógeno.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se separa el hidrógeno de la mezcla de reacción R, mientras que tiene lugar la reacción que conduce a la mezcla de reacción R.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la separación simultánea del hidrógeno de acuerdo con I y II se usa en I al menos una parte del flujo generado en II.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la separación del hidrógeno de acuerdo con II al menos una parte del calor que se produce en II se alimenta a la zona de reacción.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el hidrógeno se separa de acuerdo con I con aplicación de una tensión de 0,05 a 2000 mV frente a un electrodo de referencia de hidrógeno.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el flujo O que contiene oxígeno contiene al menos el 15 % en mol de oxígeno.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como flujo O que contiene oxígeno se usa aire.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los electrodos del conjunto de membrana-electrodos están configurados como electrodos de difusión de gas.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el hidrógeno se separa a de 200 °C a 1200 °C.
- 35 11. Reactor que presenta al menos una zona de reacción y al menos un conjunto de membrana-electrodos hermético a 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 la zona de reacción se encuentra en el lado del material retenido del conjunto de membrana-electrodos para la realización del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.