(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 723 881**

(51) Int. Cl.:

C25B 3/00	(2006.01)	***B29C 43/20***	(2006.01)
C25B 9/04	(2006.01)		
C25B 11/03	(2006.01)		
C25B 11/04	(2006.01)		
B29L 31/34	(2006.01)		
B29K 505/00	(2006.01)		
B29C 37/00	(2006.01)		
B29K 29/00	(2006.01)		
B29C 43/52	(2006.01)		
B29K 105/16	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2014** **PCT/IB2014/060276**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014** **WO14155360**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2014** **E 14723117 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** **EP 2980275**

(54) Título: **Conjunto de electrodos/electrolito, reactor y método para aminación directa de hidrocarburos**

(30) Prioridad:

28.03.2013 PT 10686013

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.09.2019

(73) Titular/es:

BONDALTI CHEMICALS, S.A. (100.0%)
Quinta da Indústria - Beduído
3680-680 Estarreja, PT

(72) Inventor/es:

MAGALHÃES MENDES, ADÉLIO MIGUEL;
FRANÇA GOMES RIBEIRO, ALEJANDRO;
DIAS CATARINO, MARGARIDA;
PIMENTEL FÉLIX, ANA SOFIA y
DE OLIVEIRA PINHO, MÁRIO JORGE

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 723 881 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

Conjunto de electrodos/electrolito, reactor y método para aminación directa de hidrocarburos

Campo de la invención

La presente invención divulga una celda electroquímica o un conjunto de electrodos/electrolitos (generalmente denominado en inglés como Ensamblaje de Electrodos de Membrana - MEA), un reactor químico/electroquímico y un método para la aminación directa de hidrocarburos, a saber, la aminación directa de benceno a anilina.

El MEA se puede insertar en un reactor químico/electroquímico de membrana, preferiblemente utilizado para la aminación directa de hidrocarburos, a saber, benceno. Sin embargo, la aminación directa es una reacción fuertemente limitada por el equilibrio termodinámico.

Se ha verificado que el MEA utilizado en el reactor químico/electroquímico permite un bombeo electroquímico mejorado del hidrógeno formado dentro del medio de reacción y la promoción electroquímica de la reacción de aminación.

Antecedentes de la invención

La aminación directa de benceno se propuso por primera vez en 1917 y desde entonces se han hecho esfuerzos para aumentar la conversión de esta reacción limitada por el equilibrio termodinámico. Los mejores resultados reportados hasta 2007 se presentan en los documentos de EE. UU. No. 3,919,155, EE.UU. No. 3,929,889, EE.UU. No. 4,001,260, y EE. UU. No. 4,031,106 de Dupont, que revela un catalizador de $Ni/NiO/ZrO_2$ cuyo oxígeno del óxido de níquel reacciona con el hidrógeno formado en la aminación, produciendo agua. Este catalizador es regenerable después de una reacción química. El sistema de reacción permitió obtener una conversión de aproximadamente el 13%, operando a 300°C y a 300 bar.

El documento WO 2007/025882 de BASF, divulga el uso de un reactor catalítico de membrana de paladio o aleación de paladio para llevar a cabo la aminación directa de benceno. Se divulga un proceso en el que el hidrógeno se elimina del sistema de reacción bajo la influencia de la diferencia de presión parcial entre el retenido (medio de reacción) y el permeado. Al permeado se le aplica una corriente de gas de limpieza o incluso oxígeno, con la cual reacciona el hidrógeno permeado, manteniendo así su presión parcial muy baja en el lado del permeado. Según los inventores, este sistema permite aumentar la conversión de benceno a anilina en un 20%.

El documento WO 2011055343 divulga un reactor electroquímico para la aminación directa de benceno, con bombeo electroquímico de oxígeno o hidrógeno. Este tipo de reactor está equipado con un electrolito cerámico conductor de iones (de hidrógeno u oxígeno) e impermeable a especies no iónicas. El reactor propuesto funciona de manera similar a una celda de combustible, donde las reacciones de oxidación y reducción ocurren en los electrodos ubicados en ambos lados del electrolito. La configuración de este tipo de reactor se utiliza para suministrar oxígeno de forma selectiva o eliminar el hidrógeno de la zona catalítica de la aminación directa de benceno.

Las celdas de combustible que usan electrolitos cerámicos se denominan celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Estas celdas han ganado especial interés ya que presentan ventajas sobre otros tipos de celdas de combustible (por ejemplo, celdas con electrolito polimérico).

Un electrolito sólido puede operar a temperaturas más altas, favoreciendo así la cinética de las reacciones químicas y electroquímicas, puede funcionar con la alimentación directa de hidrocarburos (con o sin reformado interno), son más estables mecánicamente y son químicamente compatibles con el monóxido de carbono. Los primeros electrolitos sólidos propuestos para celdas de combustible estaban compuestos de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (circonia estabilizada con itria - YSZ). Estos electrolitos, basados en iones de oxígeno conductores de cerámica, son todavía los más utilizados en las celdas de combustible de óxido sólido, ya que presentan una buena conductividad iónica, son mecánicamente resistentes, y son compatibles con atmósferas oxidantes y reductoras. Sin embargo, tienen el inconveniente de que su temperatura de operación óptima está cerca de los 800°C [1, 2].

El desarrollo de nuevos electrolitos basados en la conducción de iones de hidrógeno ha ganado un gran apoyo en los últimos años. Los electrolitos basados en óxido de cerio han reemplazado a YSZ, ya que permiten bajar la temperatura de operación de la SOFC a aproximadamente 500°C. Los electrolitos más comunes conocidos son los que contienen ceratos de bario dopados con itrio (cerato de bario dopado con itria, BCY). Esos materiales presentan valores de conductividad protónica considerables y una temperatura inferior a 600°C. Debido a sus características, este tipo de materiales son los más interesantes para los procesos en los que la separación y la formación de hidrógeno son necesarias [1, 2].

El documento US 20120231366 divulga un ánodo de celda de combustible que comprende un compuesto de metal fundido de cerámica porosa de un metal o aleación de metal, por ejemplo, estaño o una aleación de estaño, infundida en una cerámica donde el metal es líquido a las temperaturas de una celda de combustible de óxido sólido operacional, que exhibe alta movilidad de iones de oxígeno. El ánodo puede emplearse en una SOFC con un electrolito delgado que puede ser una cerámica de la misma composición o similar a la infundida con el metal líquido del ánodo de material compuesto de metal fundido cerámico poroso. Los espesores del electrolito se pueden reducir a un mínimo que permita una mayor eficiencia de la SOFC así construida. Este documento no divulga el uso de cerato de bario como fracción cerámica del ánodo como se reivindica en la presente solicitud.

El documento US 2011189559 divulga la conversión de combustibles gaseosos o gasificables con alto contenido de metano, tales como gas natural, biogás, gas de síntesis o gas proveniente de diversos rechazos de procesos industriales, con o sin desulfuración previa y eliminación de otros contaminantes, en una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), con ánodos especiales, basados en óxidos mixtos u óxidos metálicos con una estructura de tipo perovskita, ya sea nanoestructurada, en hidrocarburos ligeros, principalmente etileno y etano. Este documento no divulga la presencia de un cerato de bario dopado con itrio o dopado con itrio y zirconia tanto en la fracción cerámica del ánodo como en el electrolito, como es el caso de la presente invención.

El documento US2009075138 divulga un dispositivo electroquímico que incluye al menos un electrodo de soporte poroso que incluye al menos un material conductor de forma electrónica y al menos un material conductor de forma iónica; al menos una membrana de electrolito; y al menos un contraelectrodo poroso. Este documento no divulga la presencia de un cerato de bario dopado con itrio o dopado con itrio y zirconia tanto en la fracción cerámica del ánodo como en el electrolito, como es el caso de la presente invención.

El documento US20030021900 divulga un proceso que proporciona un método simple y económico para fabricar una película cerámica delgada de alta densidad y libre de grietas. Los pasos implican depositar una capa de un material cerámico sobre un sustrato poroso o denso. La capa depositada se compacta y luego el laminado resultante se sinteriza para lograr una densidad más alta de lo que hubiera sido posible sin la etapa de compactación previa a la combustión. Este documento no divulga la presencia de un cerato de bario dopado con itrio o dopado con itrio y zirconia tanto en la fracción cerámica del ánodo como en el electrolito, como es el caso de la presente invención.

El documento Jeffery J. Haslam et al. "Effects of the Use of Pore Formers on Performance of an Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell" divulga los efectos de la cantidad de formador de poros utilizado para producir porosidad en el ánodo de una celda de combustible de óxido sólido plana soportada por el ánodo. Se probaron celdas de combustible con cantidades variables de porosidad producidas usando almidón de arroz como formador de poros. Este documento no divulga el uso de cerato de bario como fracción cerámica del ánodo como se reivindica en la presente solicitud.

Resumen

La presente invención describe un conjunto de electrodos/electrolito (conjunto de electrodo de membrana - MEA), un reactor de membrana electroquímico y un método para la aminación directa de hidrocarburos, a saber, para la aminación directa de benceno a anilina, y un método para la preparación de dicho conjunto de electrodos/electrolito, (MEA). La solución presentada permite el aumento de la conversión de la aminación directa de hidrocarburos a más del 60%, incluso a bajas temperaturas, es decir, a temperaturas inferiores a 450°C, en particular entre 200°C y 450°C; preferentemente entre 300°C y 400ºC.

El conjunto de electrodos/electrolito (MEA) de la presente invención comprende:

- un conductor de ánodo, electrones y protones, que comprende una matriz porosa de material compuesto, en donde dicha matriz porosa compuesta comprende:

- una fracción cerámica comprendida de cerato de bario dopado con itrio o itrio y circonio;

- un catalizador metálico seleccionado de níquel, óxido de níquel y mezclas de los mismos, en el que la porosidad del ánodo oscila entre 10-40%;

- un cátodo poroso, un electrón y un conductor de protones, y que comprende un electrocatalizador;

- un electrolito no poroso, conductor de protones y iones eléctricamente aislante, ubicado entre el ánodo y el cátodo, que comprende una cerámica de material compuesto.

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrolito (MEA), el catalizador de ánodo comprende un metal dopado con al menos un elemento de la siguiente lista: aluminio, cobalto, cobre, cromo, estaño, estroncio, hierro, gadolinio, indio, iridio, itrio, lantano, litio, manganeso, molibdeno, niobio, oro, paladio, platino, plata,

praseodimio, rutenio, titanio, zinc, o mezclas de los mismos. Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodo/electrolito (MEA), el metal del ánodo es níquel, óxido de níquel o mezclas de los mismos.

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrólito (MEA), la matriz del ánodo comprende:

- una cerámica que comprende cerato de bario dopado con itrio o con itrio y circonio o mezclas de los mismos;

- al menos un metal seleccionado de la siguiente lista: aluminio, cobalto, cobre, cromo, estaño, estroncio, hierro, gadolinio, indio, iridio, itrio, lantano, litio, manganeso, molibdeno, niobio, oro, paladio, platino, plata , rutenio, titanio, zinc, o mezclas de los mismos.

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrólito (MEA), el soporte cerámico de la matriz del ánodo comprende cerato de bario dopado con itrio - BaCeYO o BCY.

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrolito (MEA), el ánodo comprende nanopartículas de Ni y BCY, donde Ni es conductor de electrones y catalizador químico (catalizador para la reacción de aminación) y catalizador electroquímico (catalizador para oxidar el hidrógeno atómico o molecular a protones), mientras que además permite la conducción de protones.

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrólito (MEA), el soporte cerámico de la matriz del ánodo comprende cerato de bario dopado con itrio y circonio.

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrólito (MEA) en términos de estabilidad, el ánodo comprende cerato de níquel y bario dopado con itrio y circonio (BaZrCeYO (BZCY)).

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrólito (MEA), el ánodo comprende una mezcla homogénea de 30% (p/p) a 70% (p/p) de dicho catalizador conductor electrónico, óxido de níquel; y del 70% (p/p) al 30% (p/p) de la fracción cerámica del cermet, preferiblemente BCY.

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrólitos (MEA) de la presente invención, el electrolito comprende al menos un elemento de la siguiente lista: aluminio, bario, calcio, cerio, cobre, estroncio, gadolinio, itrio, indio, lantano niobio, neodimio, praseodimio, samario, titanio, zirconio o mezclas de los mismos; preferiblemente cerato de bario dopado con itrio (BCY) o cerato de bario dopado con itrio y circonio (BZCY).

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrolito (MEA) de la presente invención, el cátodo comprende al menos un metal seleccionado de la siguiente lista: aluminio, cobalto, cobre, cromo, estaño, estroncio, hierro, indio, iridio, itrio, litio, manganeso, molibdeno, niobio, oro, paladio, platino, plata, rutenio, titanio, zinc. A saber, platino nanoparticulado o platino nanoparticulado y BCY en el electrolito.

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrolitos (MEA) de la presente invención, el cátodo comprende al menos un elemento seleccionado de la siguiente lista: aluminio, bario, calcio, cerio, cobre, estroncio, gadolinio, itrio, lantano, niobio, neodimio, praseodimio, samario, titanio y circonio.

Para obtener los mejores resultados del conjunto de electrodos/electrolito (MEA) de la presente invención, el cátodo es platino, el ánodo es cerato de níquel y bario dopado con itrio, esta configuración particular mejora la eficiencia de la conversión de benceno a anilina incluso a bajas temperaturas.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un reactor electroquímico con bombeo electroquímico de hidrógeno para la aminación directa de hidrocarburos, a saber, benceno a anilina; este reactor comprende al menos una celda electroquímica que comprende al menos un conjunto de electrodos/electrolito (MEA) como se describe en esta divulgación, una cámara de ánodo, donde se produce la aminación referida, y una cámara de cátodo, donde se produce la reducción de protones. El ánodo y el cátodo de dicho conjunto de electrodos/electrólito están conectados eléctricamente, directamente o a través de una fuente de alimentación. La fuente de alimentación impone una diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de dicho conjunto de electrodos/electrolito, donde la diferencia de potencial aplicada puede oscilar preferiblemente entre 0.2 V y 1.5 V, preferiblemente entre 0.5 V y 1 V. La diferencia óptima de potencial depende de las condiciones operativas del reactor y del MEA, y puede incrementarse para evitar la deshidrogenación profunda de los reactivos, es decir, la eliminación de más de un átomo de hidrógeno por molécula de reactivo, preferiblemente inferior a 1.5 V. En esta realización, el hidrógeno molecular producido en el cátodo puede eliminarse más fácilmente alimentando un gas inerte en esta cámara, a saber, nitrógeno o vapor de agua.

En otras realizaciones del reactor, el ánodo está conectado eléctrica y directamente al cátodo, teniendo la cámara del cátodo para ser alimentada con un gas que lleva oxígeno, preferiblemente aire u oxígeno puro. Esta realización solo

es posible si, por las diferencias observadas en el potencial, no se produce una deshidrogenación profunda de los reactivos.

En otras realizaciones, la temperatura de funcionamiento del reactor descrito en la presente invención puede oscilar entre 200°C y 450ºC; preferiblemente entre 300°C y 400ºC; Sorprendentemente, permite mantener la reacción de conversión de anilina por encima del 60%. En otras realizaciones, la presión operativa del reactor descrito puede oscilar entre la presión atmosférica y 300 bar, más preferiblemente entre 7 bar y 30 bar.

La presente solicitud también se refiere a un método para obtener el conjunto de electrodos/electrólito descrito anteriormente, que comprende los siguientes pasos:

- obtener un ánodo (1) mezclando un catalizador conductor metálico y de electrones con unos protones conductores cerámicos y un aditivo orgánico; la proporción de óxido metálico en el conductor de iones varía de 30% (p/p) a 70% (p/p), y la concentración de aditivo orgánico - preferiblemente almidón o alcohol polivinílico - en la mezcla, varía entre 5% (p/p) al 30% (p/p) en presencia o ausencia de un disolvente;

- conformar la mezcla resultante - el ánodo (1) - en un troquel y prensar;

- depositar una capa de material compuesto cerámico impermeable a los reactivos y a los productos de dicha aminación - que corresponde al electrolito (2) - en el ánodo (1), y sinterizar a una temperatura entre 1300°C y 1600°C durante 5 h a 24 h, con una velocidad de calentamiento de entre $1°C·min^{-1}$ y $5°C·min^{-1}$ en una atmósfera oxidante;

- depositar el cátodo (3) sobre el ánodo (1)/electrolito (2) mediante el coprensado y cosinterización, pulverización del polvo húmedo;

- sinterizar el cátodo a una temperatura que oscila entre 900°C y 1100°C, preferiblemente durante 1 h a 5 h, con una velocidad de calentamiento que varía de $1°C·min^{-1}$> a $5°C·min^{-1}$, en una atmósfera oxidante.

- depositar el cátodo (3) sobre el ánodo (1)/electrolito (2) mediante el prensado y la cosinterización, pulverizando el polvo húmedo;

- sinterizar el cátodo a una temperatura que oscila entre 900°C y 1100°C, preferiblemente durante 1 h a 5 h, con una velocidad de calentamiento que varía de $1°C·min^{-1}$ a $5°C·min^{-1}$, en una atmósfera oxidante.

En otras realizaciones del método para obtener el conjunto de electrodo/electrolito descrito anteriormente, el cátodo (3) está comprendido por una o más capas que se obtienen después de la deposición de una capa delgada de material sobre el electrolito y su posterior sinterización, repitiendo el procedimiento hasta obtener el espesor deseado y la conductividad electrónica.

En otras realizaciones del conjunto de electrodos/electrólitos (MEA) descrito, puede presentar una configuración plana o tubular, y puede obtenerse por deposición del electrólito y el cátodo sobre el ánodo, seguido de prensado y sinterización. El grosor del electrolito puede variar, preferiblemente, entre 10 µm y 400 µm, mientras que el grosor del ánodo varia, preferiblemente, entre 100 µm y 1500 µm, y el grosor del cátodo varia preferiblemente, entre 1 µm y 100 µm. Esta configuración preferida aumenta el rendimiento de la conversión de benceno en anilina.

La presente invención divulga el método para la preparación y aplicación de un conjunto de electrodos/electrolito (generalmente denominado en inglés como Membrane Electrode Assembly - MEA) en la aminación directa de hidrocarburos, a saber, la aminación directa de benceno a anilina. El ánodo (1) se prepara utilizando óxidos conductores de protones y metales, que son simultáneamente activos para la aminación catalítica y directa de hidrocarburos, es decir, de benceno, y para una reacción electrooxidante de hidrógeno atómico o molecular que tiene lugar en los electrodos. El ánodo descubierto (1) demostró tener una gran actividad para la aminación de benceno, debido a la capacidad de bombeo electroquímico de hidrógeno atómico y el consiguiente efecto de la promoción electroquímica de la reacción de aminación. Los MEA desarrollados, cuando se insertan en un reactor electroquímico, permiten el aumento de la conversión de la aminación directa de benceno a anilina, que varía de 0.5% a aproximadamente 90%, a saber 50% a 60%.

Las realizaciones preferidas y más preferiblemente descritas son combinables.

Definiciones:

Nanopartículas: partículas con un tamaño inferior a 100 nm.

Nanodispersado: Dispersión que se verifica incluso a nanoescala, es decir, en una escala inferior a 100 nm.

Cámara de cátodo: cámara adyacente al cátodo, donde se produce la reducción de los protones de hidrógeno a hidrógeno molecular o su reacción con el oxígeno para formar agua.

Cámara de ánodo: cámara adyacente al ánodo, donde se produce la aminación y la formación de una reacción atómica o molecular de hidrógeno.

Dopado: se dice de un material al que se ha agregado otro material en una concentración muy baja, generalmente inferior al 1% (p/p).

Descripción detallada

Breve descripción de las figuras.

Para una comprensión más fácil de la invención, las figuras adjuntas se anexan, que representan realizaciones preferidas de la invención que, sin embargo, no pretenden limitar la presente invención.

La figura. 1 - es una representación esquemática de la celda o el conjunto de electrodos/electrolito (MEA):

(1) - representa el electrodo en contacto con el medio de reacción, ánodo;

(2) - Representa el electrolito;

(3) - Representa el electrodo - cátodo.

La figura 2 - es una representación esquemática de la celda o del conjunto de electrodos/electrolito y del esquema de reacción:

(1) - representa el electrodo en contacto con el medio de reacción - ánodo;

(2) - Representa el electrolito;

(3) - Representa el electrodo - cátodo.

En una realización preferida de la invención, se observa la aminación directa de benceno a anilina, donde las moléculas de benceno y los reactivos de amoniaco se ilustran interactuando con el ánodo donde, sobre el catalizador, tiene lugar la activación de los reactivos, la eliminación de un átomo de hidrógeno de cada molécula de reactivo, la oxidación de los átomos de hidrógeno en la superficie del catalizador y la reacción de los radicales amoniaco y benceno para producir anilina. En esta ilustración se puede verificar que no hay formación de hidrógeno molecular.

La figura 3 - fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) del conjunto de electrodos/electrolito (MEA), donde se ven la capa de electrolito (BCY), el electroánodo (Ni+BCY) y el electrocátodo (Pt). a) imagen general, b) imagen detallada de la interfaz electroánodo/electrolito, c) imagen detallada de la interfaz electrocátodo/electrolito.

La presente invención describe una celda o conjunto de electrodos/electrolito, y un reactor electroquímico, que comprende el conjunto de electrodos/electrolito (MEA) para la aminación directa de hidrocarburos, a saber, en la aminación de benceno a anilina.

El conjunto de electrodos/electrolito (MEA) está comprendido por un electrolito cerámico de óxido sólido y dos capas porosas ubicadas en cada una de sus caras y que constituyen el ánodo y el cátodo.

El ánodo (1) tiene la función de catalizar la reacción química de la aminación directa, catalizar la reacción de oxidación del hidrógeno (tanto atómica como molecular), conducir los protones hasta el electrolito y los electrones al circuito eléctrico externo y promover electroquímicamente una reacción de aminación directa.

Por su parte, el cátodo (3) promoverá una reacción de reducción de los protones permeados con los electrones del circuito externo, o una reacción de los protones con el oxígeno alimentado al cátodo, y los electrones del circuito externo.

El electrolito (2) tiene la función de permear los protones e imponer una barrera a la permeación de los reactivos y productos de reacción y de la conducción de los electrones.

Esta solicitud describe la preparación de celdas o conjuntos de electrodos/ electrolitos (MEA) para su uso en reactores electroquímicos, empleados para la aminación directa de hidrocarburos, a saber, de benceno. La reacción de la aminación directa de benceno a anilina se divulga mediante la siguiente ecuación:

$$\underset{\text{amoniáco}}{NH_3} + \underset{\text{benceno}}{C_6H_6} \Leftrightarrow \underbrace{C_6H_5NH_2}_{\text{anilina}} + \underset{\text{hidrógeno}}{H_2} \qquad \Delta H_{298\,K} = -41.4\ J{\cdot}mol^{-1}$$

Esta reacción está fuertemente limitada por el equilibrio termodinámico. La producción de anilina mediante aminación directa solo es económicamente viable si es posible aumentar significativamente la conversión de la reacción (1). Esta conversión se puede mejorar mediante la eliminación del hidrógeno formado. La forma más eficiente de llevar a cabo esta eliminación es utilizar un reactor de bombeo electroquímico de hidrógeno. Sin embargo, la eliminación eficiente de hidrógeno del medio de reacción no es suficiente por sí misma para obtener conversiones atractivas a nivel industrial, es decir, conversiones típicamente superiores al 20% y deseablemente superiores al 50%.

Por lo tanto, la presente invención divulga la preparación de MEA que, al insertarse en un reactor electroquímico de membrana, permite no solo el bombeo electroquímico de hidrógeno atómico resultante de la reacción de aminación, sino también la promoción electroquímica de la reacción de aminación, al mejorar la conversión y la selectividad de la reacción a valores superiores al 60%.

La celda o el conjunto de electrodos/electrolito (conjunto de electrodo de membrana - MEA) comprende los siguientes elementos:

- Un electrolito cerámico de óxidos sólidos (2) (protones o iones conductores) ubicado entre dos capas porosas que componen el ánodo y el cátodo. El electrolito (2) debe ser no poroso, es decir, impermeable a los reactivos y productos de reacción;

- La capa porosa del ánodo (1), que comprende preferiblemente un óxido metálico (por ejemplo, óxido de níquel - NiO), que después de ser reducida a la forma metálica promueve la reacción de aminación directa de benceno, la promoción electroquímica de la reacción de aminación y una electrooxidación del hidrógeno atómico o molecular producido. El óxido metálico se apoya en un óxido sólido – Cerámico - protones conductores (por ejemplo, cerato de bario dopado con itrio -BCY), que promueve una conducción de protones como resultado de la reacción al electrolito, comprendida por el conductor de los protones, de preferencia exclusivamente constituido por éste;

- Finalmente, el cátodo (3) comprende una capa conductora delgada de protones y electrones, y un electro catalizador que promueve la reducción de protones permeados. La reducción de protones se puede hacer por reacción directa con los electrones del circuito externo o con el oxígeno, si está disponible en el lado del cátodo. Típicamente, el cátodo es una capa delgada de nanopartículas de platino aplicadas directamente al electrolito (2) y conectadas al mismo después de la sinterización. Otra configuración utiliza una capa delgada de una mezcla de platino nanoparticulado y BCY, aplicada al electrolito y conectada a la misma después de la sinterización.

Un MEA de cerámica/metálico se insertará en un reactor electroquímico, que comprenderá una o más celdas electroquímicas. Cada celda electroquímica puede comprender el conjunto de electrodos/electrólito (MEA) descrito anteriormente, que puede ser plano o tubular, una cámara de ánodo, donde tiene lugar la reacción de aminación, y una cámara de cátodo, donde se produce la reducción de protones. En una celda electroquímica, que tiene una configuración muy similar a la celda de combustible de óxido sólido: SOFC, el ánodo está conectado eléctricamente con el cátodo a través de un circuito eléctrico externo. Una vez que se pretende promover el bombeo electroquímico de hidrógeno, atómico o molecular, y el fomento electroquímico de la reacción de aminación, es necesario suministrar energía eléctrica a la celda. La diferencia de potencial necesaria, que se suministrará a la celda electroquímica, está limitada anteriormente por el potencial de electrooxidación del benceno a productos distintos de la anilina y el nivel más bajo por los voltajes asociados con la oxidación y reducción del hidrógeno promoción de la aminación y resistencia óhmica del transporte de protones. Por otro lado, la diferencia de potencial aplicada debe seleccionarse dependiendo de la temperatura de la reacción de aminación y de una manera para evitar la deshidrogenación profunda del benceno y la posterior formación de coque. La diferencia de potencial a aplicar puede ser mayor que 0.2 V y menor que 1.5 V, preferiblemente entre 0.5 V y 1 V. Así, el cátodo proporciona una corriente de salida de hidrógeno molecular.

En el caso de que se suministre al cátodo una corriente de gas que contiene oxígeno, los protones, cuando reaccionan con oxígeno y electrones del circuito externo, originan una diferencia de potencial suficiente para el bombeo electroquímico de hidrógeno y la promoción de la aminación electroquímica, siendo en este caso innecesario para alimentar energía eléctrica al reactor. El producto de esta reacción es en este caso vapor de agua. Como se mencionó anteriormente, esta realización concreta solo es posible si para el voltaje observado no se produce una deshidrogenación profunda de los reactivos.

El reactor podría funcionar a la temperatura máxima posible, en el caso de una aminación directa de benceno a anilina, más baja que la temperatura de descomposición del benceno y de la anilina (aproximadamente 400°C, en el caso de uso de un catalizador que contiene níquel). La conductividad protónica del electrolito aumenta con la temperatura y la cinética de la aminación. Las temperaturas por debajo de 400°C también son privilegiadas, ya que existen materiales de bajo costo y alto rendimiento disponibles industrialmente para la construcción de celdas electroquímicas, particularmente en lo que respecta al sellado. La temperatura de operación del reactor de aminación puede oscilar entre 250°C y 450°C, preferiblemente entre 350°C y 400°C.

Dado que la conversión de la reacción por unidad de volumen de reactor aumenta con la presión del medio de reacción (ánodo), la presión del ánodo podría ser la más alta permitida para los materiales del reactor electroquímico y por sus costos de compresión. Esta presión de operación oscilará entre la presión atmosférica y 300 bar, más preferiblemente entre 7 bar y 30 bar.

Electrolito

La capa (2) de electrolito no será porosa, es decir, su porosidad será tal que no permita la permeación de reactivos y productos entre el ánodo y el cátodo. El electrolito (2) tiene, como función principal, la separación física de los reactivos alimentados al lado (1) del ánodo y al lado (3) del cátodo; para asegurar el aislamiento eléctrico entre los dos electrodos, forzando a los electrones formados en el ánodo (1) a circular a través de un circuito externo al cátodo (3); Permitir el transporte de protones formados durante la electrooxidación de hidrógeno (atómico o molecular) en la reacción de aminación, desde el ánodo (1) al cátodo (3).

El electrólito (2) de óxidos cerámicos deberá presentar una alta conducción de protones, y esta conductividad puede ser superior a 50 $\mu S \cdot cm^{-1}$ a temperaturas de operación; presentará un alto grado de densificación, es decir, presentará una porosidad despreciable, de manera que sea impermeable a los reactivos y productos de la reacción de aminación; siendo impermeable, en el caso de la aminación directa de benceno a anilina: a benceno, amoniaco, anilina, al hidrógeno atómico o molecular, al oxígeno y al nitrógeno; además, tendrá una alta resistencia mecánica y térmica y presentará una expansión térmica compatible con los electrodos; tendrá compatibilidad química con reactivos químicos y productos de reacción y tendrá estabilidad electroquímica cuando se someta a la diferencia de potencial aplicada.

Los materiales utilizados en la preparación del conjunto de electrodos/electrolitos tienen una conductividad de protones óptima dentro del rango de temperaturas de 300°C a 600°C. Se encontró que los óxidos cerámicos del tipo de cerato de bario dopado con itrio (BCY) tiene una conductividad de protones muy alta y son compatibles con la reacción de aminación directa.

Ánodo

El electroánodo o el ánodo (1) se ponen en contacto con los reactivos de la reacción de aminación (es decir, el medio de reacción) y el electrolito. El electroánodo (1) es una capa compuesta ubicada en un lado del electrolito para promover la reacción de aminación directa del benceno, la oxidación del hidrógeno (atómico o molecular), la conducción de protones al electrolito y de los electrones al circuito eléctrico externo. El electroánodo es poroso, con un catalizador metálico nanodispersado, para asegurar un área amplia donde pueda ocurrir la reacción de aminación, aumentando sinérgicamente el rendimiento de la reacción a bajas temperaturas.

El ánodo (1) será, por lo tanto, electrones y protones simultáneamente conductores. La matriz del material compuesto que comprende el ánodo generalmente está formada por un óxido metálico (por ejemplo, óxido de níquel -NiO), que luego se reduce a su forma metálica y se apoya en un conductor de protones de óxido sólido. Esta es la configuración típica de un cermet comprendido por un metal y un conductor de protones de cerámica. La reacción electroquímica del hidrógeno oxidante (atómico o molecular) ocurre dentro de los límites de la fase triple, catalizada por el catalizador de níquel, que es simultáneamente catalizador de la reacción química de la aminación directa de benceno. El níquel es también un catalizador químico y electroquímico que permite una promoción de la reacción de aminación directa del benceno, la oxidación de los átomos de hidrógeno a medida que se eliminan de los reactivos, para originar las especies intermedias que reaccionarán para producir la anilina y su transporte para salir de la región de reacción bajo la acción del campo eléctrico aplicado. Los átomos de hidrógeno eliminados, en forma de protones, se conducen a través de la fase cerámica del ánodo, al electrolito y de aquí al cátodo, donde se reducen a hidrógeno molecular, o se hacen reaccionar con el oxígeno para formar agua. La fuerza de dirección para una reacción electroquímica es la diferencia de potencial impuesta entre el ánodo y el cátodo, o la diferencia de potencial generada por la reacción electroquímica de protones permeados con el oxígeno disponible en el cátodo y los electrones del circuito eléctrico externo.

La conductividad de los electrones del ánodo (1) está relacionada con la percolación a través de las nanopartículas del catalizador metálico, esto es Ni, y por lo tanto depende de la concentración del metal y del conductor de protones. Por ejemplo, por debajo del umbral de percolación de Ni (alrededor del 30% (v/v) al 40% (v/v)), el cermet tiene esencialmente conductividad de protones. Por otro lado, por encima del umbral de percolación, la conductividad del

cermet es principalmente para electrones, promoviendo la conducción de los electrones formados hacia el circuito externo.

La porosidad de la capa (1) de ánodo mide la fracción del volumen ocupado por los poros (que difunden reactivos y productos de reacción) en relación con el volumen total del ánodo (1). La determinación de la porosidad puede efectuarse experimentalmente mediante métodos generalmente aceptados como, por ejemplo, mediante el método de porosimetría de mercurio [3]. Por lo general, la porosimetría se logra reduciendo el óxido metálico a una forma metálica. Sin embargo, la simple reducción de óxido metálico puede ser insuficiente para originar una mayor porosidad para la difusión de los reactivos, en el rango de 10% a 40% inclusive. La porosidad adicional se puede obtener mediante la adición de sustancias eliminadas durante una calcinación del MEA. Estas sustancias son aditivos que tienen la doble función de facilitar la mezcla del protón y las fases conductoras electrónicas y el catalizador y la formación del electrodo, la función del aglutinante/dispersante y la de impartir porosidad. En general, estos aditivos son almidones de diversos cereales o polímeros sintéticos, es decir, aditivos orgánicos, preferiblemente polímeros que se evaporan sin dejar rastro a temperaturas de hasta 900°C, como el PVA (alcohol polivinílico). El almidón de maíz se prefiere generalmente como compuesto formador de poros, ya que presenta una forma geométrica similar a la de los polvos de ánodo y electrolito precursor, se elimina fácilmente a temperaturas muy por debajo de las temperaturas de sinterización y, al mismo tiempo, funciona como aglomerante para los polvos cerámicos. Además, es una materia prima abundante y de bajo coste.

Cátodo

El cátodo o electrocátodo (3) promoverá una conducción de electrones desde un circuito externo a la interfaz, donde se produce una reacción de reducción de protones o su reacción con oxígeno para la producción de vapor de agua. Como el electroánodo (1), el electrocátodo (2) debe presentar una estructura porosa y tener una conductividad mixta (iónica y electrónica). En una realización preferida, el cátodo (3) comprende un catalizador metálico que promueve la reducción de protones a hidrógeno molecular o la recombinación de estos protones con oxígeno y electrones para formar vapor de agua (por ejemplo, platino) apoyado en un conductor de protones (por ejemplo, BCY).

Fabricación de MEA

En una realización preferida, el ánodo (1) tendrá un espesor superior al del electrolito (2) y del cátodo (3), para proporcionar un área catalítica alta; por otro lado, la porosidad del ánodo permite una transferencia de masa eficiente a los reactivos y productos de reacción de aminación. En una realización preferida, el conjunto de electrodos/electrólito debe ser lo más delgado posible para tener una alta conductividad de protones y así permitir la instalación de celdas electroquímicas con alta eficiencia y menores pérdidas óhmicas en la aminación directa de hidrocarburos, preferiblemente en la producción de anilina.

El grosor del conjunto de electrodos/electrólito estará, en una realización preferida, solo limitado por su resistencia mecánica y por su efecto barrera contra los reactivos y productos de reacción, preferiblemente con espesores entre 100 µm y 2000 µm, más preferiblemente entre 300 µm y 400 µm inclusive. La configuración plana de un MEA generalmente se prefiere, lo que permite el uso de métodos de fabricación más baratos. De los métodos más utilizados destaca el método de polvos de prensado uniaxial de óxidos metálicos u óxidos cerámicos y el método de pulverización de polvo húmedo, debido a su viabilidad práctica y económica.

En una realización preferida, el método para obtener el conjunto de electrodos/electrólitos descrito anteriormente comprende los siguientes pasos:

- mezclar los polvos precursores de ánodo: óxido metálico (por ejemplo, NiO, con un diámetro medio de 50 nm) y conductor de protones (por ejemplo, BCY, con un diámetro medio de 400 nm), y un aditivo orgánico (por ejemplo, almidón de maíz). La proporción de óxido metálico en el conductor de iones varía de aproximadamente el 30% (p/p) al 70% (p/p) y la concentración de polvo de almidón de maíz en la mezcla varía entre el 5% (p/p) y el 30% (p/p). Los polvos se pueden mezclar mecánicamente en un molino de bolas o manualmente en un mortero. La molienda se puede llevar a cabo en presencia de un solvente (por ejemplo, isopropanol).

- La mezcla resultante se forma luego en un molde y se prensa en una prensa uniaxial, fría o con placas calentadas, a una temperatura entre aproximadamente 85°C y 150°C, preferiblemente alrededor de 90°C, para evaporar el disolvente. La presión aplicada en el disco varía entre 550 bar y 1100 bar durante 5 min a 15 min.

- La deposición del conductor protónico de polvo seco se lleva a cabo (por ejemplo, BCY, con un diámetro medio de 400 nm) sobre la capa del ánodo y presionando el disco sobre la doble capa. La presión aplicada a la doble capa varía entre 1100 bar y 1500 bar.

- La doble capa se cosinteriza finalmente a una temperatura que varía de 1300°C a 1600°C, durante 5 horas a 24 horas, con una velocidad de calentamiento que varía de $1°C \cdot min^{-1}$ a $5°C \cdot min^{-1}$, en una atmósfera oxidante.

- La deposición del electrodo-cátodo (3), preferiblemente platino, sobre la doble capa de ánodo/electrolito también puede efectuarse mediante el método de coprensado y cosinterización. Sin embargo, en configuraciones del tipo (2) de electrolito soportado en el ánodo, la deposición del cátodo poroso se puede lograr mediante el método de pulverización de polvo húmedo. El método consiste en la preparación de una suspensión de Pt/BCY en una solución alcohólica de PVB (polivinilbutiral) y su depósito en el electrolito, utilizando un aerógrafo manual, seguido de una etapa de secado. Para la misma configuración, la capa de cátodo se puede obtener mediante la aplicación manual de una pasta de platino comercial (platino nanodispersado en un solvente y aglutinantes, por ejemplo, Heraeus CL11-5349). Para ambas alternativas de deposición del cátodo, el conjunto de electrodos/electrolito se sinteriza finalmente a una temperatura que varía entre 900°C y 1100°C, preferiblemente durante 2 horas y a una velocidad de calentamiento de entre 1°C $mín^{-1}$ y 5°C min^{-1} en presencia de oxígeno. El número de capas aplicadas al cátodo (3), preferiblemente platino, se realiza de acuerdo con el grosor y la conductividad deseados. La aplicación de cada capa es seguida por un paso de sinterización.

- Después de la etapa de sinterización, el conjunto de electrodos/electrolito se puede colocar directamente en el reactor electroquímico, alimentando H_2 a una temperatura que varía de 400°C a 1000°C.

Reacción de aminación directa de benceno

En otras realizaciones, la reacción global para la producción de anilina por aminación directa de benceno con amoniaco está representada por la ecuación (1). Sin embargo, el esquema de reacción implica varios pasos que consisten en la activación (rotura) de los enlaces simultáneos C-H y N-H, respectivamente, del benceno y del amoníaco. La activación de esos enlaces se permite mediante el uso de catalizadores de metales de transición (por ejemplo, Ni, Pd y Pt). La activación del enlace C-H se produce cuando el benceno se somete a un proceso de adsorción física en la superficie del catalizador metálico, seguido de la adsorción química en el mismo catalizador, que produce un compuesto altamente reactivo, el radical fenilo. ($\bullet C_6H_5$). La activación del enlace amoniaco N-H es más difícil que la anterior, una vez que es un enlace más fuerte (107 $kcal \cdot mol^{-1}$). En una primera etapa, el NH_3 también sufre una adsorción en la superficie del catalizador, lo que lleva a la rotura de un enlace N-H. El ataque electrofílico se realiza mediante el amoníaco adsorbido en el catalizador metálico, que pierde su carácter nucleofílico (debido al par no apareado de electrones del átomo de nitrógeno); El radical $\bullet NH_2$ reacciona con el radical fenilo para dar una molécula de anilina. La anilina formada se elimina luego del medio de reacción a través de la porosidad del electroánodo. Otros esquemas de reacción son posibles, aunque tengan en común la formación de especies de reacción intermedias después de perder el hidrógeno atómico en forma de radicales. Los radicales de hidrógeno se forman en la fase adsorbida en la superficie del catalizador metálico.

El par formado de radicales de hidrógeno (•H) se electrooxida y los protones resultantes se transportan a través de la fase cerámica del electro ánodo al electrólito, y los electrones se transportan a través de la fase metálica del electroánodo al circuito externo. En caso de que el par •H forme hidrógeno molecular, este se adsorbe en la fase metálica del electroánodo, oxidando a protones que se conducen a través de la fase cerámica al electrolito. La fuerza de dirección de la reacción electroquímica es la diferencia del potencial eléctrico impuesto a los electrodos o como resultado de la reacción de la corriente de protones permeada con el oxígeno en el electrocátodo.

La formación de radicales es promovida electroquímicamente por el campo eléctrico establecido entre el ánodo y el cátodo, lo que resulta en la modificación de la superficie del catalizador [4]. El proceso aquí descrito para la aminación directa solo excepcionalmente permitirá la formación de hidrógeno molecular. En otras realizaciones preferidas anteriores, y aprovechando que el catalizador químico para la reacción de aminación es el mismo que el electrocatalizador para la oxidación de hidrógeno, esto es níquel, radicales de hidrógeno adsorbidos, cuando se forman, se oxidan inmediatamente a protones y se transportan a través del electroánodo al electrolito y de aquí al electrocátodo, donde experimentan reducción o reaccionan con el oxígeno, como se describió anteriormente. Finalmente, si hay formación de hidrógeno molecular, se oxida fácilmente a protones y, por lo tanto, se elimina del medio de reacción. Como se mencionó anteriormente, con la presente invención se verifica un aumento de la conversión de la reacción de aminación directa del benceno, basado en la captación de los radicales de hidrógeno formados durante la reacción del benceno con amoníaco y protones y su electrooxidación a protones y la consiguiente eliminación inmediata del medio de reacción. En una realización preferida, la temperatura de reacción de la aminación de benceno sobre níquel debe ser lo más alta posible, para permitir una rápida cinética de reacción y también una alta conductividad de protones. Sin embargo, en una realización preferida, esta temperatura no debe exceder los 400°C, ya que a esta temperatura comienza la aparición de fragmentos de CHx- y luego la formación de coque, como resultado de la descomposición del benceno. Por encima de 350°C, comienza a observarse la aparición de benzonitrilo y compuestos resultantes de la completa descomposición del NH_3. Por lo tanto, la temperatura de reacción preferida está entre 200°C y 450ºC, más preferiblemente entre 300°C y 400ºC.

Por otro lado, en una realización preferida, la diferencia de potencial impuesta será la más alta posible, para obtener un alto transporte de protones. Esta diferencia de potencial estará limitada por los costos de energía y por la deshidrogenación electroquímica del benceno. La diferencia de potencial preferida es, por lo tanto, entre 0.2 V y 1.5 V.

En una realización preferida, el conjunto de electrodos/electrolito (MEA) se prepara mediante el método de coprensado y cosinterización. La capa de ánodo se prepara con una mezcla de NiO (Alfa Aesar, Ref. 45094, verde, 78.5% de Ni) y BCY (TYK Co.) para una composición final de 40% (p/p) de Ni. El 10% (p/p) de almidón de maíz se agrega adicionalmente a la mezcla de polvo seco. Esta mezcla se muele en un mortero de ágata y finalmente se conforma en frío en un molde de metal con la ayuda de una prensa uniaxial a 1100 bar. La capa de electrolito se obtiene mediante la deposición de polvo seco de BCY (TYK Co.) sobre una capa, que constituye el ánodo. La doble capa se comprime a 1500 bar y se sinteriza a 1400°C durante 5 h. Finalmente, el cátodo se deposita en la otra cara del electrolito mediante la aplicación de una pasta de platino comercial - Pt (Heraeus CL11-5349) y se sinteriza a 900°C durante 2 h. Luego, el MEA se introduce en el reactor electroquímico, donde el NiO sufre una reducción a Ni en presencia de H_2 a 400°C. La conductividad de los protones de BCY, obtenida a 400°C, es de 4.60 $mScm^{-1}$. Al lado del cátodo se alimenta una corriente de nitrógeno y se impone una diferencia de potencial de 1.2 V a la celda, que corresponde a un caudal de permeado de H_2 de 2.25 $\mu mol \cdot s^{-1}$.

En una realización preferida, el conjunto de electrodos/electrolito (MEA) se prepara mediante el método de coprensado y cosinterización descrito anteriormente, y se coloca en el reactor electroquímico. La temperatura del reactor se ajusta a 400°C. Después de la reducción de NiO a Ni en presencia de H_2, se alimenta una corriente equimolar de C_6H_6 y NH_3 al lado del ánodo. La temperatura de reacción es de 400°C, y los productos se condensan a la salida de la cámara del ánodo. Al lado del cátodo se alimenta una corriente de nitrógeno para mantener la presión de ambas cámaras sustancialmente equivalente. La conversión observada de benceno a anilina es de 0.5%. Después de la imposición de una diferencia de potencial de 1.2 V a la celda electroquímica, se obtiene una tasa de conversión del 60% a partir de la reacción de benceno a anilina.

Referencias

[1] - D.Z. de Florio, F.C. Fonseca, E.N.S. Muccillo, R. Muccillo, "Materiais cerâmicos para células a combustivel" ["Ceramic materials for fuel cells"], Cerâmica, 50, 275-290, 2004.

[2] - R.S.Amado, L.F.B.Malta, F.M.S. Garrido, M.E.Medeiros, "Pilhas a combustivel de óxido sólido: materiais, componentes e configurações" ["Fuel piles of solid oxide: materials, components and settings"], Química Nova, 30, 189-197, 2007.

[3] - S. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Academic Press, London, 1982.

[4] - C.G. Vayenas, S. Brosda, C. Pliangos, "Rules and Mathematical Modelling of Electrochemical and Chemical Promotion: 1. Reaction Classification and Promotional Rules", Journal of Catalysis, 203, 329-350, 2001.

REIVINDICACIONES

1. Conjunto de electrodos/electrolitos para la aminación directa de hidrocarburos que comprende:

- un conductor de ánodo, electrón y protón, que comprende una matriz porosa de material compuesto, en donde dicha matriz porosa de material compuesto comprende:

- una fracción cerámica comprendida de cerato de bario dopado con itrio o itrio y circonio;

- un catalizador metálico seleccionado de níquel, óxido de níquel y mezclas de los mismos, en el que la porosidad del ánodo oscila entre 10-40%;

- un conductor de cátodo poroso, un electrón y un protón, y que comprende un electrocatalizador;

- un conductor de electrolito no poroso, protón o ion y eléctricamente aislante, ubicado entre el ánodo y el cátodo, que comprende una cerámica de material compuesto.

2. Conjunto de electrodos/electrólito de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la porosidad del ánodo oscila entre el 20-30%.

3. Conjunto de electrodos/electrolito de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el conjunto comprende una configuración plana o tubular.

4. Conjunto de electrodos/electrolito de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrocatalizador comprende un metal.

5. Conjunto de electrodos/electrolito de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador metálico del ánodo comprende además al menos uno de los elementos dopantes de la siguiente lista: aluminio, cobalto, cobre, cromo, estaño, estroncio, hierro, gadolinio, indio, iridio, itrio, lantano, litio, manganeso, molibdeno, niobio, oro, paladio, platino, plata, praseodimio, rutenio, titanio, zinc, o mezclas de los mismos.

6. Conjunto de electrodos/electrolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ánodo comprende cerato de níquel y bario dopado con partículas de itrio con un tamaño inferior a 100 nm.

7. Conjunto de electrodos/electrolito de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el ánodo comprende una mezcla homogénea de:

• 30% (p/p) a 70% (p/p) de óxido de níquel;

• 70% (p/p) a 30% (p/p) de cerato de bario dopado con itrio.

8. Conjunto de electrodos/electrolitos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el ánodo comprende partículas de níquel, con un tamaño inferior a 100 nm, y cerato de bario dopado con itrio y circonio.

9. Conjunto de electrodos/electrolito de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito comprende al menos un elemento seleccionado de la siguiente lista: aluminio, bario, calcio, cerio, cobre, estroncio, gadolinio, itrio, indio, lantano, niobio, neodimio, praseodimio, samario, titanio, zirconio o mezclas de los mismos.

10. Conjunto de electrodos/electrolitos de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que dicho electrolito comprende cerato de bario dopado con itrio o itrio y circonio.

11. Conjunto de electrodos/electrolitos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cátodo comprende al menos un metal seleccionado de la siguiente lista: aluminio, cobalto, cobre, cromo, estaño, estroncio, hierro, indio, iridio, itrio, litio, manganeso, molibdeno, niobio, oro, paladio, platino, plata, rutenio, titanio y zinc.

12. Conjunto de electrodos/electrolitos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cátodo comprende platino o platino y cerato de bario dopado con itrio, aplicado sobre el electrolito.

13. Conjunto de electrodos/electrolitos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, 6 a 7 y 9 a 12, en el que el cátodo es platino, el ánodo es cerato de níquel y bario dopado con itrio, y el electrolito es cerato de bario dopado con itrio.

14. Conjunto de electrodos/electrolito de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, 6 a 7 y 9 a 12, en el que el cátodo es platino, el ánodo es cerato de níquel y bario dopado con itrio y circonio, y el electrolito es cerato de bario dopado con itrio y circonio.

15. Conjunto de electrodos/electrolitos de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el cátodo comprende además al menos un óxido seleccionado de la siguiente lista: aluminio, bario, calcio, cerio, cobre, estroncio, gadolinio, itrio, lantano, niobio, neodimio, praseodimio samario, titanio y óxidos de circonio.

16. Conjunto de electrodos/electrolito de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el espesor del electrolito oscila entre 10 µm y 400 µm.

17. Reactor electroquímico con bombeo electroquímico de hidrógeno para la aminación directa de hidrocarburos, que tiene al menos una celda electroquímica que comprende al menos un conjunto de electrodos/electrolito como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, una cámara de ánodo donde se produce dicha aminación y una cámara de cátodo donde se produce la reducción de los protones, en la que el(los) ánodo(s) referido(s) y el(los) cátodo(s) de dichos conjuntos de electrodos/electrolito están conectados eléctricamente.

18. Reactor electroquímico según la reivindicación 17, que comprende un sistema para alimentar gas inerte o un gas que contiene oxígeno al lado del cátodo.

19. Reactor electroquímico según las reivindicaciones 18-19, que comprende además una fuente de alimentación, que aplica una diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de dicho conjunto de electrodos/electrólito.

20. Método de aminación directa de hidrocarburos usando el reactor electroquímico como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 17-19 que comprende el conjunto de electrodos/electrolito como se divulga en cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en el que dicha aminación directa es la aminación directa de benceno a anilina.

21. Método de aminación directa de hidrocarburos usando el reactor electroquímico como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 17-19 que comprende el conjunto de electrodos/electrolito como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en el que la diferencia de potencial aplicada está en el rango de 0.2 V a 1.5 V.

22. Método de aminación directa de hidrocarburos usando el reactor electroquímico como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 17-19 que comprende el conjunto de electrodos/electrolito como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en el que la temperatura de operación del reactor oscila entre 200°C y 450°C, preferiblemente entre 300°C y 400°C.

23. Método para obtener el conjunto de electrodos/electrolito como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, que comprende los siguientes pasos:

• obtener un ánodo mezclando un catalizador metálico con un conductor de protones de cerámica y un aditivo orgánico; la proporción de óxido metálico en el conductor iónico que va del 30% (p/p) al 70% (p/p), y la concentración en la mezcla de aditivo orgánico, preferiblemente almidón o alcohol polivinílico, que varía desde el 5% (p/p) al 30% (p/p) en presencia o ausencia de un disolvente;

• conformar la mezcla resultante - el ánodo (1) - en un troquel y prensando;

• depositar una capa de material compuesto cerámico impermeable a los reactivos y a los productos de dicha aminación, que corresponde al electrolito, en el ánodo, y sinterizar a una temperatura entre 1300°C y 1600°C durante 5 h a 24 h, con una velocidad de calentamiento de entre 1°C min^{-1} y 5°C min^{-1} bajo una atmósfera oxidante;

• depositar el cátodo en el ánodo/electrolito al coprensar, cosinterizar pulverizando polvo húmedo;

• sinterizar el cátodo a una temperatura que oscila entre 900°C y 1100°C, preferiblemente durante 1 h a 5 h, con una velocidad de calentamiento que varía entre 1°C·min^{-1} a 5°C·min^{-1}, bajo una atmósfera oxidante.

24. Método de acuerdo con la reivindicación 23, en el que el aditivo orgánico es almidón o alcohol polivinílico.

25. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 23-24, en el que capas adicionales de cátodo se depositan y se sinterizan después de la deposición de una nueva capa, hasta alcanzar la conductividad y el espesor electrónicos deseados.

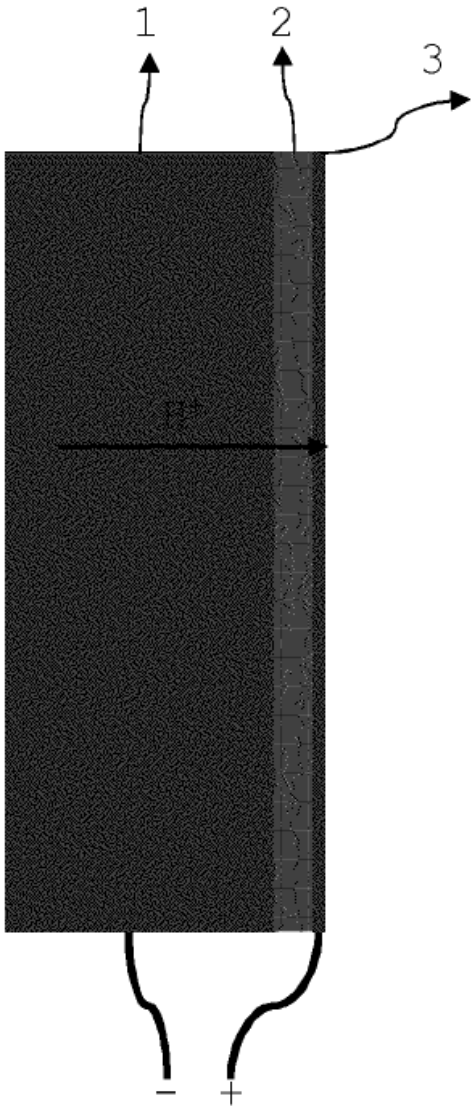


Figura 1

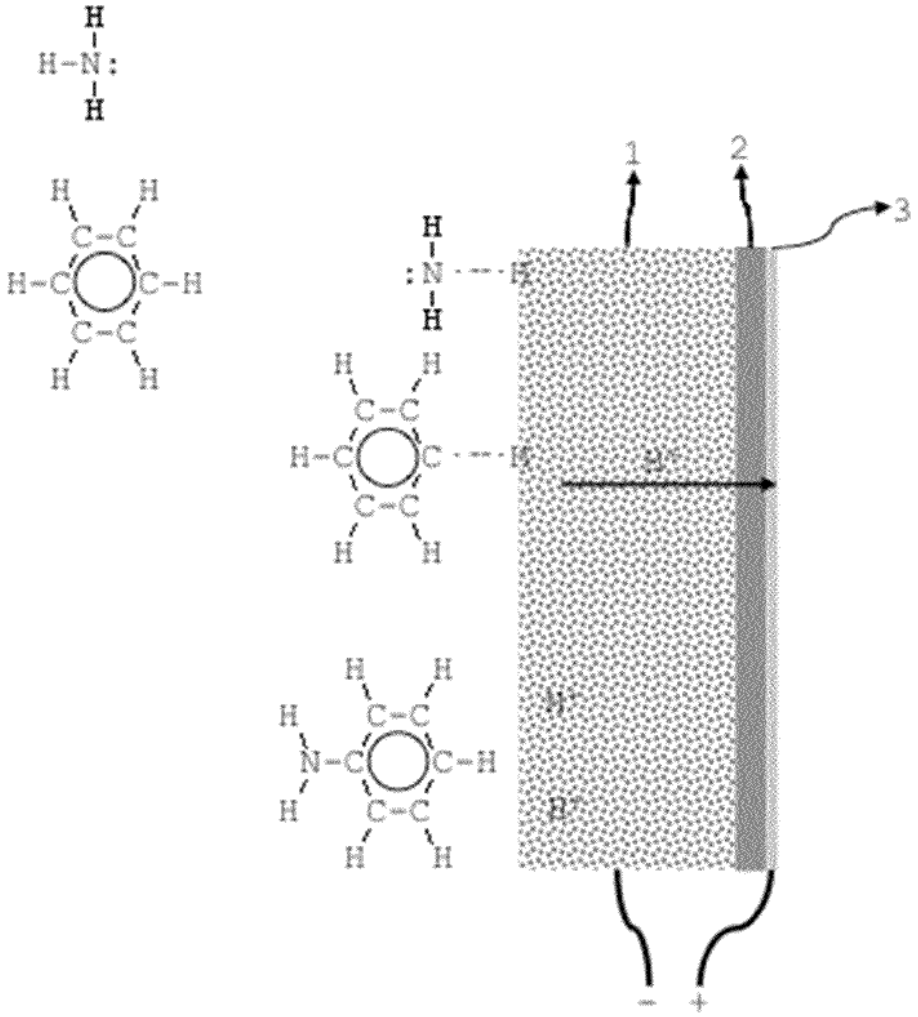
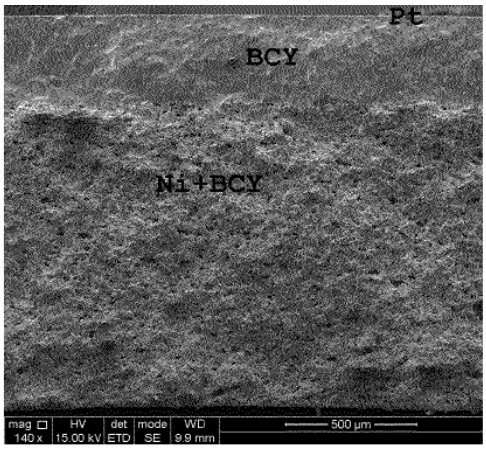
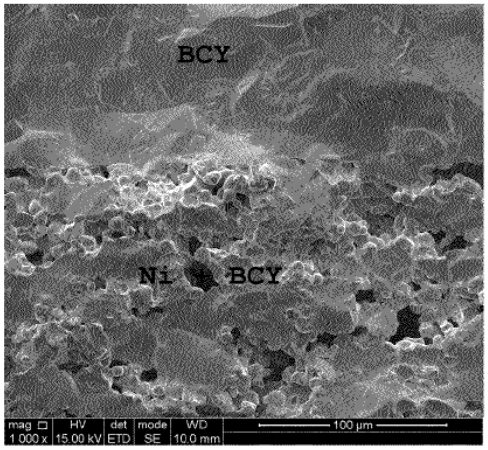
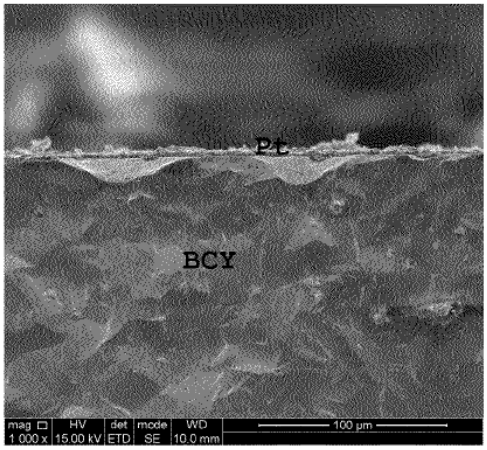


Figura 2


Pt
BCY
Ni+BCY
mag HV det mode WD
140 x 15.00 kV ETD SE 9.9 mm
500 µm

a)


BCY
Ni + BCY
mag HV det mode WD
1 000 x 15.00 kV ETD SE 10.0 mm
100 µm


Pt
BCY
mag HV det mode WD
1 000 x 15.00 kV ETD SE 10.0 mm
100 µm

b) Figura 3 c)