

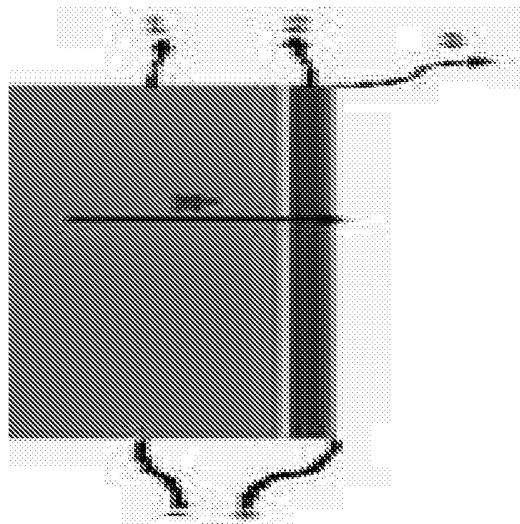
(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

| | | |
|--|--|-----------|
| (22) Data de pedido: 2013.03.28 | (73) Titular(es): CUF - QUÍMICOS INDUSTRIAIS, S.A. | |
| (30) Prioridade(s): | QUINTA DA INDÚSTRIA BEDUÍDO | PT |
| (43) Data de publicação do pedido: 2014.09.29 | (72) Inventor(es): | |
| (45) Data e BPI da concessão: / | ADÉLIO MIGUEL MAGALHÃES MENDES | PT |
| | ALEJANDRO FRANÇA GOMES RIBEIRO | PT |
| | MARGARIDA DIAS CATARINO | PT |
| | ANA SOFIA PIMENTEL FÉLIX | PT |
| | MÁRIO JORGE DE OLIVEIRA PINHO | PT |
| | (74) Mandatário: | |
| | NUNO MIGUEL OLIVEIRA LOURENÇO | PT |
| | RUA CASTILHO, Nº 50 - 9º 1269-163 LISBOA | PT |

(54) Epígrafe: **CONJUNTO ELÉTRODOS/ELETRÓLITO, REATOR E MÉTODO PARA A AMINAÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS**

(57) Resumo:

DESCREVE-SE UM CONJUNTO ELÉTRODOS/ELETRÓLITO - MEA, UM REATOR ELETROQUÍMICO DE MEMBRANA E MÉTODO PARA A AMINAÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS, NOMEADAMENTE PARA A ANIMAÇÃO DIRETA DE BENZENO A ANILINA, E UM MÉTODO PARA PREPARAÇÃO DO REFERIDO CONJUNTO ELÉTRODOS/ELETRÓLITO. A SOLUÇÃO APRESENTADA PERMITE O AUMENTO DA CONVERSÃO DA REFERIDA AMINAÇÃO ACIMA DOS 60 %, MESMO A BAIXAS TEMPERATURAS, ISTO É, ENTRE 200°C E 450°C; DE PREFERÊNCIA ENTRE 300°C E 400°C. O CONJUNTO DE ELÉTRODOS/ELETRÓLITO PARA A AMINAÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS COMPREENDE: UM ÂNODO (1), CONDUTOR ELETRÓNICO E PROTÓNICO, QUE COMPREENDE UMA MATRIZ COMPÓSITA POROSA COMPREENDIDA POR UMA FRAÇÃO CERÂMICA E UM CATALISADOR DA REFERIDA AMINAÇÃO A TEMPERATURAS INFERIORES A 450°C; UM CÁTODO (3) POROSO, CONDUTOR PROTÓNICO E ELETRÓNICO E ELETROCATALISADOR; UM ELETRÓLITO (2) CONDUTOR PROTÓNICO OU IÓNICO ELETRICAMENTE ISOLANTE, DISPOSTO ENTRE O ÂNODO (1) E O CÁTODO (3), DE UM COMPÓSITO CERÂMICO IMPERMEÁVEL AOS REAGENTES E PRODUTOS DA REFERIDA AMINAÇÃO.



RESUMO

"CONJUNTO ELÉTRÓDOS/ELETRÓLITO, REATOR E MÉTODO PARA A AMINAÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS"

Descreve-se um conjunto elétrodos/eletrólito - MEA, um reator eletroquímico de membrana e método para a aaminação direta de hidrocarbonetos, nomeadamente para a animação direta de benzeno a anilina, e um método para preparação do referido conjunto elétrodos/eletrólito.

A solução apresentada permite o aumento da conversão da referida aaminação acima dos 60 %, mesmo a baixas temperaturas, isto é, entre 200°C e 450°C; de preferência entre 300°C e 400°C.

O conjunto de elétrodos/eletrólito para a aaminação direta de hidrocarbonetos compreende:

- um ânodo (1), condutor eletrónico e protónico, que compreende uma matriz compósita porosa compreendida por uma fração cerâmica e um catalisador da referida aaminação a temperaturas inferiores a 450°C;
- um cátodo (3) poroso, condutor protónico e eletrónico e eletrocatalisador;
- um eletrólito (2) condutor protónico ou iónico eletricamente isolante, disposto entre o ânodo (1) e o cátodo (3), de um compósito cerâmico impermeável aos reagentes e produtos da referida aaminação.

DESCRIÇÃO

"CONJUNTO ELÉTODOS/ELETRÓLITO, REATOR E MÉTODO PARA A AMINAÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS"

Campo da Invenção

A presente invenção descreve uma célula eletroquímica ou conjunto elétrodos/eletrólito (em inglês Membrane Electrode Assembly - MEA), um reator químico/eletroquímico e método para a aaminação direta de hidrocarbonetos, nomeadamente a aaminação direta de benzeno a anilina.

A MEA poderá ser inserida num reator químico/eletroquímico de membrana, de preferência utilizada para a aaminação direta de hidrocarbonetos, nomeadamente o benzeno. Contudo, a aaminação direta é uma reação fortemente limitada pelo equilíbrio termodinâmico.

Verificou-se que a MEA utilizada no reator químico/eletroquímico permite a bombagem eletroquímica melhorada do hidrogénio formado no meio reacional e a promoção eletroquímica da reação de aaminação.

Antecedentes da invenção

A aaminação direta do benzeno foi proposta pela primeira vez em 1917 e desde então têm sido desenvolvidos esforços para aumentar a conversão desta reação limitada pelo equilíbrio termodinâmico. Melhores resultados reportados até 2007 são apresentados nos documentos US 3,919,155, US 3,929,889, US 4,001,260, e US 4,031,106 da Dupont, que desvendam um catalisador de Ni/NiO/ZrO₂ cujo oxigénio do óxido de níquel reage com o hidrogénio formado na aaminação originando água. Este catalisador é regenerável após uma reação por

partidas. O sistema reacional permitiu obter uma conversão de cerca de 13 %, a operar a 300°C e a 300 bar.

O documento WO 2007/025882, da BASF, descreve o uso de um reator catalítico de membrana de paládio ou de liga de paládio para conduzir a aaminação direta do benzeno. É descrito um processo em que o hidrogénio é removido do sistema reacional à mercê da diferença de pressão parcial entre o retido (meio reacional) e o permeado. No permeado é aplicada uma corrente de gás de limpeza ou mesmo de oxigénio com o qual o hidrogénio permeado reage, mantendo assim, do lado do permeado, a sua pressão parcial muito baixa. De acordo com os inventores, este sistema permite aumentar a conversão do benzeno a anilina para 20 %.

O documento WO2011055343 descreve um reator eletroquímico para a aaminação direta do benzeno com bombagem eletroquímica de oxigénio ou hidrogénio. Este tipo de reator está equipado com um eletrólito cerâmico condutor de iões (de hidrogénio ou oxigénio) e impermeável a espécies não iónicas. O reator proposto funciona de forma similar a uma célula de combustível, onde as reações de oxidação e redução ocorrem nos elétrodos localizados nos dois lados do eletrólito. A configuração deste tipo de reator é utilizada para fornecer seletivamente oxigénio ou remover hidrogénio na zona catalítica da aaminação direta do benzeno.

As células de combustível que fazem uso de eletrólitos cerâmicos são denominadas de células de combustível de óxido sólido (SOFC). Estas células têm ganho especial interesse uma vez que apresentam vantagens relativamente a outros tipos de células de combustível (e.g., células de eletrólito polimérico). Um eletrólito sólido pode operar a

temperaturas mais elevadas, favorecendo a cinética das reações químicas e eletroquímicas, podem operar com alimentação direta de hidrocarbonetos (com ou sem reformação interna), são mais estáveis mecanicamente e quimicamente compatíveis com o monóxido de carbono. Os primeiros eletrólitos sólidos propostos para células de combustíveis eram constituídos por óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio (*yttria stabilized zirconia* - YSZ). Estes eletrólitos, baseados em cerâmicos condutores de iões de oxigénio, são ainda hoje os mais usados em células de combustível de óxido sólido, por apresentarem uma boa condutividade iónica, serem mecanicamente resistentes e serem compatíveis com atmosferas oxidantes e redutoras. No entanto, têm a desvantagem de a temperatura ótima de operação se situar perto dos 800°C [1,2].

O desenvolvimento de novos eletrólitos baseados na condução de iões de hidrogénio tem ganho grande adesão nos últimos anos. Os eletrólitos baseados em óxido de cério têm substituído os de YSZ, na medida em que permitem baixar a temperatura de operação das SOFC para cerca de 500°C. Os eletrólitos mais comuns são os constituídos por ceratos de bário, dopados com ítrio (*yttria doped barium cerate* - BCY). Estes materiais apresentam valores de condutividade protónica considerável e a uma temperatura inferior a 600°C. Pelas suas características, este tipo de materiais são mais interessantes para processos onde a separação e formação de hidrogénio sejam necessárias [1,2].

Sumário

A presente invenção descreve um conjunto elétrodos/eletrólito (em inglês Membrane Electrode Assembly - MEA), um reator eletroquímico de membrana e método para a

aminação direta de hidrocarbonetos, nomeadamente para a aaminação direta de benzeno a anilina, e método da preparação do referido conjunto elétrodos/eletrólito (MEA). A solução apresentada permite o aumento da conversão da aaminação direta de hidrocarbonetos acima dos 60 %, mesmo a baixas temperaturas, isto é, entre 200°C e 450°C; de preferência entre 300°C e 400°C.

Numa realização da presente invenção o conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) compreende:

- um ânodo, condutor eletrónico e protónico, que compreende uma matriz compósita porosa compreendida por uma fração cerâmica e um metal - isto é um cermet - em que o metal é catalisador da referida aaminação a temperaturas inferiores a 450°C, de preferência entre 200°C e 450°C, ainda mais de preferência entre 300°C e 400°C;
- um cátodo poroso, eletrocatalisador, possuindo condutividade protónica e eletrónica;
- um eletrólito, condutor protónico ou iónico e eletricamente isolante, disposto entre o ânodo e o cátodo, de um compósito cerâmico impermeável aos reagentes e aos produtos da referida aaminação.

Noutras realizações do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) descritos a porosidade do ânodo (1) pode variar de 10 % a 40 %, de preferência 30 %.

Noutras realizações do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) da presente invenção, o catalisador do ânodo compreende um metal dopado com pelo menos um dos elementos da seguinte

lista: alumínio, cobalto, cobre, cromo, estanho, estrôncio, ferro, gadolínio, índio, irídio, ítrio, lantânio, lítio, manganês, molibdênio, nióbio, ouro, paládio, platina, prata, praseodímio, rutênio, titânio, zinco, ou suas misturas.

Noutras realizações do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) da presente invenção, o referido metal poderá ser níquel, óxido de níquel, ou suas misturas.

Noutras realizações do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) da presente invenção, a matriz do ânodo poderá compreender:

- um cerâmico que compreende pelo menos um elemento da seguinte lista: óxido de alumínio, bário, cálcio, cério, cobre, estrôncio, gadolínio, ítrio, lantânio, nióbio, neodímio, praseodímio, samário, titânio, zircônio, ou suas misturas; nomeadamente mas não exclusivamente: BCY, BaCaNbO (BCN), BaCaNbYO (BCNY), BaCeEuO (BCE), BaCeGdO (BCG), BaCeGdPrO (BCGP), BaCeIO (BCI), BaCeInO (BCIn), BaCeNdO (BCN), BaCeNbSmO (BCNS), BaCeSmO (BCS), BaCeSmCaO (BCSC), BaCeTaYO (BCTY), BaCeInYbO (BCIYb), BaNaNbFeO (BNF), BaTiErO (BTE), BaTiYO (BTY), BaZrYO (BZY), BaZrIO (BZI), BaZrCeYO (BZCY), BaZrPrYO (BZPY), CaZrInO (CZI), SrCaZrTaO (SCZT), SrCeYO (SCY), SrCeYbO (SCYb), SrZrYO (SZY);
- pelo menos um metal selecionado da seguinte lista: alumínio, cobalto, cobre, cromo, estanho, estrôncio, ferro, índio, irídio, ítrio, lítio, manganês, molibdênio, nióbio, ouro, paládio, platina, prata, rutênio, titânio, zinco, ou suas misturas; nomeadamente mas não exclusivamente: Cu-Co, Ni-Al, Ni-Co, Ni-Cu, Ni-Fe, Ni-La, Ni-Li-Ti, Ni-Mn, Ni-Mg, Cu-Zn-Ni, NbTiO, Ni-Pd, Ni-Pt, Pd-Ag, Pd-Pt, Ru-Ni, Sn-Ni, LaCaCrO (LCC),

LaSrCrO (LSC), LaSrCrMnO (LSCM), LaSrTiO (LST), SrYTio (SYT), SrMgMoO (SMM), ZrTiYO (ZTY).

Numa outra realização do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) da presente invenção, em que o suporte cerâmico pode ser cerato de bário dopado com ítrio - BaCeYO ou BCY.

Numa outra realização do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) o ânodo pode compreender Ni e BCY nanoparticulados, em que o Ni é simultaneamente condutor eletrónico e catalisador químico (catalisador da reação de aaminação) e eletroquímico (catalisador da oxidação do hidrogénio atómico ou molecular a protões), permitindo ainda a condução protónica.

Numa outra realização do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA), em que o ânodo (1) pode compreender uma mistura homogénea de 30 % (p/p) a 70 % (p/p) do referido catalisador/condutor eletrónico, de preferência óxido de níquel; e 70 % (p/p) a 30 % (p/p) da fração cerâmica do cermet, de preferência BCY.

Numa outra realização do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) da presente invenção, em que o eletrólito pode compreender pelo menos um elemento seleccionado da seguinte lista: alumínio, bário, cálcio, cério, cobre, estrôncio, gadolínio, ítrio, índio, lantânio, nióbio, neodímio, praseodímio, samário, titânio, zircónio, ou suas misturas; de preferência cerato de bário dopado com ítrio (BCY).

Noutras realizações do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) da presente invenção, o cátodo pode compreender pelo menos um metal seleccionado da seguinte lista: alumínio, cobalto,

cobre, crómio, estanho, estrôncio, ferro, índio, irídio, ítrio, lítio, manganês, molibdénio, nióbio, níquel, ouro, paládio, platina, prata, ruténio, titânio, zinco. Nomeadamente platina nanoparticulada ou platina e BCY nanoparticulados, sobre o eletrólito.

Noutras realizações do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) da presente invenção, o cátodo pode compreender pelo menos um elemento da seguinte lista: alumínio, bário, cálcio, cério, cobre, estrôncio, gadolínio, ítrio, lantânio, nióbio, neodímio, praseodímio, samário, titânio, zircónio. Noutras realizações do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) da presente invenção, o cátodo pode ser platina, o ânodo ser níquel e cerato de bário dopado com ítrio e o eletrólito ser cerato de bário dopado com ítrio, esta configuração específica aumenta o rendimento da conversão de benzeno em anilina mesmo a baixas temperaturas.

Outro aspeto da presente invenção refere-se a um reator eletroquímico com bombagem eletroquímica de hidrogénio para a aaminação direta de hidrocarbonetos, nomeadamente benzeno a anilina; este reator compreende pelo menos uma célula eletroquímica, a qual compreende pelo menos um conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) anteriormente descrito, uma câmara do ânodo onde ocorre a referida aaminação e uma câmara do cátodo onde ocorre a redução dos protões. O ânodo e o cátodo do referido conjunto elétrodos/eletrólito estão ligados eletricamente ou de forma direta ou através de uma fonte de alimentação. A fonte de alimentação impõe uma diferença de potencial elétrico entre o ânodo e o cátodo do referido conjunto elétrodos/eletrólito, em que a diferença de potencial aplicada pode estar preferencialmente compreendida entre 0,2 V e 1,5 V, de preferência entre

0,5 V e 1 V. A diferença de potencial ótima depende das condições operatórias do reator e da MEA e poderá ser elevada de forma a evitar a desidrogenação profunda dos reagentes, ou seja, a remoção de mais do que um átomo de hidrogénio por molécula de reagente, de preferência abaixo de 1,5 V. Nesta realização, o hidrogénio molecular produzido no cátodo poderá ser removido mais facilmente alimentando um gás inerte a esta câmara, nomeadamente azoto ou vapor de água.

Noutras realizações do reator o ânodo está elétrica e diretamente ligado ao cátodo, a câmara do cátodo deverá ser alimentada com um gás contendo oxigénio, de preferência ar ou oxigénio puro. Esta realização só é possível se para as diferenças de potencial observadas não ocorrer desidrogenação profunda dos reagentes.

Noutras realizações a temperatura de operação do reator descrito na presente invenção pode estar compreendida entre 200°C e 450°C; de preferência entre 300°C e 400°C; conseguindo-se surpreendentemente manter a conversão da reação de anilina acima dos 60 %. Noutras realizações a pressão de operação do reator descrito pode estar compreendida entre a pressão atmosférica e 300 bar, mais preferencialmente entre 7 bar e 30 bar.

Outras realizações referem-se a um método de obtenção do conjunto elétrodos/eletrólito anteriormente descrito o qual compreende os seguintes passos:

- obter um ânodo (1) misturando um catalisador metálico e condutor eletrónico, com um cerâmico condutor protónico e um aditivo orgânico; a proporção de óxido metálico sobre o condutor iónico variar de 30 % (p/p)

a 70 % (p/p) e a concentração de aditivo orgânico - de preferência amido ou álcool polivinílico - na mistura variar entre 5 % (p/p) a 30 % (p/p), na presença ou não de um solvente;

- conformar a mistura resultante - o ânodo (1) - num molde e prensar;
- depositar uma camada de um compósito cerâmico impermeável aos reagentes e produtos da referida aaminação - que corresponde ao eletrólito (2) - sobre o ânodo (1) e sinterizar a uma temperatura entre 1300°C e 1600°C, durante 5 h a 24 h, com uma taxa de aquecimento que varia entre 1°C·min⁻¹ e 5°C·min⁻¹, em atmosfera oxidante;
- depositar o cátodo (3) sobre o conjunto ânodo(1)/eletrólito(2) por co-prensagem e co-sinterização, pulverização de pó húmido ou aplicação direta de pastas comerciais;
- sinterizar o cátodo a uma temperatura entre 900°C e 1100°C, de preferência, durante 1 h a 5 h, com uma taxa de aquecimento que varia entre 1°C·min⁻¹ e 5°C·min⁻¹, em atmosfera oxidante.

Noutras realizações do método de obtenção do conjunto elétrodos/eletrólito anteriormente descrito, o cátodo (3) está compreendido por uma ou mais camadas, as quais são obtidas após deposição de uma camada fina do material sobre o eletrólito e posterior sinterização, repetindo o processo até se obter a espessura e condutividade eletrónica desejada.

Noutras realizações do conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) descritos este pode apresentar uma configuração planar ou tubular e pode ser obtido pela deposição do eletrólito e

cátodo sobre o ânodo, seguido de prensagem e sinterização. A espessura do eletrólito poderá variar de preferência entre 10 μm e 400 μm , enquanto a espessura do ânodo poderá variar de preferência entre 100 μm e 1500 μm e a espessura do cátodo poderá variar de preferência entre 1 μm e 100 μm . Esta configuração preferida aumenta o rendimento da conversão de benzeno a anilina.

A presente invenção descreve o método de preparação e aplicação de um conjunto elétrodos/eletrólito (em inglês Membrane Electrode Assembly - MEA) na aaminação direta de hidrocarbonetos, nomeadamente na aaminação direta de benzeno a anilina. O ânodo (1) é preparado utilizando óxidos condutores protónicos e metais que são ativos simultaneamente para a aaminação catalítica e direta de hidrocarbonetos, nomeadamente de benzeno, e para a reação de eletrooxidação do hidrogénio atómico ou molecular que ocorrem nos elétrodos. O ânodo (1) desvendado demonstrou ter uma grande atividade para a aaminação do benzeno devido à capacidade de bombagem eletroquímica do hidrogénio atómico e conseqüente efeito de promoção eletroquímica da reação de aaminação. As MEAs desenvolvidas, quando inseridas num reator eletroquímico permitem o aumento da conversão da aaminação direta do benzeno a anilina de 0,5 % até cerca de 90 %, nomeadamente de 50 % a 60 %.

Definições:

Nanopartículas - Partículas com um tamanho inferior a 100 nm.

Nanodispersa - Dispersão que se verifica mesmo à escala nanométrica, ou seja, numa escala inferior a 100 nm.

Câmara do cátodo - Câmara adjacente ao cátodo, onde ocorre a redução dos protões de hidrogénio a hidrogénio molecular ou sua reação com oxigénio para formar água.

Câmara do ânodo - Câmara adjacente ao ânodo, onde ocorre a reação de aminação e formação de hidrogénio atómico ou molecular.

Dopado - Diz-se de um material ao qual foi adicionado outro numa concentração muito pequena, tipicamente inferior a 1 % (p/p).

Descrição Geral

Breve descrição das Figuras

Para mais fácil compreensão da invenção junta-se em anexo as figuras, as quais representam realizações preferenciais do invento que, contudo, não pretendem limitar a presente invenção.

Figura 1 - Representação esquemática da célula ou conjunto elétrodos/eletrólito (MEA):

- (1) - representa o elétrodo em contacto com o meio reacional - ânodo;
- (2) - representa o eletrólito;
- (3) - representa o elétrodo - cátodo.

Figura 2 - Representação esquemática da célula ou conjunto elétrodos/eletrólito e do esquema reacional:

- (1) - representa o elétrodo em contacto com o meio reacional - ânodo;
- (2) - representa o eletrólito;
- (3) - representa o elétrodo - cátodo.

Numa realização preferencial da invenção, observa-se a aaminação direta do benzeno a anilina, onde se ilustram as moléculas de reagentes benzeno e amoníaco a interagirem com o ânodo onde, sobre o catalisador, se dá a ativação dos reagentes, a remoção de um átomo de hidrogénio de cada molécula de reagente, a oxidação dos átomos de hidrogénio na superfície do catalisador e a reação dos radicais de amoníaco e de benzeno para produzirem anilina. Nesta ilustração verifica-se que não há formação de hidrogénio molecular.

Figura 3 - Fotografias de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) do conjunto eletrodo/eletrólito (MEA) onde é visível a camada de eletrólito (BCY), o eletroânodo (Ni + BCY) e o eletrocátodo (Pt). a) imagem global, b) imagem detalhada da interface eletroânodo/eletrólito, c) imagem detalhada da interface eletrocátodo/eletrólito.

A presente invenção descreve uma célula ou conjunto eletrodos/eletrólito e reator eletroquímico que compreende o conjunto de eletrodos/eletrólito (MEA) para a aaminação direta de hidrocarbonetos, nomeadamente na aaminação do benzeno a anilina.

O conjunto eletrodos/eletrólito (MEA) é compreendido por um eletrólito cerâmico de óxido sólido e duas camadas porosas posicionadas sobre cada uma das suas faces e que constituem o ânodo e o cátodo.

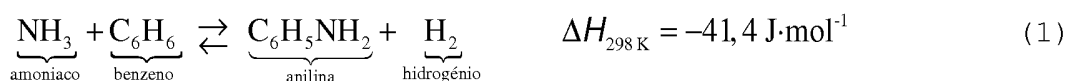
O ânodo (1) tem como função catalisar a reação química de aaminação direta, catalisar a reação de oxidação do hidrogénio (quer atómico quer molecular), conduzir os protões até ao eletrólito e os eletrões ao circuito

elétrico externo e promover eletroquimicamente a reação de aminação direta.

Por seu lado, o cátodo (3) deverá promover a reação de redução dos prótons permeados com os eletrões do circuito externo ou a reação dos prótons com o oxigénio fornecido ao cátodo e os eletrões provenientes do circuito externo.

O eletrólito (2) tem como função permear os prótons e impor uma barreira à permeação de reagentes e produtos da reação e da condução eletrónica.

A presente aplicação descreve a preparação de células ou conjuntos elétrodos/eletrólito (MEAs) para uso em reatores eletroquímicos usados na aminação direta de hidrocarbonetos, nomeadamente do benzeno. A reação de aminação direta do benzeno a anilina é descrita pela seguinte equação:



Esta reação é fortemente limitada pelo equilíbrio termodinâmico. A produção de anilina via aminação direta só é economicamente viável se for possível aumentar significativamente a conversão da reação (1). Esta conversão pode ser aumentada pela remoção do hidrogénio formado. A forma mais eficiente de proceder a esta remoção é a utilização de um reator de bombagem eletroquímica do hidrogénio. No entanto, a remoção eficiente do hidrogénio do meio reacional não é suficiente por si só para a obtenção de conversões industrialmente atrativas, ou seja,

conversões tipicamente acima dos 20 % e desejavelmente acima dos 50 %.

Assim, a presente invenção desvenda a preparação de MEAs que inseridas num reator eletroquímico de membrana permitem não apenas a bombagem eletroquímica do hidrogénio atómico resultante da reação de aminação mas a promoção eletroquímica da reação de aminação, aumentando a conversão e a seletividade da reação para valores acima dos 60 %.

A célula ou conjunto elétrodos/eletrólito (Membrane Electrode Assembly - MEA) compreende os seguintes elementos:

- um eletrólito (2) cerâmico de óxido sólido (condutor protónico ou iónico) localizado entre duas camadas porosas que compõem o ânodo e o cátodo. O eletrólito (2) deve ser não poroso, isto é, impermeável a reagentes e produtos de reação;
- a camada porosa do ânodo (1), de preferência compreendida por um óxido metálico (e.g., óxido de níquel - NiO), que depois de reduzido à forma metálica promove a reação de aminação direta do benzeno, a promoção eletroquímica da reação de aminação e a eletrooxidação do hidrogénio atómico ou molecular produzido. O óxido metálico é suportado num óxido sólido - cerâmico - condutor protónico (e.g., cerato de bário dopado com ítrio - BCY) que promove a condução dos prótons resultantes da reação até ao eletrólito, compreendido pelo condutor protónico, de preferência constituído apenas por este;

- finalmente, o cátodo (3) compreende uma camada fina condutora protónica e eletrónica e um eletrocatalisador que promova a redução dos protões permeados. A redução dos protões pode ser feita por reação direta com os eletrões provenientes do circuito externo ou com o oxigénio, se este estiver disponível no lado do cátodo. Tipicamente, o cátodo é constituído por uma camada muito fina de nanopartículas de platina aplicada diretamente sobre o eletrólito (2) e a ele ligadas após sinterização. Uma outra configuração usa uma camada fina de uma mistura de platina e BCY nanoparticulados aplicado sobre o eletrólito e a ele ligada após sinterização.

A MEA, cerâmica/metálica, deverá ser inserida num reator eletroquímico, o qual deverá compreender uma ou mais células eletroquímicas. Cada célula eletroquímica pode conter o conjunto de elétrodos/eletrólito (MEA) anteriormente descrito, que poderá ser plana ou tubular, uma câmara do ânodo onde ocorre a reação de aminação e uma câmara do cátodo onde ocorre a redução dos protões. Numa célula eletroquímica, que tem uma configuração muito semelhante a uma célula de combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell* - SOFC), o ânodo está eletricamente ligado ao cátodo, através de um circuito elétrico externo. Dado que se pretende promover a bombagem eletroquímica do hidrogénio, atómico ou molecular, e a promoção eletroquímica da reação de aminação, é necessário fornecer energia elétrica à célula. A diferença de potencial necessária fornecer à célula eletroquímica está limitada superiormente pelo potencial de eletrooxidação do benzeno a produtos que não a anilina, e a nível inferior pelas sobrevoltagens associadas à oxidação e redução do

hidrogénio, promoção eletroquímica da aaminação e resistências óhmicas do transporte protónico. Por outro lado, a diferença de potencial aplicada deve ser escolhida em função da temperatura de reação de aaminação e de modo a evitar a desidrogenação profunda do benzeno e conseqüente formação de coque. A diferença de potencial a aplicar poderá ser superior a 0,2 V e inferior a 1,5 V, de preferência entre 0,5 V e 1 V. No cátodo dá-se assim a saída de uma corrente de hidrogénio molecular.

No caso de ser fornecida uma corrente gasosa ao cátodo contendo oxigénio, os protões ao reagirem com o oxigénio e eletrões provenientes do circuito externo originam uma diferença de potencial que é suficiente à bombagem eletroquímica do hidrogénio e à promoção eletroquímica da aaminação, sendo neste caso, desnecessário a alimentação de energia elétrica ao reator. O produto desta reação é neste caso vapor de água. Como mencionado anteriormente, esta realização concreta só é possível se para a voltagem observada não ocorrer desidrogenação profunda dos reagentes.

O reator poderá operar à temperatura máxima possível, no caso da aaminação direta do benzeno a anilina, abaixo da temperatura de decomposição do benzeno e da anilina (cerca de 400°C, no caso de se utilizar um catalisador contendo níquel). A condutividade protónica do eletrólito aumenta com a temperatura assim como a cinética de aaminação. Temperaturas inferiores a 400°C são também privilegiadas dado existirem materiais de baixo custo e elevado desempenho, disponíveis industrialmente para a construção das células eletroquímicas, sobretudo no que diz respeito às vedações. A temperatura de operação do reator de

aminação direta poderá assim estar compreendida entre 250°C e 450°C, preferencialmente entre 350°C e 400°C.

Dado que a conversão da reação por unidade de volume de reator aumenta com a pressão do meio reacional (ânodo), a pressão do ânodo poderá ser a mais elevada permitida pelos materiais do reator eletroquímico e pelos custos de compressão. Esta pressão deverá estar compreendida entre a pressão atmosférica e 300 bar, mais preferencialmente entre 7 bar e 30 bar.

Eletrólito

A camada do eletrólito (2) deve ser não porosa, ou seja, a sua porosidade deve ser tal que não permita a permeação de reagentes e produtos entre o ânodo e o cátodo. O eletrólito (2) tem como principal função a separação física dos reagentes alimentados ao lado do ânodo (1) e ao lado do cátodo (3); garantir o isolamento elétrico entre os dois elétrodos forçando os eletrões formados no ânodo (1) a circular por um circuito externo até ao cátodo (3); permitir o transporte dos protões formados durante a eletrooxidação do hidrogénio (atómico ou molecular) proveniente da reação de aaminação, do ânodo (1) para o cátodo (3).

O eletrólito (2) de óxidos cerâmicos deverá apresentar elevada condução protónica, esta condutividade poderá ser superior a $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, nas temperaturas de operação; deverá apresentar um elevado grau de densificação, ou seja, deverá apresentar uma porosidade desprezável, de tal forma que seja impermeável aos reagentes e produtos da reação de aaminação; no caso da aaminação direta de benzeno a anilina ser impermeável: ao benzeno, ao amoníaco, à anilina, ao

hidrogénio atómico ou molecular, ao oxigénio e ao azoto; deverá ainda ter uma elevada resistência mecânica e térmica e apresentar uma expansão térmica compatível com os elétrodos; deverá ter compatibilidade química com os reagentes químicos e produtos de reação e ter estabilidade eletroquímica quando submetida à diferença de potencial aplicada.

Os materiais usados na preparação do conjunto de elétrodos/eletrólito têm uma condutividade protónica ótima na gama de temperatura entre 300°C e 600°C. Foi verificado que óxidos cerâmicos do tipo de cerato de bário dopado com ítrio (BCY) apresentam uma condutividade protónica muito elevada e são compatíveis com a reação de aminação direta.

Ânodo

O eletroânodo ou ânodo (1) contacta com os reagentes da reação de aminação (isto é, com o meio reacional) e com o eletrólito. O eletroânodo (1) é uma camada compósita localizada numa das faces do eletrólito e deve promover a reação de aminação direta do benzeno, a oxidação do hidrogénio (atómico ou molecular), a condução dos protões ao eletrólito e dos eletrões ao circuito elétrico exterior. O eletroânodo é poroso, com catalisador metálico nanodisperso, de forma a garantir uma área elevada onde a reação de aminação pode ocorrer.

O ânodo (1) deve ser assim simultaneamente condutor eletrónico e protónico. Numa realização preferencial, a matriz compósita que compreende o ânodo é normalmente formada por um óxido metálico (e.g., óxido de níquel - NiO), reduzido posteriormente à forma metálica, suportado num óxido sólido condutor protónico. Esta é a configuração

típica de um *cermet* compreendido por um metal e por um condutor protónico cerâmico. A reação eletroquímica de oxidação do hidrogénio (atómico ou molecular) ocorre no contorno da tripla fase, catalisada preferencialmente pelo níquel que é simultaneamente catalisador da reação química de aaminação direta do benzeno. O níquel é ainda um catalisador químico e eletroquímico que permite a promoção da reação de aaminação direta do benzeno, a oxidação dos átomos de hidrogénio à medida que são removidos dos reagentes, para originarem as espécies intermediárias que vão reagir para produzir a anilina, e o seu transporte para fora da região de reação, por ação do campo elétrico imposto. Os átomos de hidrogénio removidos, sob a forma de protões, são conduzidos através da fase cerâmica do ânodo ao eletrólito e desta ao cátodo onde são reduzidos a hidrogénio molecular ou feitos reagir com oxigénio para formar água. A força diretriz para a reação eletroquímica é a diferença de potencial imposta entre o ânodo e o cátodo ou a diferença de potencial gerada pela reação eletroquímica dos protões permeados com o oxigénio disponível no cátodo e os eletrões provenientes do circuito elétrico externo.

A condutividade eletrónica do ânodo (1) está relacionada com a percolação através das nanopartículas do catalisador metálico, de preferência Ni, e portanto dependente da concentração do metal e do condutor protónico. Por exemplo, abaixo do limite de percolação do Ni (cerca de 30 % (v/v) a 40 % (v/v)), o *cermet* apresenta essencialmente condutividade protónica. Por outro lado, acima do limite de percolação, a condutividade do *cermet* é maioritariamente eletrónica, promovendo a condução dos eletrões formados para o circuito externo.

A porosidade da camada do ânodo (1) mede o volume ocupado pela fração dos poros (onde difundem reagentes e produtos da reação) em relação ao volume total do ânodo (1). A determinação da porosidade pode ser efetuada experimentalmente, por métodos habitualmente aceites, como por exemplo, pelo método da porosimetria de mercúrio [3]. A porosidade é normalmente conseguida pela redução do óxido metálico à forma metálica. No entanto, a simples redução do óxido metálico pode ser insuficiente para originar a porosidade melhorada para a difusão dos reagentes, de preferência compreendida entre 10 % e 40 % inclusive. A porosidade adicional pode ser conseguida através da adição de substâncias eliminadas durante a calcinação da MEA. Estas substâncias são aditivos que têm a dupla função de facilitar a mistura das fases condutoras protónicas e electrónicas e o catalisador e de formação do eléctrodo, função de ligante/dispersante, e de conferir porosidade. Estes aditivos são geralmente amidos de vários cereais ou polímeros sintéticos, isto é, aditivos orgânicos, de preferência polímeros que evaporem sem deixar vestígios a temperaturas até 900°C, tais como o PVA (álcool polivinílico). O amido de milho é geralmente preferido como composto formador de poros na medida em que apresenta uma forma geométrica semelhante à dos pós percursos do ânodo e do eletrólito, é facilmente removido a temperaturas bastante inferiores às temperaturas de sinterização e funciona simultaneamente como ligante dos pós cerâmicos. Além disso, trata-se de uma matéria-prima abundante e de baixo custo.

Cátodo

O cátodo ou eletrocátodo (3) deverá promover a condução dos eletrões desde o circuito externo à interface onde ocorre a

reação de redução dos prótons ou da reação destes com oxigênio para a produção de vapor de água. Tal como o eletroânodo (1), o eletrocátodo (2) deve apresentar uma estrutura porosa e ter condutividade mista (iônica e eletrônica). Numa aplicação preferencial, o cátodo (3) compreende um metal que promova a catálise da redução dos prótons a hidrogênio molecular ou da recombinação destes prótons com o oxigênio e elétrons, formando vapor de água (e.g., platina), suportado num condutor protónico (e.g., BCY).

Fabricação da MEA

O ânodo (1) numa realização preferencial deverá ter uma espessura superior ao eletrólito (2) e à do cátodo (3) de forma a disponibilizar uma área catalítica elevada; a porosidade do ânodo permite, por outro lado, uma transferência de massa eficiente aos reagentes e produtos da reação de aaminação. Numa realização preferencial, o conjunto de elétrodos/eletrólito deverá ser o mais fino possível de forma a ter uma condutância protónica elevada e assim permitir instalar células eletroquímicas com elevada eficiência na aaminação direta de hidrocarbonetos, de preferência na produção de anilina, e perdas óhmicas menores.

A espessura do conjunto de elétrodos/eletrólito deverá numa realização preferencial ser apenas limitada pela sua resistência mecânica e o efeito barreira aos reagentes e produtos, de preferência com espessuras entre 100 µm e 2000 µm, de preferência entre 300 µm e 400 µm inclusive. A configuração planar duma MEA é normalmente preferida permitindo o uso de métodos de fabricação mais baratos. Dos métodos mais usados, destaca-se o método de prensagem

uniaxial dos pós de óxidos metálicos ou óxidos cerâmicos e o método de pulverização de pó húmido, pela sua viabilidade económica e prática.

Numa aplicação preferencial, o método de obtenção do conjunto elétrodos/eletrólito anteriormente descrito compreende os seguintes passos:

- mistura dos pós precursores do ânodo: óxido metálico (e.g., NiO, com diâmetro médio de 50 nm) e condutor protónico (e.g., BCY, com diâmetro médio de 400 nm) e um aditivo orgânico (e.g., amido de milho). A proporção de óxido metálico sobre o condutor iónico varia de 30 % (p/p) a 70 % (p/p) e a concentração de amido de milho na mistura de pós varia entre 5 % (p/p) e 30 % (p/p). Os pós podem ser misturados mecanicamente num moinho de bolas ou manualmente num almofariz. A moagem pode ser feita na presença de um solvente (e.g., isopropanol).
- A mistura resultante é então conformada num molde e prensada numa prensa uniaxial a frio ou com pratos aquecidos a uma temperatura entre cerca de 85°C e 150°C, de preferência cerca de 90°C, de modo a evaporar o solvente. A pressão aplicada no disco varia entre 550 bar a 1100 bar, durante 5 min a 15 min.
- Segue-se a deposição de pó seco de condutor protónico (e.g., BCY, com diâmetro médio de 400 nm) sobre a camada do ânodo e prensagem do disco de dupla camada. A pressão aplicada na dupla camada varia entre 1100 bar a 1500 bar.
- A dupla camada é finalmente co-sinterizada a uma temperatura que pode variar entre 1300°C e 1600°C,

durante 5 h a 24 h e uma taxa de aquecimento que varia de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante.

- A deposição do eletrocátodo (3), de preferência platina, sobre a dupla camada de ânodo/eletrólito pode ser igualmente efetuada pelo método da co-prensagem e co-sinterização. No entanto, para configurações do tipo eletrólito (2) suportada no ânodo, a deposição do cátodo poroso pode ser conseguida pelo método de pulverização de pó húmido. O método consiste na preparação de uma suspensão de Pt/BCY em solução alcoólica de PVB (polivinil butiral) e deposição da mesma sobre o eletrólito, utilizando um aerógrafo manual, seguida de uma etapa de secagem. Para a mesma configuração, a camada do cátodo pode ser obtida pela aplicação manual de uma pasta de platina comercial (platina nanodispersa num solvente e ligantes, por exemplo Heraeus CL11-5349). Para ambas as alternativas de deposição do cátodo, o conjunto elétrodos/eletrólito é finalmente sinterizado a uma temperatura que varia entre 900°C e 1100°C , de preferência, durante 2 h e uma taxa de aquecimento de que varia entre $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na presença de oxigénio. O número de camadas aplicadas de cátodo (3), de preferência platina, é feito de acordo com a espessura e condutividade desejadas. A aplicação de cada camada é seguida de uma etapa de sinterização.
- Após a etapa de sinterização, o conjunto elétrodos/eletrólito pode ser colocado diretamente no reator eletroquímico, alimentando H_2 a uma temperatura que varia de 400°C a 1000°C .

Reação de aminação direta do benzeno

Em outras realizações, a reação global de produção de anilina por aminação direta do benzeno com amoníaco é representada pela equação (1). No entanto, o esquema reacional envolve diversos passos que consistem na ativação (quebra) simultânea das ligações C-H e N-H, respetivamente do benzeno e do amoníaco. A ativação destas ligações é permitida pelo uso de catalisadores de metais de transição (e.g., Ni, Pd e Pt). A ativação da ligação C-H ocorre quando o benzeno sofre um processo de adsorção física na superfície do catalisador metálico, seguida de adsorção química sobre o mesmo catalisador, dando origem a um composto altamente reativo, o radical fenil ($\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). A ativação da ligação N-H do amoníaco é mais difícil que a anterior, na medida em que se trata de uma ligação mais forte ($107 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Numa primeira fase o NH_3 sofre igualmente adsorção física sobre a superfície do catalisador, levando à quebra de uma ligação N-H. O ataque eletrofílico é efetuado pelo amoníaco adsorvido no catalisador metálico, onde perde o seu caráter nucleofílico (devido ao par de eletrões não emparelhados do átomo de azoto); o radical $\cdot\text{NH}_2$ reage com o radical fenil para dar origem a uma molécula de anilina. A anilina formada é então removida do meio reacional através da porosidade do eletroânodo. Outros esquemas reacionais são possíveis tendo, no entanto, em comum a formação de espécies reacionais intermediárias após perda de hidrogénio atómico sob a forma de radicais. Os radicais de hidrogénio formam-se na fase adsorvida, na superfície do catalisador metálico.

O par de radicais de hidrogénio formados ($\cdot\text{H}$) é eletrooxidado e os protões resultantes transportados

através da fase cerâmica do eletroânodo até ao eletrólito e os eletrões transportados através da fase metálica do eletroânodo até ao circuito externo. Na eventualidade de o par de radicais $\cdot\text{H}$ formar hidrogénio molecular, este adsorve sobre a fase metálica do eletroânodo oxidando-se a protões que são conduzidos através da fase cerâmica ao eletrólito. A força diretriz da reação eletroquímica é a diferença de potencial elétrico imposta aos elétrodos ou resultante da reação da corrente protónica permeada com o oxigénio, no eletrocátodo.

A formação dos radicais é promovida eletroquimicamente pelo campo elétrico estabelecido entre o ânodo e o cátodo que origina a modificação da superfície do catalisador [4]. O processo aqui desvendado de aminação direta só excepcionalmente permitirá a formação de hidrogénio molecular. Noutras realizações preferenciais antes, e tirando partido de o catalisador químico da reação de aminação ser o mesmo que o eletrocatalisador da reação de oxidação do hidrogénio, preferencialmente níquel, os radicais de hidrogénio adsorvidos ao serem formados são imediatamente oxidados a protões e transportados através do eletroânodo ao eletrólito e deste ao eletrocátodo onde sofrem redução ou reagem com o oxigénio, como atrás descrito. Finalmente, se houver lugar à formação de hidrogénio molecular, este é facilmente oxidado a protões e desta forma removido do meio reacional. Como já referido, verifica-se com a presente invenção o aumento da conversão da reação de aminação direta do benzeno com base na captação dos radicais de hidrogénio formados aquando da reação do benzeno com o amoníaco e a sua eletrooxidação a protões e conseqüente remoção imediata do meio reacional.

A temperatura reacional da aaminação do benzeno sobre níquel deve numa realização preferencial ser a mais elevada possível para permitir uma cinética reacional rápida e uma condutividade protónica também elevada. No entanto, esta temperatura não deverá numa realização preferencial ultrapassar os 400°C dado que a esta temperatura começa a ocorrer a formação de fragmentos CH_x-, e depois coque, resultado da decomposição do benzeno. Acima dos 350°C começa a observar-se o aparecimento de benzonitrilo, assim como compostos resultantes da decomposição total do NH₃. Desta forma a temperatura reacional preferida situa-se entre 200°C e 450°C e mais preferivelmente entre 300°C e 400°C.

Por outro lado, numa realização preferencial a diferença de potencial imposta deverá ser a maior possível de forma a obter-se um transporte protónico elevado. Esta diferença de potencial deverá ser limitada pelos custos energéticos e a desidrogenação eletroquímica do benzeno. A diferença de potencial preferencial é assim entre 0,2 V e 1,5 V.

Numa realização preferencial, o conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) é preparado pelo método de co-prensagem e co-sinterização. A camada do ânodo é preparada com uma mistura de NiO (Alfa Aesar, Ref. 45094, verde, Ni 78,5 %) e BCY (TYK Co.) para uma composição final de 40 % (v/v) de Ni. É ainda adicionada à mistura de pós secos 10 % (p/p) de amido de milho. Esta mistura é moída em almofariz de ágata e, finalmente, conformada num molde metálico com a ajuda de uma prensa uniaxial a 1100 bar a frio. A camada de eletrólito é conseguida pela deposição de pó seco de BCY (TYK Co.) sobre a camada que constitui o ânodo. A dupla camada é prensada a 1500 bar e sinterizada a

1400°C durante 5 h. Finalmente, o cátodo é depositado na outra face do eletrólito, através da aplicação de uma pasta comercial de platina - Pt (Heraeus, CL11-5349) e sinterizada a 900°C, durante 2 h. A MEA é então introduzida no reator eletroquímico, onde o NiO sofre redução a Ni na presença H₂ a 400°C. A condutividade protónica do BCY obtida a 400°C é de 4,60 mS·cm⁻¹. No lado do cátodo é alimentada uma corrente de azoto e imposta uma diferença de potencial de 1,2 V à célula, a que corresponde a um caudal de H₂ permeado de 2,25 μmol·s⁻¹.

Numa realização preferencial, o conjunto elétrodos/eletrólito (MEA) é preparado pelo método descrito anteriormente e instalado no reator eletroquímico. A temperatura do reator é estabelecida a 400°C. Após redução do NiO a Ni na presença H₂, alimenta-se ao lado do ânodo uma corrente equimolar de C₆H₆ e NH₃. A temperatura da reação é de 400°C e os produtos são condensados na saída da câmara do ânodo. Do lado do cátodo é alimentada uma corrente de azoto para manter a pressão das duas câmaras sensivelmente equivalentes. A conversão do benzeno a anilina observada é de 0,5 %. Após imposição de uma diferença de potencial à célula eletroquímica de 1,2 V, obtém-se uma conversão da reação do benzeno a anilina de 60 %.

Referências

- [1] - D.Z. de Florio, F.C. Fonseca, E.N.S. Muccillo, R. Muccillo, "Materiais cerâmicos para células a combustível", Cerâmica, 50, 275-290, 2004.
- [2] - R.S. Amado, L.F.B. Malta, F.M.S. Garrido, M.E. Medeiros, "Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais,

componentes e configurações”, 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 Modeling of Electrochemical and Chemical Promotion: 1. Reaction Classification and Promotional Rules”, Journal of Catalysis, 203, 329-350, 2001.

A presente invenção não é, naturalmente, de modo algum restrito às realizações descritas neste documento e uma pessoa com conhecimentos médios da área poderá prever muitas possibilidades de modificação da mesma sem se afastar da ideia geral da invenção, tal como definido nas reivindicações.

As realizações preferenciais acima descritas são obviamente combináveis entre si. As seguintes reivindicações definem adicionalmente realizações preferenciais da presente invenção.

Lisboa, 27 de Março de 2013

REIVINDICAÇÕES

1. Conjunto de eletrodos/eletrólito para a aaminação direta de hidrocarbonetos caracterizado por compreender:
 - um ânodo (1), condutor eletrónico e protónico, que compreende uma matriz compósita porosa compreendida por uma fração cerâmica e um metal catalisador da referida aaminação a temperaturas inferiores a 450°C;
 - um cátodo (3) poroso, condutor protónico e eletrónico e eletrocatalisador;
 - um eletrólito (2) condutor protónico ou iónico eletricamente isolante, disposto entre o ânodo e o cátodo, de um compósito cerâmico impermeável aos reagentes e aos produtos da referida aaminação.
2. Conjunto de eletrodos/eletrólito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a porosidade do ânodo (1) variar de 10 % a 40 %, de preferência 30 %.
3. Conjunto de eletrodos/eletrólito de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o conjunto ter uma configuração planar ou tubular.
4. Conjunto de eletrodos/eletrólito de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o referido catalisador ser um metal ou um óxido metálico.
5. Conjunto de eletrodos/eletrólito de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por o catalisador do ânodo compreender um metal dopado com pelo menos um dos elementos da seguinte lista: alumínio, cobalto, cobre, crómio, estanho, estrôncio, ferro,

gadolínio, índio, irídio, ítrio, lantânio, lítio, manganês, molibdênio, nióbio, ouro, paládio, platina, prata, praseodímio, rutênio, titânio, zinco, ou suas misturas.

6. Conjunto de elétrodos/eletrólito de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por o referido metal compreender níquel, óxido de níquel, ou suas misturas.

7. Conjunto de elétrodos/eletrólito de acordo com as reivindicações 4-6, caracterizado por a matriz do ânodo compreender:

- um suporte cerâmico contendo pelo menos um elemento selecionado da seguinte lista: óxido de alumínio, bário, cálcio, cério, cobre, estrôncio, gadolínio, ítrio, lantânio, nióbio, neodímio, praseodímio, samário, titânio, zircônio, ou suas misturas;
- e um metal selecionado da seguinte lista: alumínio, cobalto, cobre, cromo, estanho, estrôncio, ferro, índio, irídio, ítrio, lítio, níquel, manganês, molibdênio, nióbio, ouro, paládio, platina, prata, rutênio, titânio, zinco, ou suas misturas.

8. Conjunto de elétrodos/eletrólito de acordo com as reivindicações 4-7, caracterizado por o referido suporte cerâmico ser cerato de bário dopado com ítrio - BCY.

9. Conjunto de elétrodos/eletrólito de acordo com as reivindicações 4-8, caracterizado por o ânodo (1) compreender Ni e BCY nanoparticulados.

10. Conjunto de elétrodos/eletrólito de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por ânodo (1) compreender uma mistura homogênea de:
- 30 % (p/p) a 70 % (p/p) de óxido de níquel e;
 - 70 % (p/p) a 30 % (p/p) BCY.
11. Conjunto de elétrodos/eletrólito de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por o eletrólito (2) compreender pelo menos um elemento selecionado da seguinte lista: alumínio, bário, cálcio, cério, cobre, estrôncio, gadolínio, ítrio, índio, lantânio, nióbio, neodímio, praseodímio, samário, titânio, zircônio, ou suas misturas.
12. Conjunto de elétrodos/eletrólito de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por o referido eletrólito (2) ser de cerato de bário dopado com ítrio BCY.
13. Conjunto de elétrodos/eletrólito de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por o cátodo (3) compreender pelo menos um metal selecionado da seguinte lista: alumínio, cobalto, cobre, crômio, estanho, estrôncio, ferro, índio, irídio, ítrio, lítio, manganês, molibdênio, nióbio, níquel, ouro, paládio, platina, prata, rutênio, titânio, zinco.
14. Conjunto de elétrodos/eletrólito de acordo as reivindicações anteriores, caracterizado por o cátodo (3) compreender platina ou platina e BCY, sobre o eletrólito (2).

15. Conjunto de eletrodos/eletrólito de acordo com as reivindicações 14-15, caracterizado por o cátodo (3) compreender ainda pelo menos um óxido da seguinte lista: alumínio, bário, cálcio, cério, cobre, estrôncio, gadolínio, ítrio, lantânio, nióbio, neodímio, praseodímio, samário, titânio, zircônio.
16. Conjunto de eletrodos/eletrólito de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a espessura do eletrólito variar entre 10 μm e 400 μm .
17. Conjunto de eletrodos/eletrólito de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o cátodo (3) ser platina, o ânodo (1) ser níquel e cerato de bário dopado com ítrio e o eletrólito (2) ser cerato de bário dopado com ítrio.
18. Conjunto de eletrodos/eletrólito de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o hidrocarboneto ser benzeno e o produto da aminação ser a anilina.
19. Reator eletroquímico com bombagem eletroquímica de hidrogênio para a aminação direta de hidrocarbonetos caracterizado por ter pelo menos uma célula eletroquímica que compreende pelo menos um conjunto eletrodos/eletrólito como descrito em qualquer uma das reivindicações 1-18, uma câmara do ânodo onde ocorre a referida aminação e uma câmara do cátodo onde ocorre a redução dos protões, em que o(s) referido(s) ânodo(s) (1) e o cátodo(s) (3) do(s) referido(s) conjunto(s) eletrodos/eletrólito estarem eletricamente ligados.

20. Reator de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por a diferença de potencial entre os eléctrodos ser inferior a 1,5 V, de preferência entre 0,2 V e 1,5 V.
21. Reator de acordo com as reivindicações 19-20, caracterizado por o cátodo compreender ainda uma resistência elétrica.
22. Reator de acordo com as reivindicações 19-21 caracterizado por compreender um sistema de alimentação de gás inerte do lado do cátodo (3), preferencialmente azoto ou vapor de água.
23. Reator de acordo com as reivindicações 19-21 caracterizado por compreender um sistema de alimentação de um gás contendo oxigénio do lado do cátodo (3), preferencialmente ar ou oxigénio puro.
24. Reator de acordo com as reivindicações 19-23 caracterizado por compreender ainda uma fonte de alimentação a qual aplica uma diferença de potencial elétrico entre o ânodo e o cátodo do referido conjunto eléctrodos/eletrólito.
25. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 19-24 caracterizado por a temperatura de operação estar compreendida entre 200°C e 450°C; de preferência entre 300°C e 400°C.
26. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 19-25 caracterizado por a pressão do meio reacional

estar compreendida entre a pressão atmosférica e 300 bar, mais preferencialmente entre 7 bar e 30 bar.

27. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 19-26 caracterizado por a diferença de potencial aplicada estar preferencialmente compreendida entre 0,2 V e 1,5 V, sendo a voltagem ótima dependente das condições operatórias do reator e das características da MEA e a maior possível antes de ocorrer desidrogenação profunda dos reagentes.
28. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 19-27 caracterizadas por no conjunto eletrodos/eletrólito o cátodo (3) ser platina, o ânodo (1) compreender níquel e cerato de bário dopado com ítrio e o eletrólito (2) ser cerato de bário dopado com ítrio - BCY.
29. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 19-28 caracterizado por a reação de aminação ser a aminação direta do benzeno a anilina.
30. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 19-29 caracterizado por a temperatura de operação do reator variar entre 200°C e 450°C, de preferência entre 300°C e 400°C.
31. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 19-30 caracterizado por a temperatura de operação do reator variar entre 200°C e 450°C, de preferência entre 300°C e 400°C.

32. Método de obtenção do conjunto eletrodos/eletrólito como descrito em qualquer uma das reivindicações 1-18 caracterizado por compreender os seguintes passos:

- obter um ânodo (1) misturando um catalisador metálico, com um cerâmico condutor protônico e um aditivo orgânico; a proporção de óxido metálico sobre o condutor iônico variar de 30 % (p/p) a 70 % (p/p) e a concentração de aditivo orgânico na mistura variar entre 5 % (p/p) a 30 % (p/p), na presença ou não de um solvente;
- conformar a mistura resultante - o ânodo (1) - num molde e prensar;
- depositar uma camada de um compósito cerâmico impermeável aos reagentes e produtos da referida aaminação - que corresponde ao eletrólito (2) - sobre o ânodo (1) e sinterizar a uma temperatura entre 1300°C e 1600°C, durante 5 h a 24 h, com uma taxa de aquecimento que varia entre 1°C·min⁻¹ e 5°C·min⁻¹, em atmosfera oxidante;
- depositar o cátodo (3) sobre o disco ânodo(1)/eletrólito(2) por e co-prensagem, co-sinterização, pulverização de pó húmido ou aplicação direta de pastas comerciais;
- sinterizar o cátodo a uma temperatura que varia entre 900°C e 1100°C, de preferência, durante 1 h a 5 h, com uma taxa de aquecimento que varia de 1°C·min⁻¹ a 5°C·min⁻¹, em atmosfera oxidante.

33. Método de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por o aditivo orgânico ser amido ou álcool polivinílico.

34. Método de acordo com as reivindicações 32-33, caracterizado por a se depositar camadas adicionais do cátodo (3) e sinterizar após a deposição de uma nova camada, até se obter a condutividade eletrónica e espessura desejadas.

Lisboa, 28 de Março de 2013

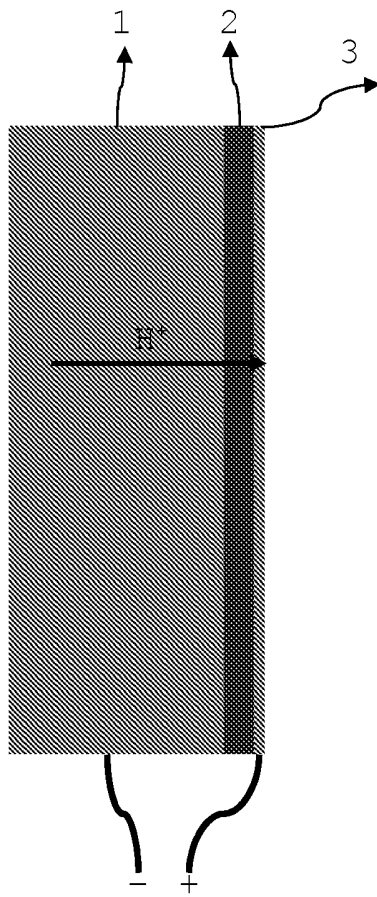


Figura 1

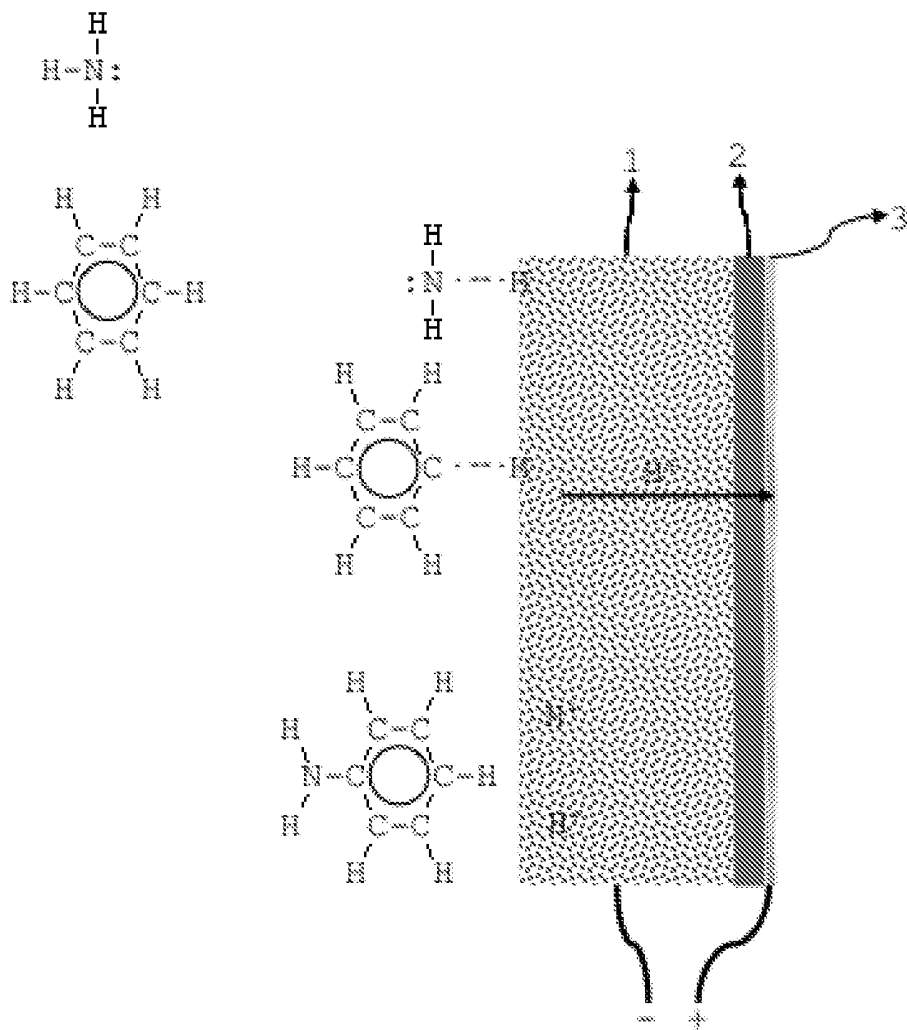
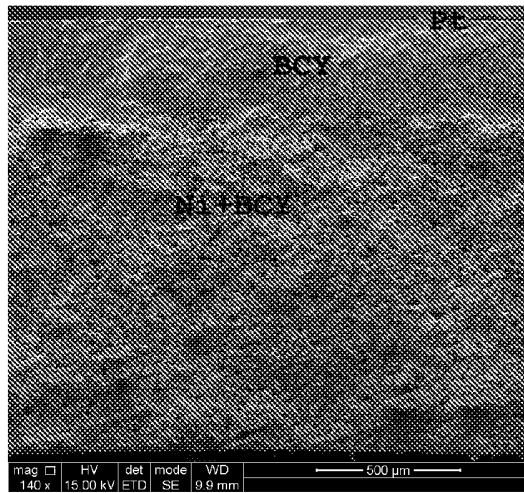
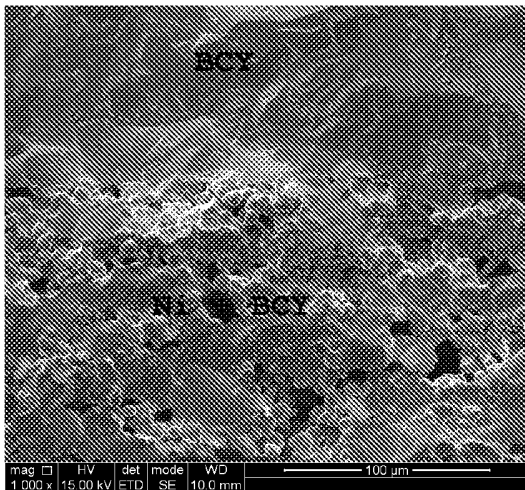


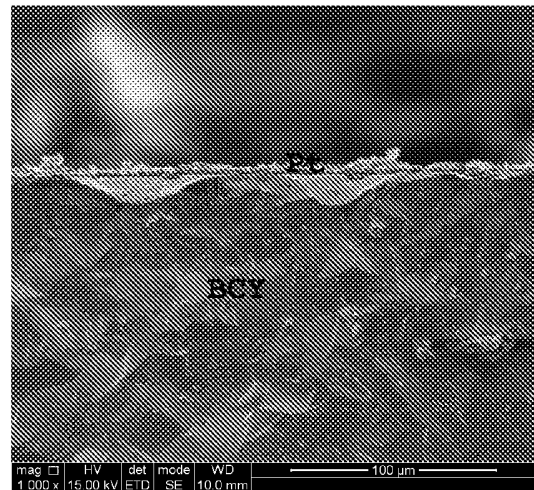
Figura 2



a)



b)



c)

Figura 3