

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2009.11.06	(73) Titular(es): CUF - QUÍMICOS INDUSTRIAIS, S.A. QUINTA DA INDÚSTRIA BEDUÍDO PT
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2011.05.06	(72) Inventor(es): ADELIO MIGUEL MAGALHÃES MENDES PT
(45) Data e BPI da concessão: /	(74) Mandatário: ANABELA TEIXEIRA DE CARVALHO EDIFÍCIO OCEANUS - AVENIDA DA BOAVISTA 3211- 1º ANDAR SALA 2.1 4100-137 PORTO PT

(54) Epígrafe: **REACTOR CATALÍTICO DE MEMBRANA COM BOMBAGEM ELECTROQUÍMICA DE HIDROGÉNIO OU DE OXIGÉNIO E SUAS APLICAÇÕES**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM NOVO TIPO DE REACTOR QUÍMICO, DESCRITO COMO REACTOR CATALÍTICO DE MEMBRANA COM BOMBAGEM ELECTROQUÍMICA DE HIDROGÉNIO OU DE OXIGÉNIO. ESTE NOVO TIPO DE REACTOR É ESPECIALMENTE APROPRIADO PARA AUMENTAR A SELECTIVIDADE E CONVERSÃO EM REACÇÕES DE DESIDROGENAÇÃO, HIDROGENAÇÃO, DESOXIDAÇÃO E OXIDAÇÃO NOMEADAMENTE NA REACÇÃO DE AMINAÇÃO DIRECTA DE HIDROCARBONETOS. ESTE REACTOR PODERÁ SER UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DE DIVERSOS COMPOSTOS QUÍMICOS, COMO POR EXEMPLO, PARA AMINAÇÃO DIRECTA DE HIDROCARBONETOS, EM PARTICULAR PARA SÍNTESE DE ANILINA A PARTIR DE BENZENO. NESTA APLICAÇÃO, ONDE SE EFECTUOU A REMOÇÃO DO HIDROGÉNIO COM BOMBAGEM ELECTROQUÍMICA DE HIDROGÉNIO OU A BOMBAGEM DE OXIGÉNIO PARA OXIDAÇÃO DO HIDROGÉNIO FORMADO, RESULTA NUMA CONVERSÃO DO BENZENO EM ANILINA, SUPERIOR A 40 %.

RESUMO

"REACTOR CATALÍTICO DE MEMBRANA COM BOMBAGEM ELECTROQUÍMICA DE HIDROGÉNIO OU DE OXIGÉNIO E SUAS APLICAÇÕES"

A presente invenção diz respeito a um novo tipo de reactor químico, descrito como reactor catalítico de membrana com bombagem electroquímica de hidrogénio ou de oxigénio. Este novo tipo de reactor é especialmente apropriado para aumentar a selectividade e conversão em reacções de desidrogenação, hidrogenação, desoxidação e oxidação nomeadamente na reacção de aminação directa de hidrocarbonetos.

Este reactor poderá ser utilizado para a produção de diversos compostos químicos, como por exemplo, para aaminação directa de hidrocarbonetos, em particular para síntese de anilina a partir de benzeno. Nesta aplicação, onde se efectuou a remoção do hidrogénio com bombagem electroquímica de hidrogénio ou a bombagem de oxigénio para oxidação do hidrogénio formado, resulta numa conversão do benzeno em anilina, superior a 40 %.

DESCRIÇÃO

"REACTOR CATALÍTICO DE MEMBRANA COM BOMBAGEM ELECTROQUÍMICA DE HIDROGÉNIO OU DE OXIGÉNIO E SUAS APLICAÇÕES"

Domínio técnico

A presente invenção descreve um reactor catalítico de membrana com bombagem electroquímica de hidrogénio ou de oxigénio, tendo como objectivo o aumento da conversão e/ou selectividade em reacções de hidrogenação, desidrogenação, desoxidação e oxidação, quer em fase líquida, quer em fase gasosa.

A presente invenção descreve ainda a utilização de um reactor catalítico de membrana com bombagem electroquímica de hidrogénio ou de oxigénio para a aaminação directa de hidrocarbonetos, em particular para a conversão de benzeno em anilina, por reacção com o amoníaco.

Sumário da invenção

A presente invenção propõe novos reactores catalíticos de membrana que aumentam o rendimento das reacções de aaminação directa de hidrocarbonetos, pela bombagem electroquímica de oxigénio e/ou hidrogénio.

Um dos objectos da presente invenção é a apresentação de reactores catalíticos de membrana que dispõe de meios para a bombagem electroquímica de hidrogénio e/ou oxigénio.

Uma realização preferencial da presente invenção é a descrição de um reactor catalítico de membrana com meios para efectuar a bombagem electroquímica de hidrogénio e que compreendem

pelo menos uma membrana compósita a qual compreende:

- dois eléctrodos, ânodo (3) e cátodo (1), entre os quais se encontra o electrólito(2); sendo o ânodo (3) e o cátodo (1) condutor eléctrico, permeável e selectivo ao hidrogénio; e impermeável às outras espécies químicas do reactor; sendo o referido electrólito(2) não condutor eléctrico e formar uma camada selectiva ao hidrogénio cationico, i.e. aos protões;
- um catalisador (4) adequado e depositado no ânodo (3), de preferência nonoparticulado.

Numa realização mais preferencial, o hidrogénio permeado através da membrana compósita poderá ser oxidado a água sobre o eléctrodo do cátodo (1), pela adição de pelo menos um injector de gás ao lado do permeado (i.e do cátodo (1)), sendo que o gás introduzido contém oxigénio. Esta oxidação, catalisada através dum catalisador de oxidação depositado no cátodo, como por exemplo platina nanoparticulada, permite a geração duma corrente eléctrica que poderá contribuir ou ser suficiente para a bombagem electroquímica do hidrogénio evitando parcial ou totalmente a imposição de uma diferença de potencial.

Numa outra realização preferencial, o reactor catalítico com bombagem electroquímica de hidrogénio poderá ainda incorporar pelo menos uma fonte de alimentação, a qual aplica uma diferença de potencial eléctrico entre os dois eléctrodos esta diferença de potencial poderá ser de preferência de 0,5 V.

Numa outra realização preferencial, o eléctrodo em contacto com o meio reaccional, ânodo (3) poderá ser paládio ou, uma liga de paládio e prata.

Ainda numa outra realização preferencial, o eléctrodo oposto ao meio reaccional, cátodo (1) poderá ser de paládio, paládio poroso ou de um outro material condutor eléctrico e permeável ao hidrogénio.

Numa realização ainda mais preferencial, a referida membrana compósita, conhecida pela sigla inglesa MEA (membrane electrode assembly) encontra-se suportada numa membrana cerâmica ou metálica.

Numa realização ainda mais preferencial, as temperaturas de operação dos reactores catalíticos de membrana com bombagem de hidrogénio anteriormente descritos poderão ir até os 600°C, de preferência entre 200 °C e 500 °C se o electrólito (2) compreender fosfato de zircónia dopado com ítrio.

Numa outra realização mais preferencial, o electrólito (2) pode ser uma membrana de polibenzimidazol (-PBI) dopado com ácido fosfórico sendo a temperatura de operação neste caso entre de 120 °C a 200 °C.

Um outro objecto da presente invenção é a descrição de um reactor catalítico de membrana com meios para a bombagem electroquímica de oxigénio e que compreende:
pelo menos uma membrana compósita em que a referida membrana compreende:

- dois eléctrodos, ânodo (3) e cátodo (1), entre os quais se encontra o electrólito(2); sendo o ânodo (3) condutor eléctrico, permeável e selectivo ao oxigénio e cátodo (1) condutores eléctricos, permeáveis e selectivos ao oxigénio; impermeável às outras espécies químicas do reactor; sendo o referido electrólito (2)

não condutor eléctrico e permeável ao oxigénio aniónico, isto é formar uma camada selectiva ao oxigénio aniónico;

- um catalisador (4) adequado à condução da reacção química e impregnado no ânodo (3), de preferência nanoparticulado;
- pelo menos um injector de gás do lado do cátodo (1), sendo que o gás introduzido compreende oxigénio.

Assim quando o oxigénio permeado reage com hidrogénio resultante da reacção química, no interior do reactor, origina-se uma diferença de potencial que poderá ser suficiente para a bombagem electroquímica do oxigénio, não sendo neste caso necessário impor uma diferença de potencial externa.

Numa outra realização preferencial o reactor catalítico de membrana com bombagem electroquímica de oxigénio, compreender ainda uma fonte de alimentação, a qual aplica uma diferença de potencial eléctrico entre os dois eléctrodos, de preferência (0,25 - 1,5) V ainda com mais preferência de 0,5 V, de forma a controlar a alimentação de oxigénio no reactor.

Numa realização ainda mais preferencial o electrólito (2) poderá ser de fosfato de zircónia dopado com ítrio (YSZ).

Numa realização ainda mais preferencial a referida membrana compósita é formada por três camadas, nas quais:

- o ânodo (3) poroso pode ser um cermet de níquel e zirconia estabilizado com ítria;
- o electrólito (2) pode ser YSZ;
- e o cátodo (1) pode ser lantânio estrôncio manganite.

Numa outra realização ainda mais preferencial a referida membrana compósita poderá ser uma membrana típica de uma célula de combustível de óxidos sólidos (SOFC).

Numa realização ainda mais preferencial, a temperaturas de operação, dos reactores catalíticos de membrana com bombagem de oxigénio anteriormente descritos, variam entre 500 °C e 1000 °C, de preferência de 600 °C a 1000 °C.

Numa outra realização preferencial gás introduzido no reactor de membrana com bombagem de oxigénio é o ar.

Os reactores anteriormente descritos poderão ser utilizados para a aaminação directa de hidrocarbonetos, como por exemplo a aaminação de benzeno para a produção de anilina.

Numa realização ainda mais preferencial, os reactores catalíticos com bombagem electroquímica de oxigénio ou hidrogénio, anteriormente descritos, poderão incorporar um feixe de membranas compósitas tubulares. Estas membranas poderão conter na sua superfície o catalisador da reacção de aaminação sob a forma de nanopartículas.

A membrana deverá ter uma estrutura conveniente, como anteriormente descrito, para permitir a bombagem electroquímica do hidrogénio formado para o exterior do meio reaccional e/ou a permeação para a superfície do catalisador de oxigénio, de forma a conduzir uma reacção de oxidação do hidrogénio e/ou a reoxigenar o catalisador.

É ainda objecto da presente invenção a descrição de um método de aaminação directa de hidrocarbonetos, de

preferência benzeno para a produção de anilina, por reacção com o amoníaco num dos reactores catalíticos de membrana anteriormente descritos compreendido pelos seguintes passos:

- utilização de um reactor catalítico de membrana à temperatura e pressão de operação;
- introdução de uma corrente do hidrocarboneto e amoníaco na presença de um catalizador;
- remoção do hidrogénio produzido na referida reacção por bombagem do hidrogénio ou oxigénio, sendo que, a referida membrana deverá permitir a bombagem electroquímica do hidrogénio formado no meio reaccional ou a bombagem electroquímica de oxigénio com permeação do oxigénio para a superfície do catalisador.

Numa realização preferencial as correntes de hidrocarboneto e amoníaco são introduzidas em quantidades estequiométricas.

Numa outra realização preferencial a corrente de amoníaco compreende quantidades acima da quantidade estequiométrica.

Antecedentes da Invenção

O uso de bombagem electroquímica de hidrogénio ou de oxigénio existe descrita na literatura aberta em sistemas relacionados com produção de energia, ou seja, células de combustível. No caso do hidrogénio, a bombagem electroquímica existe nas chamadas células de combustível de electrólito de membrana polimérica ou PEMFC, em que a reacção de oxidação no cátodo força a permeação do hidrogénio, sob a forma protónica, do ânodo para o cátodo. Por outro lado, nas chamadas células de combustível de

óxido de sólido ou SOFC, a reacção electroquímica força a passagem do oxigénio iónico do cátodo para o ânodo. Mais recentemente surgiram artigos científicos a reportar o fenómeno de bombagem electroquímica do hidrogénio aplicada a separações envolvendo trítio ou simplesmente descrevem o fenómeno de bombagem.

Contudo, não se aplicou até hoje a bombagem electroquímica do hidrogénio ou do oxigénio a reactores catalíticos de membrana, com o fim de aumentar a conversão e/ou a selectividade da reacção em causa.

Os reactores catalíticos descritos na presente invenção poderão ser utilizados na aaminação directa do benzeno. A aaminação directa do benzeno foi proposta pela primeira vez em 1917 por Wibaut, no documento Dialer et al. Direct amination of hydrocarbons. Desde então têm sido desenvolvidos muitos esforços para aumentar a conversão desta reacção limitada pelo equilíbrio termodinâmico.

O documento US 2009/0023956 apresenta uma descrição exhaustiva dos vários avanços realizados. Uma das aproximações com maior êxito foi obtida pela Dupont, a qual está descrita nos documentos US3919155, US3929889, US4001260, e US4031106 que divulga o uso de um catalisador de Ni/NiO, em que o oxigénio estrutural é usado na oxidação do hidrogénio formado. O catalisador e o processo sugerido, no entanto, apresenta dificuldades ao nível da regeneração do catalisador e ao nível da conversão máxima que permite atingir, inferior a 13 % a operar a 300 °C e a 300 bar.

Mais recentemente, os documentos US 2009/0023956 e 2009/0203941, divulgam a adição de gases oxidantes ao

reactor e a utilização de um catalisador apropriado para oxidação interna do hidrogénio a água. Estas mesmas patentes descrevem também o uso de um reactor catalítico de membrana de paládio ou de liga de paládio para conduzir a aaminação directa do benzeno. É descrito um processo em que o hidrogénio é removido do sistema reaccional mercê da diferença de pressão parcial entre o retido (meio reaccional) e o permeado, onde é aplicada uma corrente de gás de limpeza. Este sistema permite aumentar a conversão do benzeno a anilina, até uma conversão de 20 %.

DESCRIÇÃO GERAL DA INVENÇÃO

A bombagem electroquímica do hidrogénio ou do oxigénio permite colocar ou remover estes reagentes do meio reaccional. Isto poderá ser desejado para aumentar a conversão e/ou a selectividade duma dada reacção química. As desidrogenações são uma classe muito importante de reacções que pode tirar partido desta nova tecnologia. A alimentação directa de oxigénio à superfície do catalisador não só aumenta a conversão da reacção, por reagir com o hidrogénio formado, como também aumenta a selectividade da reacção. Um outro exemplo de desidrogenação que pode tirar partido da presente invenção é a aaminação directa do benzeno por reacção com o amoníaco, originado anilina e hidrogénio. A conversão desta reacção é muito baixa devido ao facto de ser limitada pelo equilíbrio termodinâmico.

Quando se utiliza o reactor catalítico com bombagem electroquímica de hidrogénio descrito na presente invenção, resulta na conversão elevada do benzeno em anilina utilizando:

- Pela bombagem electroquímica do hidrogénio - removendo-o o hidrogénio da superfície do catalisador químico;
- Pela bombagem electroquímica do oxigénio - alimentando-se o oxigénio e bombeando-o para a superfície do catalisador, fazendo com que o oxigénio reaja de imediato com o hidrogénio formado, aumentando a conversão do benzeno e evitando a oxidação e formação de sub-produtos no meio reaccional, que ocorre quando o oxigénio é adicionado directamente no meio reaccional.

Por último pode referir-se a hidrogenação do cloridrato de desmetilclorotetraciclina catalisada por um catalisador de paládio em fase líquida.

A anilina é actualmente tipicamente sintetizada a partir do benzeno num processo reaccional com duas etapas: reacção do benzeno com ácido nítrico para produção de nitrobenzeno e reacção deste com hidrogénio para produção de anilina. A anilina pode ainda ser sintetizada a partir do fenol ou do clorobenzeno.

Breve descrição das Figuras

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

Figura 1 - Representação esquemática de uma membrana compósita de um reactor catalítico com bombagem electroquímica de hidrogénio no qual:

- (1) - representa o eléctrodo - cátodo;
- (2) - representa o electrólito;

- (3) - representa o eléctrodo em contacto com o meio reaccional - ânodo;
- (4) - representa o catalisador.

Figura 2 - Representação esquemática de uma membrana compósita de um reactor catalítico com bombagem electroquímica de oxigénio e reoxidação do catalisador de níquel, no qual:

- (1) - representa o eléctrodo - cátodo;
- (2) - representa o electrólito;
- (3) - representa o eléctrodo em contacto com o meio reaccional - ânodo;
- (4) - representa o catalisador.

Descrição Detalhada da invenção

A presente invenção descreve o uso da bombagem electroquímica do hidrogénio ou do oxigénio, num reactor catalítico de membrana, com o fim de aumentar a conversão da reacção química a ocorrer no reactor e/ou a selectividade.

Na base da presente invenção está a bombagem do hidrogénio ou de oxigénio de ou para a superfície do catalisador, onde ocorre a reacção química que se quer manipular de forma a aumentar a sua conversão e selectividade. O aumento da selectividade é aqui obtido pelo facto de o hidrogénio ser alimentado/removido directamente da superfície do catalisador, onde ocorre a reacção. Para tal, poderá haver a necessidade de alterar o catalisador, dopando-o por exemplo com paládio.

No caso de reacções limitadas pelo equilíbrio termodinâmico, tais como a reacção de *Water Gas Shift*, vide Basile, A., et al. "Membrane reactor for water gas shift reaction", *Gas Separation & Purification*, 10, 243-254, **1996** ou de aaminação directa, a remoção do hidrogénio do meio reaccional faz aumentar a conversão e selectividade do reactor catalítico de membrana. Por outro lado, pode convir a introdução controlada de hidrogénio directamente no catalisador da reacção de forma a aumentar a selectividade (e conversão), como é o caso da hidrogenação do cloridrato de desmetilclorotetraciclina catalisada por um catalisador de paládio em fase líquida. Finalmente a adição de oxigénio directamente ao catalisador, usando um catalisador apropriado, por exemplo platina, pode reagir com o hidrogénio formado como produto e aumentar a conversão da reacção e a sua selectividade, como é de novo o caso da aaminação directa do benzeno. A remoção de oxigénio formado do meio reaccional pode deslocar o equilíbrio ou aumentar a selectividade, quando o oxigénio é um produto da reacção.

O reactor catalítico de membrana, com bombagem electroquímica do hidrogénio ou do oxigénio, usa uma membrana compósita, com essencialmente três camadas, sendo a interior um electrólito (2) apropriado e as duas externas os contactos eléctricos.

No caso do hidrogénio, as camadas externas deverão preferencialmente ser de paládio ou de uma liga de paládio e prata. A camada interior deverá suportar o catalisador da reacção, de forma a aumentar a transferência de hidrogénio de ou para o meio reaccional. Esta camada deverá ser impermeável às outras espécies químicas existentes no reactor. Por outro lado, a camada externa, poderá ser

constituída por uma membrana metálica porosa. O electrólito (2) deverá ser seleccionado essencialmente de acordo com a temperatura de operação do reactor e poderá ser polimérico, por exemplo de um polímero perfluorado como o Nafion - temperaturas até 90 °C, ou de polibenzimidazol dopado com ácido fosfórico - temperaturas entre 120 °C e 200 °C, ou poderá ser cerâmica, de fosfato de zircónia dopado com ítrio - entre 200 °C e 600 °C. A membrana do reactor poderá ainda ser suportada num suporte apropriado como por exemplo aço sinterizado. A imposição da diferença de potencial entre as camadas condutoras eléctricas levará ao hidrogénio permear para o interior do reactor ou deste para o exterior. Quando na presença de oxigénio ou de outro oxidante forte, este poderá ser usado para conduzir uma reacção redox, originando ela mesmo a diferença de potencial necessária à permeação do hidrogénio. Por exemplo, no caso da aaminação directa do benzeno, a permeação do hidrogénio por bombagem electroquímica poderá ser realizada através da oxidação do hidrogénio no exterior do reactor. Esta reacção redox, que pode ser catalisada através de nanoparticulas de platina depositadas no filme de paládio, origina uma diferença de potencial de até 1 V. É esta diferença de potencial que forçará a permeação do hidrogénio, num processo em tudo semelhante ao que acontece numa PEMFC (Proton exchange membrane fuel cell - Célula combustível de membrana e condutora de protões). A permeação do hidrogénio para o interior do reactor através de bombagem electroquímica, poderá ser obtida também através duma reacção redox com o oxigénio, no interior do reactor. Nestes casos, a imposição externa de uma diferença de potencial é opcional.

De forma a que o transporte do hidrogénio seja mais eficaz, o catalisador da reacção química poderá ser dopado com paládio. Este metal facilitará o transporte da superfície do catalisador para a superfície da membrana do hidrogénio, ou na direcção contrária.

A bombagem electroquímica do oxigénio ocorre a temperaturas entre 500 °C e 1000 °C. Também no caso da bombagem electroquímica do oxigénio, a membrana do reactor deverá ser formada por três camadas: o ânodo (3) poroso constituído por exemplo de um cermet de níquel e zirconia estabilizado com ítria (YSZ), condutora eléctrica; o electrólito (2), que forma uma camada densa selectiva ao oxigénio e não condutora eléctrica, normalmente de YSZ; e o cátodo (1), de por exemplo lantânio estrôncio manganite (LSM), condutor eléctrico. Por imposição duma diferença de potencial eléctrico aos eléctrodos é possível controlar a quantidade de oxigénio adicionado ao meio reaccional ou originar a sua remoção. O oxigénio atravessa o electrólito (2) sob a forma iónica, O^{2-} . De novo, o uso de hidrogénio, seja por ser um produto reaccional seja por ser adicionado, pode originar a diferença de potencial necessária à bombagem electroquímica do oxigénio. Por exemplo, o oxigénio ao ser adicionado ao meio reaccional onde se forma hidrogénio, e.g. caso da aminação directa do benzeno, reage com o hidrogénio originando uma diferença de potencial, qual célula de combustível. Neste caso, a imposição externa de uma diferença de potencial é opcional.

A presente invenção revela um novo processo, ao mesmo tempo de simples implementação e muito eficaz. É proposto o uso de um reactor catalítico de membrana em que a membrana é permeável e selectiva à permeação do oxigénio. Por outro

lado, a alimentação do oxigénio é controlável por aplicação dum potencial eléctrico e é feita directamente ao catalisador químico da aaminação, onde localmente se forma o hidrogénio. Esta membrana é semelhante às usadas nas células de combustível de óxido sólido (SOFC). É formada por três camadas: o ânodo (3) poroso compreendido de por exemplo por um cermet de níquel e zirconia estabilizada com ítrio (YSZ), condutora eléctrica; o electrólito (2), que forma uma camada densa selectiva ao oxigénio aniónico e não condutora eléctrica, normalmente de YSZ; e o cátodo (1), compreendido de por exemplo lantânio estrôncio manganite (LSM), condutor eléctrico.

Os catalisadores da reacção de aaminação directa do benzeno são vastamente descritos na literatura. Contudo, os catalisadores à base de níquel parecem ser os mais activos. A utilização do níquel tem assim duas vantagens, é usado no ânodo (3) como catalisador da reacção de aaminação e como elemento necessário a esta camada. Poderá ainda ser usado um catalisador de níquel dopado com paládio e/ou platina, de forma a permitir a adsorção do hidrogénio formado durante a aaminação e sua posterior oxidação catalítica com o oxigénio permeado.

Assim sendo, a bombagem electroquímica de oxigénio é essencial para que se possa remover todo o hidrogénio formado no meio reaccional e assim aumentar a conversão e a selectividades da reacção de aaminação. Por outro lado, permite ainda a regeneração em contínuo do oxigénio estrutural do catalisador de níquel através da permeação de oxigénio directamente ao catalisador. Este processo evita a formação de produtos secundários resultantes da adição directa de oxigénio à corrente de alimentação.

Este reactor deverá operar a uma temperatura entre 500 °C e 1000 °C, intervalo de temperatura em que o electrólito (2) é capaz de condução iónica.

Para uma mais fácil compreensão da invenção descrevem-se de seguida dois exemplos de realizações preferenciais do invento, as quais, contudo, não pretendem, limitar o objecto da presente invenção.

Exemplo 1

Um reactor catalítico de membrana dispendo de meios para a bombagem electroquímica de oxigénio, sendo estes meios compreendidos por uma membrana catalítica compósita, sendo o catalisador da aaminação directa do benzeno trimetálico nanoparticulado de níquel e , platina e paládio; catalisador do lado do permeado de platina nanoparticulada; membrana metálica do lado do retido de paládio com 1 µm de espessura e do lado do permeado de paládio poroso com 0,5 µm de espessura; electrólito (2) de fosfato de zircónia dopado com ítrio.

Exemplo 2

Um reactor catalítico de membrana que dispendo de meios para a bombagem electroquímica de oxigénio, sendo estes meios compreendidos por uma membrana catalítica compósita sendo o catalisador da aaminação directa do benzeno níquel nanoparticulado; ânodo (3) poroso de YSZ impregnado com o catalisador de níquel; electrólito (2) impermeável de YSZ; cátodo (1) de lantânio estrôncio manganite - LSM.

REIVINDICAÇÕES

1. Um reactor catalítico de membrana **caracterizado por** meios para a bombagem electroquímica de hidrogénio e pelo menos uma membrana compósita a qual compreende:

- dois eléctrodos, ânodo (3) e cátodo (1), entre os quais se encontra o electrólito(2); sendo o ânodo (3) e o cátodo (1) condutores eléctricos; sendo o referido electrólito (2) não condutor eléctrico e formar uma camada selectiva aos protões;
- um catalisador químico (4) adequado e depositado no ânodo (3) ou na interface entre ânodo (3) e o electrólito (2);
- pelo menos um alimentador de gás do lado do cátodo (1), sendo que a corrente gasosa introduzida compreende oxigénio;
- o ânodo (3) ter depositado na interface entre o ânodo (3) e o electrólito (2) um electrocatalisador de oxidação do hidrogénio;
- o cátodo (1) ter depositado na interface entre o electrólito (2) e o cátodo (1) um electrocatalisador de redução do hidrogénio.

2. O reactor catalítico de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizado por** compreender ainda uma fonte de alimentação, a qual aplica uma diferença de potencial eléctrico entre os dois eléctrodos.

3. O reactor catalítico de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender um sistema de alimentação duma corrente gasosa contendo oxigénio ao cátodo.

4. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** o catalisador químico (4) ser nanoparticulado.

5. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado por** o catalisador químico (4) ser decorado com o electrocatalisador de platina ou de paládio nanoparticulado.

6. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado por** o catalisador químico (4) ser nanoparticulado e depositado sobre o ânodo.

7. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **caracterizado por** o catalisador ser depositado entre o ânodo (3) e o electrólito (2), sendo o ânodo poroso.

8. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado por** o ânodo (3) ser de paládio ou, uma liga de paládio e prata.

9. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado por** o cátodo (1) ser paládio ou paládio poroso.

10. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado por** a membrana compósita se encontrar suportada numa membrana cerâmica ou metálica.

11. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado por** o electrólito

(2) compreender uma membrana de polibenzimidazol dopado com ácido fosfórico e a gama de temperatura de operação variar entre os 120-200 °C.

12. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado por** as temperaturas de operação serem até os 600 °C.

13. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, **caracterizado por** o electrólito (2) compreender fosfato de zircónia dopado com ítrio - YSZ e a gama de temperatura de operação variar entre os 200-600°C.

14. Um reactor catalítico de membrana **caracterizado por** meios para a bombagem electroquímica de oxigénio e pelo menos uma membrana compósita a qual compreende:

- dois eléctrodos, ânodo (3) e cátodo (1), entre os quais se encontra o electrólito(2); sendo o ânodo(3) e o cátodo (1) condutores eléctricos; e o electrólito (2) não condutor eléctrico selectivo ao oxigénio aniónico;
- um catalisador químico nanoparticulado (4) adequado e impregnado no ânodo (3);
- pelo menos um alimentador de gás do lado do cátodo (1), sendo a mistura gasosa introduzida compreende oxigénio;
- o ânodo (3) ser impregnado ou ter depositado na interface ânodo (3) / electrólito (2) um electrocatalisador de oxidação do oxigénio;

- o cátodo (1) ser impregnado ou ter depositado na interface entre o electrólito (2) e o cátodo (1) um electrocatalisador.

15. O reactor catalítico de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizado por** compreender ainda uma fonte de alimentação, a qual aplica uma diferença de potencial eléctrico entre os dois eléctrodos.

16. O reactor catalítico de acordo com as reivindicações 14-15, **caracterizado por** a referida membrana compósita ser uma membrana típica de uma célula de combustível de óxidos sólidos (SOFC).

17. O reactor catalítico de acordo com a reivindicação com qualquer uma das reivindicações de 14 a 16, **caracterizado por** as temperaturas de operação serem entre 500 °C e 1000 °C.

18. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações da 14 a 16, **caracterizado por** o gás introduzido ser ar.

19. O reactor catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** compreender um feixe de membranas tubulares compósitas.

20. Um método de aaminação directa de hidrocarbonetos **caracterizado por** compreender os seguintes passos:

- utilização de um reactor catalítico de membrana, como o descrito em qualquer uma das reivindicações anteriores, à temperatura e pressão de operação;

- introdução de uma corrente do hidrocarboneto e amoníaco na presença de um catalizador adequado;
- remoção do hidrogénio produzido na referida reacção; por bombagem do hidrogénio ou oxigénio, sendo que a referida membrana deverá permitir a bombagem electroquímica do hidrogénio formado no meio reaccional ou a bombagem electroquímica do oxigénio para a superfície do catalisador.

21. Método de aaminação directa de acordo com a reivindicação anterior **caracterizado por** as correntes de hidrocarboneto e amoníaco serem introduzidas em quantidades estequiométricas.

22. Método de aaminação directa de acordo com as reivindicações 20 a 21 **caracterizado por** a corrente de amoníaco compreender quantidades acima da quantidade estequiométrica.

23. Método de aaminação directa de acordo com a reivindicação 20 a 22 **caracterizado por** o hidrocarboneto ser benzeno para a produção de anilina.

Lisboa, 06 de Abril de 2011

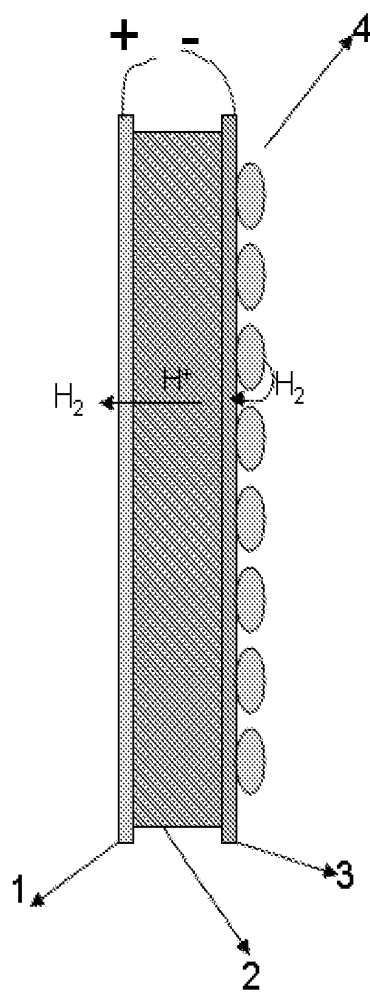


Figura 1

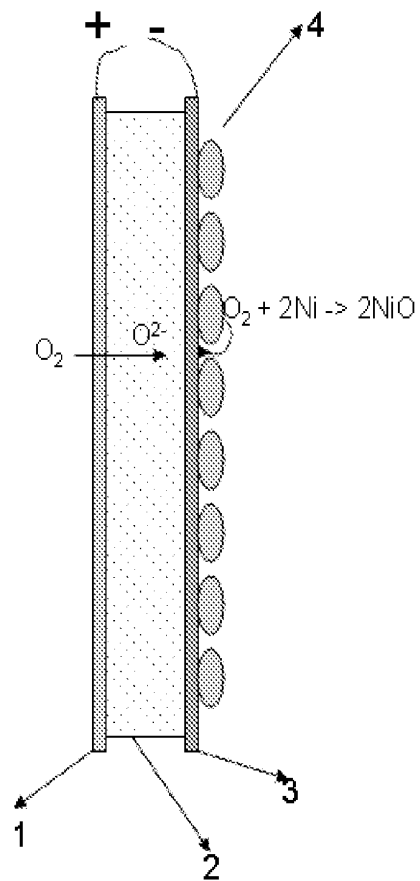


Figura 2