

Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA
E-MAIL: clarkemo@colomsat.net.co
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 00032439 00000001

Folios: 62

Fecha (AMD): 2000-05-13 17:26:05

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLETEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

COD:08

REF.: EXPEDIENTE N°. 00032439
SOLICITUD DE PATENTE: MATERIALES COMPUESTOS PARA
REACTORES DE MEMBRANA
SOLICITANTE: BP AMOCO CORPORATION
FECHA PRESENTACIÓN: MAYO 5 DE 2.000

ASUNTO: PRESENTACIÓN PRIORIDAD

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad
solicitante, en esta oportunidad por el presente escrito me permito presentar:

1. Copia certificada de la prioridad Estadounidense reivindicada N°
09/306,945 de Mayo 7 de 1.999.
- Traducción al Español de la mencionada prioridad

Esta prioridad está siendo presentada dentro del término de 3 meses que
exige el Convenio de París, toda vez que la solicitud fué radicada el 5 de
Mayo de 2.000.

Ruego a usted continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,



DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

CCR/srr

P- 322



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA
E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

BOGOTÁ, COLOMBIA, 11 DE JULIO DE 2000

Radicación : 00032439 07/0002

Folios: 50

Ficha (AMD): 2000-09-11 16:25:03

Trámite : 032 PATENTES D : REGISTRO/ 444 RESPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

COD:08

REF.: EXPEDIENTE N°. 00032439
SOLICITUD DE PATENTE: MATERIALES COMPUESTOS PARA
REACTORES DE MEMBRANA
SOLICITANTE: BP AMOCO CORPORATION
FECHA PRESENTACIÓN: MAYO 5 DE 2.000

ASUNTO: CONTESTACIÓN AUTO

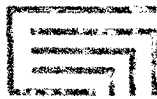
DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante, por el presente escrito doy respuesta a su Auto notificado por estado de 27 de Julio de 2.000, que vence 11 de Septiembre de 2.000, y me permito presentar las siguientes aclaraciones:

DOCUMENTOS:

1. El Examinador indica la ausencia de la copia certificada de la prioridad y su traducción. Con mi escrito de Junio 13 de 2.000, se anexo este documento, estando dentro del término de 3 meses que exige el Convenio de Paris, toda vez que la solicitud fue radicada el 5 de Mayo de 2.000
2. Nuevo capítulo reivindicatorio modificando las reivindicaciones 2,3,12,13,14 y 15
3. Nueva descripción con los cambios de unidades requerido por el Examinador.

ACLARACIONES:

- A. Se presenta nuevo capítulo reivindicatorio modificando las reivindicaciones 2,3 12,13,14 y 15. Se eliminan las reivindicaciones 16 a 20. Para mayor claridad, anexo nuevo capítulo reivindicatorio completo.



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co

SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

68
65

- B. Se presenta nuevo extracto con el resumen indicando las reivindicaciones principales, según recomienda el Examinador Oficial.

En el evento que resultara alguna discrepancia de carácter técnico, manifiesto expresamente que el solicitante mantiene interés en la solicitud por lo que quedo a disposición de atender a las observaciones formales y técnicas que su Despacho requiera antes o durante el examen de fondo, evitando el archivo de la solicitud.

Señor Jefe,

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

LCD/srr

p. 322

P. 223
69
66

MATERIALES COMPUESTOS PARA REACTORES DE MEMBRANA.

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona a los materiales compuestos para reactores de membrana los cuales incluyen una cerámica hermética al gas, un soporte poroso, y una zona interfacial entre ellos. Más particularmente, esta invención se relaciona a materiales compuestos que usan membranas de cerámica densa conductoras de ion oxígeno sobre un soporte poroso
10 que comprende una aleación metálica para proveer una zona interfacial de interacciones químicas entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso. Típicamente, las interacciones químicas son identificables por un gradiente de composición de en al menos un elemento metálico a través de la zona interfacial entre la membrana de cerámica densa y el soporte
15 poroso. Las interacciones químicas preferiblemente se asimilan a los coeficientes de expansión térmica y otras propiedades físicas entre los dos diferentes materiales.

Los procesos que usan materiales compuestos y en conformidad con la invención incluyen conversión de gas metano en productos de valor
20 agregado, por ejemplo, producción de gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno molecular en la cual la síntesis de gas está ventajosamente libre de gases deletéreos y/o inertes diluyentes tales como nitrógeno.

8
70
69

La conversión de alcanos de bajo peso molecular, tal como metano, a combustibles sintéticos o productos químicos, ha recibido atención creciente puesto que alcanos de bajo peso molecular están generalmente disponibles a partir de fuentes confiables y seguras. Por ejemplo, los pozos
5 de gas natural y los pozos de petróleo actualmente producen vastas cantidades de metano. Además, los alcanos de bajo peso molecular están generalmente presentes en depósitos de carbón y podrían formarse durante las operaciones de minería, en los procesos petroleros, y en la gasificación o licuefacción del carbón, arenas alquitranosas, aceite
10 bituminoso y biomasa.

Muchas de estas fuentes de alcanos están localizadas en áreas relativamente remotas, lejos de los usuarios potenciales. La accesibilidad es el principal obstáculo para el uso efectivo y extensivo de metano, etano y gas natural situados remotamente. Los costos asociados con la
15 licuefacción del gas natural por compresión, o alternativamente, construcción y mantenimiento de tuberías para el transporte del gas natural para los usuarios son a menudo prohibitivos. Consecuentemente, los métodos para convertir alcanos de bajo peso molecular a combustibles líquidos y materias primas transportables más fácilmente son deseables y
20 un buen número de tales métodos ha sido reportado.

Los métodos reportados pueden ser categorizados convenientemente como rutas de oxidación directa y/o rutas de gas sintético indirectas. La ruta oxidativa directa convierte los alcanos más bajos a productos tales como metanol, gasolina, y relativamente alcanos de alto peso molecular.
25 En contraste, la ruta de gas sintético indirecta involucra, típicamente, la producción de gas de síntesis como un producto intermedio.

Tal como es bien conocido en la técnica, el gas de síntesis es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno molecular, que generalmente tienen una relación molar monóxido de carbono a dihidrógeno en el rango de 1:5 a 5:1, y puede contener otros gases tales como dióxido de carbono. El gas de síntesis tiene utilidad como materia prima para conversión a alcoholes, olefinas, o hidrocarburos saturados (parafinas) de acuerdo al proceso bien conocido de Fischer-Tropsch, y por otros medios.

El gas de síntesis no tiene interés comercial; más bien, este es generado típicamente *in situ* para procesos adicionales. En unos pocos lugares, la síntesis de gas es generada por un proveedor y vendida "sobre la valla", para posteriores procesamientos a productos de valor agregado. Un uso potencial para el gas de síntesis es como materia prima para conversión a parafinas de alto peso molecular (por ej. C₅₀₊) las cuales suministran una materia prima ideal para hidroruptura para conversión a combustible de jet de alta calidad y componentes para mezcla en combustibles diesel de alto valor de cetano. Otra aplicación potencial del gas de síntesis es para conversión a metanol en gran escala.

Para producir parafinas de alto peso molecular de preferencia a parafinas lineales de bajo peso molecular (por ej. C₈ a C₁₂), o para sintetizar metanol es deseable utilizar de materia prima un gas de síntesis que tenga una relación molar H₂:CO de aproximadamente 2.1:1, 1.9:1, o menos. Como es bien conocido en la técnica, las reacciones de conversión Fischer-Tropsch usando gas de síntesis que tiene relaciones relativamente altas de H₂:CO produce productos hidrocarbonados con cantidades relativamente altas de metano y números de carbono relativamente bajos. Por ejemplo, con una relación de H₂:CO de aproximadamente 3, cantidades relativamente

grandes de parafinas lineales C_1 - C_{18} son típicamente producidas. Estos materiales son caracterizados por un valor muy bajo de octano y alta presión de vapor Reid, y son altamente indeseables para uso como gasolina.

- 5 La disminución de la relación molar $H_2:CO$ altera la selectividad de los productos por incremento del número promedio de átomos de carbono por molécula de producto, y disminución de la cantidad de metano y parafinas ligeras producidas. Así, es deseable por un buen número de razones generar materias primas de gas de síntesis que tienen una relación molar
- 10 de hidrógeno a monóxido de carbono de aproximadamente 2:1 o menos.

Métodos anteriores para producción de gas de síntesis a partir de gas natural (referidos típicamente como "reformado de gas natural") pueden ser clasificados (a) aquellos basados en el reformado con vapor en donde el gas natural está reaccionando a alta temperatura con vapor, (b) aquellos

15 basados en una oxidación parcial en el cual el metano es parcialmente oxidado con oxígeno puro por medios catalíticos o no catalíticos, y (c) de ciclo combinado que consiste tanto de pasos de oxidación parcial como de reformado con vapor.

El reformado con vapor involucra la reacción a alta temperatura de metano y vapor sobre un catalizador para producir monóxido de carbono e

20 hidrógeno. Este proceso, sin embargo, resulta en la producción de gas sintético que tiene una alta relación de monóxido de carbono a hidrógeno, usualmente en exceso de 3:1.

La oxidación parcial de metano con oxígeno puro suministra un producto

25 el cual tiene una relación $H_2:CO$ cercana a 2:1, pero gran cantidad de dióxido de carbono y carbono son co-producidos, y el oxígeno puro es un

70
73
7

oxidante costoso. Un costoso paso de separación de aire es requerido en sistemas de reformado de ciclo combinado, aunque tales procesos resultan en algún ahorro de capital dado que el tamaño del reactor del reformado con vapor es reducido en comparación con un proceso de reformado directo con vapor.

Aunque la oxidación parcial directa de metano que usa aire como una fuente de oxígeno es una alternativa potencial para los procesos de reformado con vapor comerciales de hoy, los requerimientos de procesamiento corriente abajo no pueden tolerar nitrógeno (el reciclaje con separaciones criogénicas es requerido), y debe usarse oxígeno puro. El mayor costo significativo asociado con la oxidación parcial es el de la planta de oxígeno. Cualquier nuevo proceso que pueda usar aire como fuente oxidante y así evitar los problemas de reciclado y separaciones criogénicas de nitrógeno de los productos del vapor tendría un impacto económico dominante sobre el costo de la planta del gas de síntesis, lo cual sería reflejado en ahorros de capital y costos de separación.

Así, es deseable disminuir el costo de la producción de gas de síntesis mediante, por ejemplo, reducción de costos de la planta de oxígeno, incluyendo la eliminación de la planta de separación criogénica del aire, a la vez que se mejora la producción minimizando la co-producción de carbono, dióxido de carbono y agua, para utilizar mejor el producto de una variedad de aplicaciones corriente abajo.

Las membranas de cerámicas densa representan una clase de materiales que ofrecen soluciones potenciales a los problemas mencionados anteriormente asociados con la conversión de gas natural. Ciertos materiales de cerámica exhiben tanto conductividades iónica y electrónica

8
2A
91

(de particular interés es la conductividad del ion oxígeno). Estos materiales no solo transportan oxígeno (funcionando como separadores de oxígeno selectivo), pero también transportan electrones de regreso al lado catalítico del reactor de la interfaz de reducción de oxígeno. Como tal, no son
5 requeridos electrodos externos, y si el potencial de conducción de transporte es suficiente, las reacciones de oxidación parcial deben ser espontáneas. Tal sistema operaría sin la necesidad de un potencial eléctrico aplicado externamente. Aunque hay recientes reportes de varios materiales de cerámica que podrían ser usados como membranas de
10 cerámica de oxidación parcial, poco trabajo parece haber sido enfocado sobre los problemas asociados con la estabilidad del material bajo condiciones de reacción de conversión de metano.

La Solicitud de Patente Europea 90305684.4, publicada en noviembre 28 de 1990, bajo la publicación No. EP 0 399 833 A1 en nombre de Cable et
15 al., describe un reactor electroquímico usando membranas sólidas que comprende: (1) una mezcla multifase de un material electrónico-conductivo, (2) un oxígeno material ión-conductivo y/o (3) una mezcla de óxido metálico de una estructura de perovskita. Se describen reactores en los cuales el oxígeno del gas que contiene oxígeno es transportado a través
20 de un disco de membrana hacia cualquier gas que consuma oxígeno. El flujo de gases en cada uno de los lados del disco de membrana en la cubierta del reactor mostrado son flujos simétricos a través del disco, sustancialmente radiales hacia fuera desde el centro del disco hacia la pared de una cubierta cilíndrica del reactor.

25 Los gases en cada lado del disco fluyen paralelos a , y contra corriente, uno con otro.

19
25
72

Los materiales conocidos como "perovskitas" son una clase de materiales que tienen una estructura cristalina identificable por rayos X basada en la estructura del mineral perovskita, CaTiO_3 . En su forma idealizada, la estructura de la perovskita tiene una red cúbica en la cual una unidad de

5 celda contiene iones metálicos en las esquinas de la celda, otro ion metálico en su centro e iones oxígeno en los puntos medios de cada arista del cubo. Esta red cúbica se identifica como una estructura tipo ABO_3 , en donde A y B representan iones metálicos. En la forma idealizada de las estructuras de perovskita, en general se requiere que la suma de las

10 valencias de los iones A y los iones B sea igual a 6, como en el modelo de mineral perovskita, CaTiO_3 .

Puede presentarse una variedad de sustituciones de los cationes A y B. El reemplazo de parte de un catión divalente por un catión trivalente o de un ion pentavalente por un ion tetravalente, es decir, un dopante donador, se

15 traduce en dos tipos de compensación de carga, denominadas electrónica y iónica, dependiendo de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con los óxidos. La compensación de carga en óxidos dopados con aceptores, esto es, por sustitución de un catión divalente por un catión trivalente, sucede por agujeros electrónicos, a altas presiones de oxígeno pero, a bajas

20 presiones, es por vacíos de ion oxígeno. Los vacíos de oxígeno son el camino para iones óxido. Por lo tanto, el flujo de oxígeno puede ser incrementado aumentando la cantidad de sustituciones de elementos de valencia menor por un ion metálico de valencia mayor. Los valores de flujo de oxígeno reportados en las perovskitas tienden a seguir las tendencias

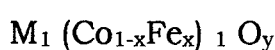
25 sugeridas por la teoría de compensación de cargas. Mientras que la propiedad primaria de altos flujos de oxígeno puede ser factible en unas

pocas combinaciones de dopantes en óxidos tipo ABO_3 , se necesitan respuestas para muchas otras preguntas concernientes al material ideal para construir un reactor de membrana novedoso. Por ejemplo, las propiedades mecánicas de la membrana escogida deben tener la

5 resistencia para mantener la integridad en las condiciones de reacción. También debe mantener la estabilidad química por largos periodos de tiempo en las condiciones de reacción. El flujo de oxígeno, la estabilidad química y las propiedades mecánicas dependen de la estequiometría de la membrana cerámica.

- 10 Se ha descrito en recientes publicaciones muchos materiales que tienen la estructura tipo perovskita (tipo ABO_3), incluyendo una amplia variedad de sustituciones catiónicas múltiples tanto en los lugares A como en los B permaneciendo estables en la estructura perovskita. De la misma forma, se reporta una variedad de compuestos de perovskita más complejos que
- 15 contiene una mezcla de iones metálicos A y iones metálicos B (demás de oxígeno). Las publicaciones relativas a la perovskita incluyen: P.D. Battle et al., J. Solid State Chem., **76**, 334 (1988); Y. Takeda et al., A. Anorg. Allg. Chem., **550/541**, 259 (1986); Y. Teraoka et al., Chem. Lett., **19**, 1743 (1985); M. Harder and H.H. Muller-Buschbaum, Z. Anor. Allg. Chem., **464**,
- 20 169 (1980); C. Greaves et al., Acta Cryst., **B31**, 641 (1975).

Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 5,126,499 de Hayakawa et al., incorporada aquí como referencia, describe un proceso para la producción de hidrocarburos por acoplamiento oxidativo de metano usando un óxido tipo perovskita que tiene la siguiente composición:



en donde M representa al menos un metal alcalinotérreo, x es un número mayor de 0, pero no mayor de 1, en tanto y es un número en el rango de 2.5 – 3.5 a una temperatura de 500° a 1000°C.

5 Las patentes de los Estados Unidos Nos. 5,580,497 y 5,639,437 asignadas en común a nombre de Uthamalingam Balachandran, Mark. S. Kleefisch, Thaddeus P. Kobylinski, Sherry L. Morissette y Shiyou Pei, incorporadas aquí como referencia, describen la preparación, estructura y propiedades de una clase de óxidos metálicos mezclados de al menos estroncio, cobalto,
10 hierro y oxígeno, y se incorporan aquí en su totalidad como referencia. El uso de óxidos metálicos mezclados en membranas cerámicas densas que tiene conductividad electrónica y conductividad de ion oxígeno, son descritas junto como su uso en la separación de oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno para formar un primer producto disminuido en oxígeno y haciendo opcionalmente reaccionar el oxígeno recuperado con
15 compuestos orgánicos en otra mezcla gaseosa.

Los polvos cerámicos con estequiometría variable se hacen por reacción en estado sólido de los carbonatos y nitratos constituyentes. Generalmente, se mezclan y muelen en metanol, cantidades apropiadas de los reactivos,
20 usando un medio de circonio, durante varias horas. Después de secar, las mezclas se calcinan en aire a temperaturas elevadas, por ejemplo, hasta aproximadamente 850°C durante varias horas, típicamente, con trituración intermitente. Después de la calcinación final, el polvo es molido hasta un pequeño tamaño de partícula. La morfología y la distribución de
25 tamaño de partícula pueden jugar un papel significativo durante la fabricación de tubos de membrana.

12
28
73

Los tubos de membrana pueden fabricarse convenientemente por métodos conocidos de extrusión de plásticos. Para prepararlo para la extrusión, el polvo cerámico se mezcla en general con varios aditivos orgánicos para lograr una formulación con suficiente plasticidad para ser formada en diversas formas a la vez que retiene una resistencia satisfactoria en estado crudo. Esta formulación, conocida como combinación, consiste en general de un solvente, un dispersante, un enlazante, un plastificante y un polvo cerámico. El papel de cada aditivo se describe en Balachandran et al., *Proceedings International Gas Research Conference*, Orlando, Florida (H.A. Thompson, editor, Government Institutes, Rockville, MD), pp. 565-573 (1992). Las proporciones de los diversos componentes de una combinación varían, dependiendo del proceso de formación y de características del polvo cerámico tales como el tamaño de partícula y el área superficial específica. Después de preparada la combinación, se permite evaporar parte del solvente; esto produce una masa plástica que se fuerza a través de un molde a una presión alta (aproximadamente 20 Mpa) para producir tubos huecos. Se han extruído tubos con diámetros externos de aproximadamente 6.5 mm y longitudes de hasta aproximadamente 30 cm. Los espesores de pared están en el rango de 0.25 a 1.20 mm. En estado crudo (esto es, antes de la calcinación), los tubos extruídos exhiben gran flexibilidad.

Los tubos extruídos se calientan a una velocidad de calentamiento lenta (5° C/hora) en el intervalo de temperatura de 150° a 400°C para facilitar la remoción de especies gaseosas formadas durante la descomposición de aditivos orgánicos. Después de que los compuestos orgánicos son removidos a bajas temperaturas, se incrementa la velocidad de

B
28
76

calentamiento hasta aproximadamente 60° C/hora y los tubos son sinterizados a aproximadamente 1200°C durante 5 a 10 horas. Todos los calentamientos se hacen en aire estancado. Las características de rendimiento de las membranas dependen de la estequiometría de los cationes en la cerámica.

En la patente de los Estados Unidos No 5,573,737 asignada en común a Uthamalingam Balachandran, Joseph T.Dundek, Mark S. Kleefisch y Thaddeus P. Kobylinsky, se describe un material funcionalmente gradiente que incluye un tubo externo de perovskita el cual está en contacto con el aire, un tubo interno de óxido de zirconio el cual está en contacto con el gas metano, y una capa enlazante entre las capas de perovskita y óxido de zirconio.

Aunque los materiales óxidos funcionalmente gradientes descritos en la Patente de los Estados Unidos 5,573,737 exhiben mayor estabilidad que otras composiciones conocidas, hay, bajo ciertas condiciones, algunos problemas asociados con ellos en la forma de los tubos reactores sin soporte. Los tubos reactores pueden fracturarse en regiones algo lejanas de la zona caliente de reacción donde las temperaturas del tubo pueden caer, por ejemplo, desde aproximadamente 800°C hasta aproximadamente 700°C en las regiones de falla.

De acuerdo a ello, es un objeto de la presente invención proveer materiales compuestos estables para reactores de membrana que incluyen una cerámica hermética al gas con una composición que exhibe conductividad tanto iónica como electrónica así como una apreciable permeabilidad al oxígeno.

44
80
77

Es otro objeto de la presente invención proveer materiales compuestos estables para reactores de membrana útiles en convertir hidrocarburos bajos en productos de alto valor que exhiben mayor estabilidad cuando se exponen a un ambiente de gas reductor y otras condiciones de operación por periodos de tiempo extensos.

Es un objeto de la presente invención superar uno o más de los problemas antes descritos.

Otros objetivos y ventajas de la invención serán evidentes para los versados en la técnica a partir de una revisión de la siguiente descripción detallada, tomada en conjunto con el dibujo y las reivindicaciones anexas.

Otros objetos y ventajas de la invención serán evidentes al leer la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones anexas.

RESUMEN DE LA INVENCION

En un aspecto amplio, la presente invención está dirigida a materiales compuestos para reactores de membrana que incluyen una cerámica hermética al gas, un soporte poroso, y una zona interfacial entre ellos. Más particularmente, esta invención se relaciona con materiales compuestos que utilizan membranas cerámicas densas conductoras de ion oxígeno formadas sobre un soporte poroso que comprende una aleación metálica para proveer una zona interfacial de interacción química entre la membrana cerámica densa y el soporte poroso. Ventajosamente, tales materiales compuestos se usan para reactores de membrana, que convierten por ejemplo, gas natural en gas de síntesis mediante oxidación parcial controlada y reacciones de reformado, y cuando se desea para

15
81
78

conversión subsecuente del gas de síntesis en productos de valor agregado, por ejemplo, por un proceso de desplazamiento agua-gas.

En un aspecto, la invención es un material compuesto para reactores de membrana material compuesto que comprende: (i) una membrana cerámica densa que comprende un óxido metálico mixto cristalino que exhibe a temperaturas de operación conductividad de electrones, conductividad de ion oxígeno y capacidad para separar el oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o más de otros componentes por medio de las conductividades; (ii) un soporte poroso que comprende una aleación de al menos dos elementos metálicos y que exhibe estabilidad mecánica a la temperatura de operación; y (iii) una zona interfacial de al menos 5 μm que exhibe interacción química entre la membrana cerámica densa y el soporte poroso.

Preferiblemente, la membrana cerámica densa en el compuesto está hecha de un óxido metálico mixto en forma de partículas por aspersión del óxido en partículas a temperaturas elevadas contra el soporte poroso, mediante lo cual se obtiene la interacción química que define la zona interfacial,

En otra modalidad preferida, la membrana cerámica densa en el módulo de tubo se hace a partir de óxido metálico mixto en forma de partículas comprimiendo el óxido en partículas a temperaturas en un intervalo de aproximadamente 500°C hasta aproximadamente 1250°C contra los tubos porosos interno y externo, mediante lo cual se obtienen los gradientes de composición que define la primera y segunda zonas interfaciales.

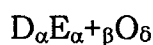
Aún en otro aspecto, la invención es un proceso para convertir compuestos orgánicos en productos con valor agregado, proceso que comprende: proveer un reactor de membrana que comprende una pluralidad de los

82
79

módulos de tubo hueco descritos anteriormente; contactar el tubo poroso externo del módulo de tubo hueco con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno que tiene una presión parcial de oxígeno relativamente alta; contactar el tubo poroso interno del módulo de tubo hueco con una composición gaseosa que tiene una presión parcial de oxígeno relativamente baja, y permitir que el oxígeno sea transportado a través de la membrana cerámica densa por medio de su conductividad de electrones y de ion oxígeno, separando así el oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno que tiene una presión parcial de oxígeno relativamente alta hacia la composición gaseosa que tiene una presión parcial de oxígeno relativamente baja.

En modalidades preferidas de la invención, la composición de óxidos metálicos mixtos cristalina se selecciona de una clase de materiales que tiene una estructura cristalina identificable por rayos X basada en la estructura del mineral perovskita, CaTiO_3 .

En otras modalidades preferidas de la invención la composición cristalina de óxidos metálicos mixtos es seleccionada de entre una clase de materiales representada por



en donde D comprende un metal seleccionado del grupo consistente de magnesio, calcio, estroncio y bario, E comprende al menos un elemento seleccionado del grupo consistente de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel, α es un número en un rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, β es un número en un rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20 tal que:

A
83
80

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y δ es un número que hace neutra la carga del compuesto, en donde la
5 composición cristalina de óxidos metálicos mixtos tiene una estructura
cristalina que comprende capas que tienen estructura de perovskita
mantenidas separadas por capas de puente que tienen una estructura
diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción de
rayos X, composición tal que una membrana cerámica densa que la
10 comprende exhibe conductividad de electrones y de ion oxígeno, y
capacidad para separar el oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene
oxígeno y uno o más de otros componentes volátiles por medio de las
conductividades.

La invención también incluye el uso de los materiales compuestos en
15 reactores de membrana para la separación de oxígeno a partir de una
mezcla gaseosa que contiene oxígeno. Típicamente, en tales procesos los
antedichos materiales compuestos se usan en aparatos de separación para
transferir el oxígeno de una primera mezcla gaseosa que tiene presión
parcial de oxígeno relativamente alta a una segunda mezcla gaseosa que
20 tiene una presión parcial de oxígeno relativamente baja y que contiene
preferiblemente uno o más componentes, incluyendo más preferiblemente
compuestos orgánicos que reaccionan con el oxígeno. Un aspecto esencial
de tal membrana cerámica densa selectivamente permeable de los
materiales compuestos es que retiene su capacidad para separar oxígeno
25 durante un periodo adecuado de tiempo en las condiciones de operación.

18
84
81

La presente invención se relaciona también con la preparación, estructura y propiedades de membranas cerámicas densas que comprenden composiciones de óxidos metálicos mixtos que exhiben conductividad de electrones y conductividad de ion oxígeno y capacidad para separar selectivamente el oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o más de otros componentes volátiles por medio de las conductividades. Un rasgo esencial de tal material es que retiene su capacidad para separar y transportar oxígeno durante un periodo adecuado de tiempo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las reivindicaciones anexas establecen aquellos aspectos novedosos que caracterizan a la presente invención. La presente invención en sí misma así como las ventajas de ella pueden sin embargo entenderse mejor, con referencia a la siguiente breve descripción de las modalidades preferidas tomadas en conjunto con los dibujos anexos, en los cuales:

LA FIGURA 1 es una vista longitudinal en sección parcial que representa un aparato para aspectos de demostración de un módulo de tubo hueco para reactores de membrana que usan material compuesto que comprende una cerámica densa conductora de ion oxígeno de acuerdo a la presente invención;

LA FIGURA 2 es una vista en perspectiva de un disco seccionado del aparato representado en la FIGURA 1;

LA FIGURA 3 es una vista en corte transversal del disco representado en la FIGURA 2;

19
85
82

LA FIGURA 4 es una imagen digital tomada con un microscopio electrónico de barrido, que muestra la posición para el análisis de barrido de líneas a través de regiones del óxido metálico mixto del soporte metálico poroso y de la zona interfacial entre ellos; y

5 LA FIGURA 5 es una representación gráfica de los datos de análisis de la línea de barrido en la posición mostrada en la figura 4.

Para un entendimiento más completo de la presente invención, debe hacerse referencia ahora a las modalidades ilustradas en mayor detalle en los dibujos acompañantes y descritas más adelante por medio de ejemplos de la invención.

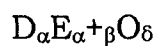
BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Como se estableció previamente, las membranas cerámicas densas útiles de acuerdo a la presente invención comprenden un óxido metálico mixto que exhibe, a temperaturas de operación, conductividad de electrones y conductividad de ion oxígeno y capacidad para separar el oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o más de otros componentes volátiles por medio de las conductividades.

Una clase preferida de materiales cerámicos densos conductores de ion oxígeno se describe en la patente de los Estados Unidos No 5,573,737 asignada en común a Balachandran, Kleefisch, Kobylinsky, Morissette y Pei, patente que se incorpora aquí específicamente en su totalidad como referencia.

25 Composiciones cristalinas de óxidos metálicos mixtos particularmente útiles se seleccionan de una clase de materiales representada por

20
86
83

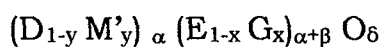


en donde D comprende un metal seleccionado del grupo consistente de
magnesio, calcio, estroncio y bario, E comprende al menos un elemento
seleccionado del grupo consistente de vanadio, cromo, manganeso, hierro,
cobalto y níquel, α es un número en un rango de aproximadamente 1 a
aproximadamente 4, β es un número en un rango de aproximadamente 0.1
a aproximadamente 20 tal que:

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y δ es un número que hace neutra la cara del compuesto, en donde la
composición cristalina de óxidos metálicos mixtos tiene una estructura
cristalina que comprende capas que tienen estructura de perovskita
mantenidas separadas por capas de puente que tienen una estructura
diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción de
rayos X, composición que una membrana cerámica densa que la
comprende exhibe conductividad de electrones y de ion oxígeno, y
capacidad para separar el oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene
oxígeno y uno o más de otros componentes volátiles por medio de las
conductividades.

Las membranas cerámicas densas útiles ventajosamente comprenden la
composición de óxido metálico mixto cristalino representada por



Donde D es un metal seleccionado del grupo que consiste de magnesio, estroncio, y bario, M' es un metal seleccionado del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio, bario, cobre, zinc, plata, cadmio, oro y mercurio, E es un elemento seleccionado del grupo que consiste de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, y níquel, G es elemento seleccionado del grupo que consiste de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, indio, estaño, antimonio, renio, plomo y bismuto, con la salvedad de que D, E, G y M' son elementos diferentes, y es un número en un rango desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 0.8, α es un número en un rango desde aproximadamente 1 a aproximadamente 4, β es un número en un rango desde 0.1 a aproximadamente 20, preferiblemente un número en un rango desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20, preferiblemente un número en un rango desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 6, tal que

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y δ es un número que hace a la carga del compuesto neutra.

En modalidades preferidas de la invención la composición de óxido metálico cristalino estás representado por



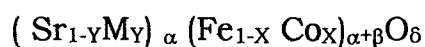
en donde x es un número en un rango de 0.01 a aproximadamente 1, α es un número en un rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, β es

un número en un rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20 tal que

$$1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y δ es un número que hace que la carga del compuesto sea neutra, y en donde la composición cristalina de óxido metálico mixto tiene una estructura cristalina que comprende capas que tienen una estructura de perovskita que se mantiene separada mediante capas puente que tienen una estructura diferente identificable por medio de un análisis de un patrón de difracción de rayos X, siendo la composición tal que una membrana cerámica densa que comprende la composición exhibe conductividad de electrones y conductividad del ion oxígeno y capacidad para separar el oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene el oxígeno y uno o más componentes volátiles por medio de las conductividades.

En otros aspectos preferidos de la invención la composición cristalina de óxido metálico mixto está representado por



en donde M es un elemento seleccionado del grupo consistente de itrio, bario y lantano, X es un número en el rango de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 0.95, preferiblemente X es un número en un rango de 0.1 a 0.8, Y es un número en un rango de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 0.95, preferiblemente Y es un número en un rango hacia arriba de 0.1 a aproximadamente 0.5, α es un número en un rango

73
81
86

de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, β es un número en un rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20, preferiblemente β es un número en un rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 6 tal que

5

$$1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y δ es un número que hace neutra la carga del compuesto.

10

En aún otros aspectos preferidos de la invención, la composición de óxido metálico cristalino mixto está representada por



15

en donde δ es un número que hace neutra la carga del compuesto, y en donde la composición tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende líneas significativas sustancialmente como se describen en la Tabla I

Tabla I	
Principales líneas XRD	
Espacio interplanar d, Å ¹	Fuerza asignada
9.52 ± .05	débil
3.17 ± .05	débil
2.77 ± .05	medio-fuerte
2.76 ± .05	medio-fuerte

29
90
87

2.73 ± .03	muy fuerte
2.08 ± .03	débil-medio
1.96 ± .02	medio
1.90 ± .02	débil-medio
1.592 ± .01	débil-medio
1.587 ± .01	medio
1.566 ± .01	débil

¹ Angstroms

Como se sabe generalmente las fuerzas asignadas en los patrones de difracción de rayos X pueden variar dependiendo de las características de la muestra. La línea fuerte observada en cualquier muestra particular puede variar en cualquier otra muestra, por ejemplo, dependiendo de las cantidades de cada fase cristalina, del contenido de oxígeno, y/o de material amorfo en una muestra. También las líneas de difracción de rayos X en un material cristalino particular pueden ser oscurecidas por líneas de otros materiales presentes en una muestra medida.

Las composiciones útiles de óxido metálico mixto cristalino pueden también seleccionarse a partir de una clase de materiales conocidos, generalmente perovskitas que tienen una estructura cristalina identificable por rayos X basada en la estructura del mineral perovskita, CaTiO_3 . En esta forma idealizada la estructura de la perovskita tiene una red cúbica en la cual una unidad de celda contiene iones metálicos en las esquinas de la celda, otro ion metálico en su centro y iones oxígeno en los puntos medios de cada arista del cubo. La red cúbica es identificada como una

25
94
88

estructura del tipo ABO_3 en donde A y B representan iones metálicos. En la forma idealizada de las estructuras de perovskita se requiere que la suma de las valencias de los iones A y los iones B sea igual a 6, como en el mineral modelo perovskita, $CaTiO_3$.

5 Las membranas preferidas incluyen un material inorgánico cristalino que comprende estroncio, hierro, cobalto y oxígeno, teniendo preferiblemente un patrón de difracción de rayos X que comprende líneas significativas sustancialmente como las descritas en la tabla 1. Ventajosamente el óxido metálico mixto cristalino demuestra conductividad de oxígeno iónico y
10 conductividad de electrones. La invención incluye un método de preparación para las composiciones de óxido metálico mixto cristalino que contiene al menos estroncio, cobalto, hierro y oxígeno.

Como se mencionó anteriormente, los materiales de óxido metálico mixto útiles en las membranas cerámicas densas de esta invención incluyen
15 cualquier mezcla íntima en fase sencilla y/o multifase, de materiales que tienen conductividad de electrones y conductividad de ion oxígeno. En relación con los materiales sólidos de óxidos metálicos, los términos "mezcla" ó "mezclas" incluyen materiales compuestos de dos o más fases sólidas y materiales en fase sencilla en los cuales los átomos de los
20 elementos incluidos están intermezclados en la misma fase sólida, tales como zirconios estabilizados con itrios. El término "multifase" se refiere a un material que contiene dos o más fases sólidas interdispersas sin formar una solución en fase sencilla. Los materiales de núcleo útiles, por tanto, incluye la mezcla multifase que es "multifase" porque el material
25 conductor de electrones y el material conductor de ion oxígeno están presentes en al menos dos fases sólidas, tales que los átomos de los

diversos componentes del sólido multicomponente están primariamente, no intermezclados en la misma fase sólida.

Los materiales núcleo sólidos multifase útiles se describen en la Solicitud de Patente Europea 90305684.4, publicada el 28 de Noviembre de 1990, bajo la publicación No. EP 0 399 833 A1, cuya descripción se incorpora aquí a manera de referencia.

En el método indirecto para hacer una membrana cerámica densa que contiene un material de óxido metálico mixto que tiene estructura cristalina de acuerdo a la invención, se hace un óxido sólido y se convierte en polvo, el polvo es mezclado en una masa plástica con un líquido solvente y aditivos opcionales, se conforma una forma deseada a partir de la masa plástica y la forma es calentada a temperaturas suficientes para formar una cerámica densa y sólida que tiene conductividad de electrones y conductividad de ion oxígeno. Típicamente, tales cerámicas se obtienen a temperaturas en un intervalo hacia arriba desde 500°C y generalmente a temperaturas en un intervalo hacia arriba desde 800°C.

Los soportes porosos para uso de acuerdo a la invención pueden hacerse con cualquier aleación apropiada que exhibe estabilidad mecánica a la temperatura de operación. Particularmente útiles son las aleaciones, tales como las aleaciones de acero con base de níquel. Las aleaciones apropiadas ventajosa y preferiblemente tienen coeficientes de expansión que se comparan con el de la cerámica empleada, esto es, dentro de un rango de aproximadamente 25% del coeficiente de expansión de la cerámica, más preferiblemente dentro de aproximadamente 15%. Las aleaciones preferidas incluyen aleaciones níquel-hierro-cromo que tiene la siguiente composición química limitante:

27
93
90

Elemento	Porcentaje	Elemento	Porcentaje
Níquel	30.0 – 35.0	Silicio	1.0 máx.
Hierro	39.5 mín.	Cobre	0.75 máx.
Cromo	19.0 – 23.0	Aluminio	0.15 – 0.60
Carbono	0.06 – 0.10	Titanio	0.15 – 0.60
Manganeso	1.50 máx.	Al + Ti	0.85 – 1.20
Azufre	0.015 máx.		

Las aleaciones que tiene tal composición química son comercialmente disponibles bajo los nombres de INCOLY aleación 800 e INCOLY aleación 800HT.

Los productos metálicos porosos se hacen por compactación y sinterización (calentamiento) y por otros métodos bien conocidos (Ver, por ejemplo, Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Edition, Vol.19, páginas 28 a 61, John Wiley & Sons, Inc. 1982). En materiales porosos, el espacio vacío que determina la porosidad es controlado hasta una cantidad, tipo y grado de interconexión. Cuando está en contacto con gases que contienen oxígeno y/o compuestos orgánicos a lo largo de un largo periodo de tiempo a temperaturas elevadas, los soportes porosos apropiados ventajosa y preferiblemente permanecen rígidos, no cambian su porosidad y son resistentes a reacciones de corrosión tales como oxidación y carbonización. El cromo en la aleación promueve la formación de un óxido superficial protector, y el níquel provee buena retención de la

28
94
91

cubierta protectora, especialmente durante la exposición cíclica a altas temperaturas.

La membrana cerámica conductora de oxígeno provee una partición hermética al gas entre el tubo poroso externo y el tubo poroso interno del módulo de tubo hueco en donde la cerámica es impermeable a los componentes de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno a temperatura ambiente. Cuando una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y que tiene una presión parcial alta apropiada de oxígeno, esto es, en un rango hacia arriba desde aproximadamente 142 mm., se aplica a una membrana cerámica densa de este tipo (a través del tubo poroso externo) el oxígeno se adsorberá y disociará sobre la superficie, ionizándose y difundiéndose a través de la cerámica hacia el otro lado y se desioniza, asocia y desorbe como oxígeno separado en otra mezcla gaseosa (a través del tubo poroso interno) teniendo una presión parcial de oxígeno menor que el aplicado a la superficie externa. El circuito de electrones necesarios para proveer el proceso de ionización/desionización se mantiene internamente, ventajosamente, en el óxido a través de su conductividad de electrones.

Las mezclas gaseosas apropiadas que contienen oxígeno como corrientes de alimentación apropiadas para el presente proceso contienen típicamente entre aproximadamente 10 % molar hasta aproximadamente 50 % molar de oxígeno. Agua, dióxido de carbono, nitrógeno y/o otros componentes gaseosos está presentes típicamente en las mezclas de alimentación. Una mezcla gaseosa que contiene oxígeno preferida es el aire atmosférico. Los hidrocarburos volátiles que son convertidos en dióxido de carbono y agua bajo las condiciones de operación del proceso pueden ser incluidas en pequeñas cantidades sin causar efectos adversos en el

24
95
92

proceso de separación. Representativos de tales hidrocarburos son los alcanos, alquenos y alquinos lineales y ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono.

Una diferencia en la presión parcial de oxígeno entre la primera y segunda zonas, esto es, a través de la membrana, provee la fuerza conductora para la separación del oxígeno a partir de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno a temperaturas de proceso suficiente para hacer que el oxígeno en la primera zona se adsorba, se ionice sobre la primera superficie y sea transportado a través de la membrana cerámica en forma iónica hacia la segunda superficie de la membrana cerámica y la segunda zona en donde la presión parcial de oxígeno es menor que la primera zona. El oxígeno transportado es recogido y/o se hace reaccionar en la segunda zona en donde el oxígeno iónico se convierte en forma neutra por liberación de electrones en la segunda superficie.

Una presión parcial excesiva de oxígeno en la primera zona comparada con la de la segunda zona (diferencia positiva en presión parcial de oxígeno) puede crearse comprimiendo la mezcla gaseosa en la primera zona hasta una presión suficiente para recuperar el oxígeno transportado, esto es, una corriente permeada en oxígeno, a una presión mayor que o igual a aproximadamente 1 atmósfera. Las presiones típicas de alimentación están en un rango de aproximadamente 100 a aproximadamente 3500 kPa dependiendo fundamentalmente de la cantidad de oxígeno en la mezcla de alimentación. Pueden usarse compresores convencionales para alcanzar la compresión requerida para practicar el presente proceso.

38
96
93

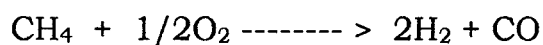
Alternativamente, una diferencia de presión parcial de oxígeno positiva entre la primera y segunda zona puede ser llevada a cabo por reacción de oxígeno transportado con una sustancia consumidora de oxígeno, tal como un compuesto orgánico volátil para formar compuestos que contengan oxígeno de valor agregado y/o por evacuación mecánica de la segunda zona a una presión suficiente para recuperar oxígeno transportado. Ventajosamente, una mezcla gaseosa que contiene compuestos orgánicos tales como metano, etano, y otros gases de hidrocarburos ligeros, por ejemplo gas natural bajo presiones dirigidas de varios cientos de psi, es alimentada dentro de la segunda zona en donde al menos uno de los compuestos reacciona con el oxígeno transferido en la zona para formar productos de oxidación de valor agregado.

Los vapores de gas que contienen oxígeno con flujo a través de la primera superficie de membranas cerámicas densas en aparatos de separación de gas de esta invención, pueden ser aire, oxígeno puro, o cualquier otro gas que contenga al menos 1 mol por ciento libre de oxígeno aproximadamente. En otra modalidad, el vapor de gas que contiene oxígeno contiene oxígeno en otras formas tales como N_2O , NO , SO_2 , SO_3 , vapor (H_2O), CO_2 , etc. Preferiblemente, el vapor de gas que contiene oxígeno contiene al menos 1 mol por ciento libre de oxígeno molecular (dioxígeno) y, más preferiblemente el vapor de gas que contiene oxígeno es aire.

Como se mencionó anteriormente, los procesos de acuerdo a la presente invención incluyen procesos para preparación de gas de síntesis por reacción de oxígeno a partir de un vapor de gas que contiene oxígeno con un compuesto hidrocarbilo en otra corriente de gas sin el contaminante del

31
97
94

compuesto hidrocarbilo y/o productos de oxidación con otros gases a partir del gas que contiene vapor de oxígeno, tal como nitrógeno a partir del vapor de aire. El gas de síntesis, una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno molecular (H₂), tiene valor industrial para la manufactura de materias primas de una variedad de usos químicos. Por ejemplo, el gas de síntesis puede ser usado para preparar metanol ó ácido acético. El gas de síntesis puede también ser usado para preparar alcoholes ó aldehídos de alto peso molecular así como hidrocarburos de alto peso molecular. El gas de síntesis producido por la oxidación parcial de metano, por ejemplo, es una reacción exotérmica y produce gas de síntesis que tiene una relación útil de hidrógeno a monóxido de carbono, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Modalidades preferidas incluyen procesos para preparación de gas de síntesis por oxidación parcial de cualquier compuesto hidrocarbilo. Los compuestos de hidrocarbilo usados en los procesos de esta invención comprenden uno ó más gases o compuestos vaporizables que pueden estar reaccionando con oxígeno molecular o dióxido de carbono para formar gas de síntesis. Más convenientemente, el componente hidrocarbilo es un hidrocarburo tal como metano y/ó etano; sin embargo, diversas cantidades de oxígeno u de otros átomos pueden también estar en la molécula de hidrocarbilo. Por ejemplo, los compuestos de hidrocarbilo que pueden ser convertidos a gas de síntesis incluye metanol, éter dimetilo, óxido de etileno, y similares. Sin embargo, los compuestos de hidrocarbilo más

32
98
95

preferibles, son los hidrocarburos de bajo peso molecular que contienen al menos de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 carbonos, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El metano, gas natural (el cual es principalmente metano) y otras mezclas de hidrocarburos livianos los cuales son fáciles de obtener y baratos, son hidrocarburos preferidos particularmente como materiales de partida para procesos de esta invención. El gas natural puede ser ya sea gas natural de cabeza de pozo ó gas natural procesado. La composición del gas natural procesado varía con las necesidades del usuario final. La composición de gas natural procesado típicamente contiene, en base seca libre de agua, aproximadamente 70 por ciento en peso de metano, aproximadamente 10 por ciento en peso de etano, 10 a 15 por ciento de CO₂, y el resto está compuesto de pequeñas cantidades de propano, butano y nitrógeno. Los materiales de partida de hidrocarburo preferidos contienen agua a niveles de aproximadamente 15 por ciento cuyos niveles son útiles para extinguir el calor de cualquier reacción de oxidación. Las mezclas de hidrocarburo y/ó compuestos de hidrocarburo pueden también ser usadas.

MODALIDADES PREFERIDAS DE LA INVENCION

LA FIGURA 1 ilustra aparatos para la demostración de aspectos de un módulo de tubo hueco para reactores de membrana usando materiales compuestos que comprenden cerámica densa conductora de ión oxígeno de acuerdo a la presente invención. Como se describe en la vista transversal parcial **11** un dispositivo en concordancia con esta invención comprende una base fija **14** a la cual se unen un tubo metálico poroso

33
44
96

interno **15** y un tubo metálico poroso externo **16**, ventajosamente por soldadura autógena. Los tubos metálicos porosos son calibrados y dispuestos para suministrar una cavidad anular formando un soporte de cerámica hermético al gas **28** que comprende una mezcla cristalina de composición óxido metálica. El dispositivo está provisto de un molde cilíndrico **18** el cual es calibrado cercanamente a la cavidad anular **28**, al seguro **12**, la nuez **22**, el lavador **24** y el resorte **26**. Durante la formación de materiales compuestos de la invención a temperaturas elevadas, la fuerza es aplicada a precursores particulares de cualquier cerámica deseada por el resorte **26** el cual está. ventajosamente, en una región de baja temperatura.

Otros métodos apropiados para la formación de la cerámica de gas soportada incluye un recubrimiento de inmersión, deposición de vapor químico, perdigones ó aspersion térmica. El espesor objetivo de la cerámica es un factor controlador en seleccionar un medio de aplicación de un precursor de membrana de cerámica deseada la cual, a altas temperaturas, es permeable a iones oxígeno, pero no a otros iones. Los determinantes del objetivo del espesor dependen de la relación inversa del espesor de la membrana a la permeabilidad del ion oxígeno y estabilidad mecánica del material compuesto a la temperatura operada, entre otros. Generalmente, una membrana de cerámica no-soportada variando en espesor desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1.0 milímetros suministra buena permeabilidad al ion oxígeno, pero limitando el uso de vida útil bajo condiciones de operación. Ventajosamente, el apropiado objetivo de espesor de la cerámica en materiales compuestos de la invención varía desde aproximadamente 30 a aproximadamente 600

87
100
97

micrones, preferiblemente desde aproximadamente 50 a aproximadamente 500 micrones.

Ventajosamente, los materiales compuestos de la invención están hechos de una mezcla de óxido de metal en forma de partículas por aspersión de óxido en partículas a temperaturas elevadas contra el soporte poroso, preferiblemente en pequeñas partículas de plasma asperjado, mediante lo cual se obtiene la interacción química que define la zona interfacial. Inicialmente, en el proceso de las pequeñas partículas de plasma, un fino aglomerado es tamizado para lograr un polvo que tiene un diámetro medio apropiado. Típicamente, este proceso continuo consiste de material particulado fundido en un arco eléctrico, propulsado, por medio de un gas de arrastre, el gas es fundido sobre soporte de acero donde un enfriamiento rápido del aspensor forma la membrana soportada. El gas de arrastre, incluyendo, pero no limitado a, nitrógeno, argón, hidrógeno ó una combinación de ellos, es el principal poder de arrastre al arco para crear el plasma. Este plasma es situado de tal manera que el sustrato poroso sirve como red de detención. Cuando se recubren superficies no planas, tales como cavidades irregulares o tubos, la superficie no plana se gira sobre un torno para asegurar un recubrimiento de plasma uniforme.

Los materiales metálicos porosos apropiados no deben tener coeficientes de expansión térmica demasiado diferentes al de la cerámica a las temperaturas de operación, preferiblemente dentro de aproximadamente 10 por ciento del coeficiente de expansión térmica de la cerámica. Los materiales metálicos porosos útiles comprenden, típicamente una aleación de al menos dos elementos metálicos, la cual exhibe estabilidad mecánica a la temperatura de operación.

35
101
98

En una vista de sección transversal perpendicular a la sección de la FIGURA 1, la cerámica hermética al gas puede tener cualquier forma geométrica cerrada, la cual es, más preferiblemente, circular. Módulos preferidos de tubo hueco para reactores de membrana de esta invención comprenden membranas de cerámica densa y tubos metálicos porosos los cuales forman cilindros concéntricos.

En tanto se ha descrito una modalidad preferida de la presente invención, debe entenderse claramente que la invención no esta limitada a ello, sino que puede ser modificada y practicada dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

EJEMPLOS DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar ciertas modalidades específicas de la invención aquí desglosada. Estos ejemplos no deberían, sin embargo, ser considerados como limitantes del objetivo de la nueva invención puesto que muchas variaciones podrían ejecutarse sobre la misma sin apartarse del espíritu de la invención desglosada, tal como lo reconocerán los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra la preparación de un módulo de tubo hueco usando un aparato descrito en la FIGURA 1, tubos porosos de aleación de

38
102
99

acero inoxidable 316 que tiene un diámetro externo (OD) de 6 y 12 mm y 5 μ m de tamaño de poro.

La cavidad anular entre los tubos dispuestos coaxialmente (aproximadamente 3 de longitud) fue cargada con precursores particulados de una cerámica deseada que comprende un aglomerado fino que tiene la estequiometría $\text{Sr Fe Co}_{0.5} \text{O}_6$, pero no formado todavía dentro de una fase cristalina simple. Este aglomerado fue adquirido para cumplir especificación a Praxair Specialty Ceramics of Seattle, Washington. El aparato completo fue colocado en un tubo de alúmina cerrado (2,54 cm OD) el cual fue entonces evacuado por medio de una bomba de vacío. El tubo de alúmina que contiene el aparato fue insertado dentro de un horno el cual fue calentado a una rata de 5°C por minuto hasta 1000°C, manteniéndose a 1000°C por 2 días y enfriado a una rata de 5°C por minuto bajo vacío. Una sierra de diamante fue usada para seccionar transversalmente el material compuesto resultante en discos delgados para análisis.

La FIGURA 2 es una vista en perspectiva de un disco seccionado del aparato. Una primera zona interfacial fue formada entre el tubo poroso interno **15** y la cerámica **28** que tiene, a través de la zona interfacial, un gradiente de composición. Igualmente una segunda zona interfacial fue formada entre la cerámica **28** y el tubo poroso externo.

La química a través de estas zonas interfaciales fue estudiada por microscopía electrónica. Uno de los discos fue embebido en resina de metacrilato de metilo. Una sección transversal pulida fue preparada

87
103
100

usando técnicas metalográficas estándar y la sección transversal pulida fue recubierta con carbono por evaporación al vacío. Un microscopio electrónico de barrido (SEM) fue operado en el modo de imágenes electrónicas (BSEI), el cual muestra, primariamente, contraste composicional (Las composiciones de número atómico mas alto son más brillantes). El análisis de espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EXDS) fue hecho en el SEM con el campo de barrido de prueba de electrones, identificado como "F", un campo parcial, identificado como "PF", o una prueba estacionaria sobre un punto, identificado como "S". El análisis SEM/EDXS puede detectar todos los elementos desde el boro y más pesados. El recubrimiento de carbono evaporado hace una menor contribución a las señales de C en el espectro. Las distribuciones elementales transversales de la interfaz cerámica/acero inoxidable fueron determinadas por obtención de perfiles de barrido lineal de O, Sr, Cr, Fe, Co y Ni.

LA FIGURA 4 es una imagen digital, de un microscopio electrónico de barrido, mostrando la posición para análisis de barrido lineal transversales de óxido de metal mezclado, soporte metálico poroso, y zona interfacial entre ellos. La cerámica está sobre el lado derecho y el acero poroso está a la derecha.

La zona interfacial, la cual tiene aproximadamente 10 μm de espesor, parece incluir dos capas -la capa más brillante a BSEI (lado cerámico) parece tener una composición uniforme, densa, y la capa BSEI más oscura (lado del acero) parece porosa y más compleja. El barrido de línea cubrió aproximadamente 125 μm (ver FIGURA 5 que es una presentación gráfica de datos de análisis de barrido de línea en la posición mostrada en la

38
104
101

Figura 4). La imagen BSEI digital tiene una línea horizontal que muestra la localización del barrido de línea (100 puntos de análisis de un punto extremo al otro), y el marcador en cruz en cada barrido de línea corresponde a la posición de la línea vertical en cada perfil de cada barrido de línea elemental correspondiente. Como se muestra, la cruz está en el límite entre la zona interfacial y el acero inoxidable.

El barrido de línea se extiende desde una región de cerámica a la izquierda a través de una zona interfacial (aproximadamente 5 μm), y acero con dos poros a la derecha (aproximadamente 5 μm y aproximadamente 15 μm desde el marcador en cruz). La distancia de 5 μm es lo suficientemente cercana a la cerámica de modo que la superficie del poro es recubierta con la especie Sr-Cr-O, mientras que el poro más distante (15 μm) exhibe una especie Sr-O. Las regiones de acero tienen características de la aleación con incremento de la concentración de Ni en la interfaz. La concentración de Ni cae debido a la incrustación de óxido de Sr-Cr en la superficie de los poros. La zona interfacial es predominantemente un sistema Cr-Fe-O con el Cr más alto al lado derecho de la zona interfacial. Una relación inversa entre Cr y Fe aparece en la región.

Algunas observaciones que pueden hacerse a partir de estos datos de barrido de línea, son como sigue: (1) la cerámica parece tener una composición Sr-Fe-Co-O regularmente uniforme, excepto que el nivel de Co parece variar significativamente; (2) el acero tiene una composición Fe-Cr-Ni-Mo uniforme, excepto que los niveles de Mo y Ni se elevan por el último par de micrómetros hasta el límite de la zona interfacial; (3) el lado cerámico de la zona interfacial es rico en O, Fe y Co, mientras que el lado de acero inoxidable de la zona interfacial es rico en O y Cr y algo de Mo; (4)

39
105
102

parece haber muy poco Sr en la zona interfacial, pero se observa algo de él en poros dentro de la capa de acero inoxidable; (5) aunque parte de la señal del carbono viene de la cubierta de carbono evaporada, parece haber ligeramente más carbono en la cerámica que en el acero inoxidable, y aun más carbono en la zona interfacial.

Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra la preparación de un módulo de tubo hueco con una membrana cerámica densa hecha a partir de un óxido metálico mixto cristalino por aspersión térmica de óxido en partículas contra la superficie externa de un soporte tubular poroso.

Un soporte tubular poroso con diámetros externos (OD) de 2.54 cm fue fabricado a partir de una aleación de acero inoxidable (Incolloy 800 HT ó Haynes 230). Tubos sólidos (esto es, no porosos) de la misma aleación de acero inoxidable se unieron a cada extremo de una longitud de 8 cm del soporte poroso para formar un soporte para el módulo. El precursor en partículas de la membrana cerámica deseada era un aglomerado fino que tiene estequiometría $\text{Sr Fe Co}_{0.5} \text{O}_6$, la cual ha sido tamizada para obtener un polvo de diámetro promedio de 7.7 micrones, con un diámetro medio de 7.3 micrones. Este aglomerado fue preparado en esta especificación por Praxair Specialty Ceramics of Seattle, Washington.

Una membrana cerámica densa que tiene un espesor nominal de aproximadamente 300 μm (0.3 mm) fue aplicada a la superficie externa del soporte usando aspersión de plasma de partícula pequeña, también denominado aspersión térmica por el Grupo de Tecnología Avanzada de

Recubrimiento de Northwestern University en Evanston, Illinois. Pueden usarse otros proveedores de tecnología adecuada de aspersión térmica. Típicamente, este procedimiento continuo consiste en fundir material en partículas en una zona de calentamiento, propeliendo el material fundido, por medio de un gas transportador, sobre el soporte de acero en donde el rápido enfriamiento de la aspersión forma la membrana soportada.

El módulo de tubo poroso fue posicionado a aproximadamente 5 cm de la pistola de aspersión y se rota durante el proceso de aspersión. Mientras que el tubo poroso no se calentaba antes de ser sometido a la aspersión, tal precalentamiento produce también resultados apropiados. El gas transportador era una mezcla gaseosa nitrógeno/hidrógeno. La aspersión cubrió la superficie porosa entera y también 1 cm aproximadamente de cada tubo sólido contiguo a la superficie porosa. Después de la aspersión, el módulo fue anillado en una atmósfera con flujo de nitrógeno a aproximadamente 1000 °C. Usando el gas inerte, el módulo fue probado hasta presiones diferenciales de aproximadamente 350 kPa sin fallas.

Ejemplo 3

Este ejemplo incluye demostraciones de conversión de metano a gas de síntesis usando un módulo de tubo hueco. Un módulo, preparado como en el ejemplo 2, fue posicionado con una cubierta adaptada para el flujo de aire sobre la membrana durante el proceso de conversión.

Aproximadamente 3 mL de un catalizador basado en hidrotalcita que contiene 1 por ciento de rodio y 4 por ciento de cobalto, fueron cargados en el módulo. Se alimentó una corriente de metano en el módulo. Las ratas de

47
107
104

flujo de metano y aire estuvieron en el rango de 50 a 200 mL/min. A temperaturas de reacción entre 900°C y 975°C, el oxígeno se separó del aire mediante la membrana cerámica, y el oxígeno separado reaccionó con el metano para producir gas de síntesis. Las conversiones de metano a los

5 productos deseados estuvieron alrededor de y por encima del 40 por ciento.

Ejemplo 4

Después de la demostración de la conversión de metano a gas de síntesis

10 usando el módulo de tubo hueco, como se describió en el ejemplo 3, a presiones diferenciales de hasta 180 kPa, la presión diferencial se incrementó bajo condiciones de conversión. El material compuesto falló a una presión diferencial de aproximadamente 190 kPa. Se cortó una sección de aproximadamente 1 cm de longitud en la mitad del tubo con

15 una sierra de lámina de diamante, se embebió en una resina acrílica de fraguado rápido, se pulió y se recubrió con carbono, por evaporación al vacío, para su análisis.

Una zona interfacial entre la membrana cerámica densa delgada y el tubo poroso interno, fue identificada mediante el uso de microscopía electrónica

20 de barrido. Tomando la cerámica externa de Sr-Co-Fe como referencia, la zona interfacial tuvo niveles inferiores de Sr, Cr y Co, pero niveles más altos de Fe y Ni. El soporte poroso contenía esferas de aleación de Fe-Ni-Cr variando en tamaño desde aproximadamente 5 hasta 60 μm de diámetro, pero sólo las más pequeñas habían comenzado a fusionarse con otras

25 esferas.

Para los propósitos de la presente invención, "predominantemente" se define como más de aproximadamente 50 por ciento. "Sustancialmente" se define como que ocurre con suficiente frecuencia o está presente en tales proporciones que afecta mensurablemente las propiedades microscópicas de un compuesto o sistema asociado. Cuando la frecuencia o proporción para tal impacto no es clara, "sustancialmente" debe verse como aproximadamente 20 por ciento o más. El término "esencialmente" se define como absolutamente, excepto que se permiten ciertas variaciones que tendrán no más que un efecto despreciable sobre las cualidades macroscópicas y el resultado final, típicamente hasta aproximadamente 1 por ciento.

Se han presentado ejemplos y se han avanzado hipótesis con el fin de comunicar mejor ciertas facetas de la invención. El alcance de la invención está determinado exclusivamente por el alcance de las reivindicaciones anexas.

43
106 108

REIVINDICACIONES

1) Material compuesto de reactores de membrana, cuyo material compuesto comprende:

(a-1) una membrana de cerámica densa incluyendo un óxido de metal mezclado cristalino, el cual a temperatura de operación muestra conductividad electrónica, conductividad al ión oxígeno y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios más componentes por medio de las conductividades;

(b-1) un soporte poroso que comprende la aleación de por lo menos dos elementos metálicos, cuyo soporte muestra estabilidad mecánica a temperatura de operación; y

(c-1) una zona interfacial de por lo menos 5 μ m, que muestra interacción química entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso.

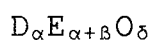
2. El material compuesto de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicho óxido metálico cristalino mixto en forma de partículas es comprimido contra los tubos porosos internos y externos a temperaturas cercanas a las temperaturas del punto de fusión de dicha cerámica, mediante lo cual se obtienen los gradientes de composición que definen la primera y segunda zonas interfaciales.

3. Material compuesto de acuerdo a la reivindicación 1, donde dicho óxido metálico mixto se somete a aspersión a temperaturas elevadas contra el soporte poroso, mediante lo cual se obtiene la interacción química que define la zona interfacial

107² 97/ HO

4. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino es seleccionada a partir de una clase de materiales que tienen una estructura cristalina identificable por rayos X, en base a la estructura de perovskita mineral, CaTiO_3 .

5. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



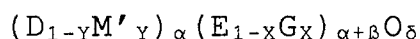
donde D comprende por lo menos un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio y bario, E comprende por lo menos un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel, α es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4, β es un número con el rango aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20, tal que

$$1,1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y δ es un número que rinde la carga neutra del compuesto, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino tiene una estructura cristalina compuesta de capas con estructura de perovskita mantenida separada por capas puente, con una estructura diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción por rayos X, del polvo, composición donde la membrana de cerámica densa que comprende la composición muestra conductividad electrónica y conductividad de ión oxígeno, y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios otros componentes volátiles por medio de las conductividades.

108 43
HH

6. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



donde D es un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio y bario; M' es un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio, bario, cobre, cinc, plata, cadmio, oro y mercurio; E es un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel; G es un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, indio, estaño, antimonio, renio, plomo y bismuto, con la condición que D, E, G y M' sean elementos diferentes; y es un número con el rango aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5; x es un número con el rango aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8; α es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4; β es un número con el rango de 0,1 a aproximadamente 20, tal que

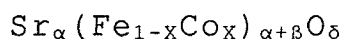
$$1,1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y α es un número que rinde la carga neutra del compuesto, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino tiene una estructura cristalina compuesta de capas con estructura de perovskita mantenida separada por capas puente, con una estructura diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción por rayos X, del polvo, composición donde la membrana de cerámica densa que comprende la composición muestra conductividad electrónica y conductividad de ión oxígeno, y capacidad

para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios otros componentes volátiles por medio de las conductividades.

7.) Material compuesto de conformidad con la reivindicación 6, donde β es un número con el rango aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6.

8.) Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por

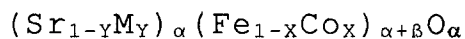


donde x es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1; α es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4; β es un número con el rango de 0,1 a aproximadamente 20, tal que

$$1,1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y α es un número que rinde la carga neutra del compuesto, y donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino tiene una estructura cristalina compuesta de capas con estructura de perovskita mantenida separada por capas puente, con una estructura diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción por rayos X, en polvo, siendo la composición de tales membranas de cerámica densa que incluyen una composición que muestra la conductividad electrónica y conductividad de ión oxígeno, y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios otros componentes volátiles por medio de las conductividades.

9. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



5- 47
110 43

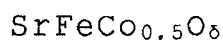
donde M es un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de itrio, bario y lantano; x es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,95; y es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,95; α es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4; β es un número con el rango de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20, tal que

$$1,1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y α es un número que rinde la carga neutra del compuesto, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino tiene una estructura cristalina compuesta de capas con estructura de perovskita mantenida separada por capas puente, con una estructura diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción por rayos X, del polvo, composición donde la membrana de cerámica densa que comprende la composición muestra conductividad electrónica y conductividad de ión oxígeno, y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios otros componentes volátiles por medio de las conductividades.

10. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 9, donde x es un número con el rango aproximadamente 0,1 a 0,8; y es un número con el rango ascendente de 0,1 a aproximadamente 0,5; y β es un número con el rango de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6.

11. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



donde α es un número que rinde la carga neutra del compuesto, y donde la composición tiene un patrón de

6 T8
111 HA

difracción por rayos X del polvo, comprendiendo líneas significativas substancialmente como esta descrito en la Tabla I.

12. Un método para preparar el material compuesto de acuerdo a la reivindicación 1, incluyendo las etapas adicionales de

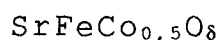
(i) añadir un solvente, un dispersante, un enlazante, un agente de plasticidad, y

(ii) Extruir dicho material compuesto a través de un molde a alta presión para producir un módulo de tubo hueco para reactores de membrana.

13. El método de acuerdo a la reivindicación 12, en donde dicho óxido metálico cristalino mixto en forma de partículas, se somete a aspersión a temperaturas en un intervalo hacia arriba desde 500°C contra al menos la superficie externa del soporte tubular poroso.

14. El método de acuerdo a la reivindicación 13, en donde la aleación es un acero de alta temperatura que comprende al menos níquel y cromo.

15. El método de acuerdo a la reivindicación 14, en donde la composición del óxido metálico cristalino mixto está representada por



en donde s es un número que neutraliza la carga del compuesto y en donde la composición tiene el patrón de difracción de rayos X

2-48
112 HS

ESPACIADO INTERPLANAR d , Å

FUERZA ASIGNADA

9.52 $\pm$ 0.05

DEBIL

3.17 $\pm$ 0.05

DEBIL

2.77 $\pm$ 0.05

MEDIA-FUERTE

2.76 $\pm$ 0.05

MEDIA FUERTE

2.73 $\pm$ 0.05

MUY FUERTE

2.08 $\pm$ 0.03

DEBIL MEDIA

1.96 $\pm$ 0.02

MEDIA

1.90 $\pm$ 0.02

DEBIL MEDIA

1.592 $\pm$ 0.01

DEBIL MEDIA

1.587 $\pm$ 0.01

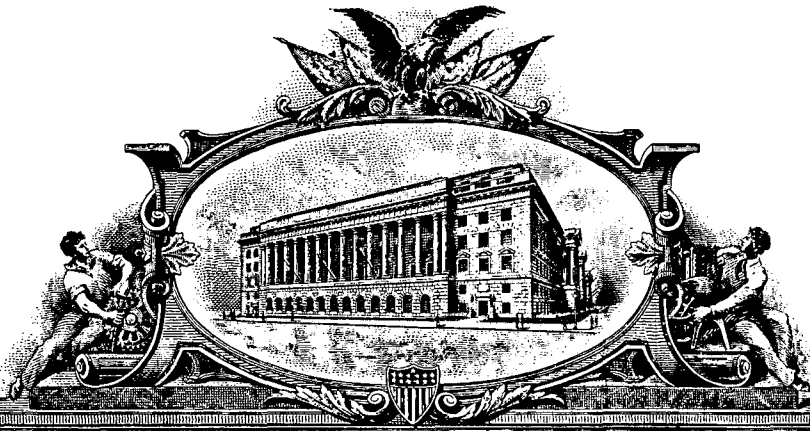
MEDIA

1.566 $\pm$ 0.01

DEBIL

P 322
147
114

PA 236621



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

April 26, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/306,945✓

FILING DATE: May 07, 1999



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

W. Montgomery
W. MONTGOMERY

Certifying Officer

TRADUCCION OFICIAL No: 2000/100
MILDA AGUIRRA DE MENDIARITA
INTERPRETE OFICIAL
SES No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Utility Patent Application Filed Under 37 C.F.R. §1.53(b)

☐ Duplicate (for fee transmittal)

Attorney Docket No. 34,039.01
Named Inventors Kleefisch, Udovich, Masin, Kobylinski
Express Mail Label No. _____
Total Pages 43

EL138508339US

Assistant Commissioner for Patents
BOX Patent Application
Washington, D.C. 20231

Sir: This is a request for filing a Utility Patent Application, under 37 C.F.R. §1.53(b),
entitled COMPOSITE MATERIALS FOR MEMBRANE REACTORS

1. ☒ Specification, including claim(s), (38 total pages) is enclosed.
2. ☒ Drawings (3 total sheets) are enclosed.
3. ☐ Declaration (_____ total pages) is enclosed.
4. ☐ A power of attorney is enclosed.
5. ☒ This is a Continuation-in-Part (CIP) of prior Application No. 08/ 958,574 filed on October 28, 1997.
6. ☐ An Information Disclosure Statement (IDS) is enclosed: a. ☐ PTO-1449 b. ☐ Copies of IDS citations
7. ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503) is enclosed.

The filing fee is calculated below:

Claims As Filed				
(1) For:	(2) No. Filed	(3) No. Extra	(4) Rate	(5) Calculations
Total Claims	20 - 20 =	0	\$18 =	\$
Independent Claims	3 - 3 =	0	\$78 =	\$
			Basic Fee	760.00
Total Filing Fee >				\$760.00

8. ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any fees under 37 C.F.R. 1.16 and 1.17 which may be required, or credit any overpayment, to Account No. 01-0528. A duplicate copy of this sheet is enclosed.
9. ☒ A check in the amount of \$ 760.00 is enclosed.
10. ☐ Other: _____

11. Signature of attorney or agent:

Thomas A. Yassen
(Signature)

Thomas A. Yassen
(Name)

Registration No.: 35,005

Correspondence Address:

BP Amoco Corporation
Docket Clerk, Law Department, M.C. 1907A
200 East Randolph Drive
P.O. Box 87703
Chicago, Illinois 60680-0703

May 7, 1999

(Date)

(312) 856-6062

COADUCCION OFICIAL No. 2000/100
HILDA ACHIL A DE PEDRAZA
INTERPRETE OFICIAL
RES No 323 DEL MIN DE JUSTICIA

COMPOSITE MATERIALS FOR MEMBRANE REACTORS

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATION

5 This application is a continuation-in-part of U.S. Application Number 08/958,574 filed October 28, 1997, now US Patent Number (34039) which application is specifically incorporated herein in its entirety by reference.

Field of the Invention

10 The present invention relates to composite materials for membrane reactors which include a gas-tight ceramic, a porous support, and an interfacial zone therebetween. More particularly, this invention relates to composite materials using oxygen ion-conducting dense ceramic membranes formed on a porous support
15 comprising a metallic alloy to provide an interfacial zone of chemical interaction between the dense ceramic membrane and the porous support. Typically, chemical interactions are identifiable by a gradient of composition in at least one metallic element across the interfacial zone between the dense ceramic
20 membrane and the porous support. Chemical interactions preferably match thermal expansion coefficients and other physical properties between the two different materials.

Processes using composite materials in accordance with the invention include converting methane gas into value-added-
25 products, for example, production of synthesis gas comprising carbon monoxide and molecular hydrogen in which the synthesis gas advantageously is free of deleterious and/or inert gaseous diluents such as nitrogen.

Background of the Invention

30 Conversion of low molecular weight alkanes, such as methane, to synthetic fuels or chemicals has received increasing attention as low molecular weight alkanes are generally available

8
120
117

from secure and reliable sources. For example, natural gas wells and oil wells currently produce vast quantities of methane. In addition, low molecular weight alkanes are generally present in coal deposits and may be formed during mining operations, in
5 petroleum processes, and in the gasification or liquefaction of coal, tar sands, oil shale, and biomass.

Many of these alkane sources are located in relatively remote areas, far from potential users. Accessibility is a major obstacle to effective and extensive use of remotely situated
10 methane, ethane and natural gas. Costs associated with liquefying natural gas by compression or, alternatively, constructing and maintaining pipelines to transport natural gas to users are often prohibitive. Consequently, methods for converting low molecular
15 weight alkanes to more easily transportable liquid fuels and chemical feedstocks are desired and a number of such methods have been reported.

Reported methods can be conveniently categorized as direct oxidation routes and/or as indirect syngas routes. Direct oxidative
20 routes convert lower alkanes to products such as methanol, gasoline, and relatively higher molecular weight alkanes. In contrast, indirect syngas routes involve, typically, production of synthesis gas as an intermediate product.

As is well known in the art, synthesis gas ("syngas") is a mixture of carbon monoxide and molecular hydrogen, generally
25 having a dihydrogen to carbon monoxide molar ratio in the range of 1:5 to 5:1, and which may contain other gases such as carbon dioxide. Synthesis gas has utility as a feedstock for conversion to alcohols, olefins, or saturated hydrocarbons (paraffins) according to the well known Fischer-Tropsch process, and by other means.
30 Synthesis gas is not a commodity; rather, it is typically generated on-site for further processing. At a few sites, synthesis gas is generated by a supplier and sold "over the fence" for further processing to value added products. One potential use for synthesis gas is as a feedstock for conversion to high molecular
35 weight (e.g. C₅₀₊) paraffins which provide an ideal feedstock for

X
121
118

hydrocracking for conversion to high quality jet fuel and superior high cetane value diesel fuel blending components. Another potential application of synthesis gas is for large scale conversion to methanol.

5 In order to produce high molecular weight paraffins in preference to lower molecular weight (e.g. C_8 to C_{12}) linear paraffins, or to synthesize methanol it is desirable to utilize a synthesis gas feedstock having an $H_2:CO$ molar ratio of about 2.1:1, 1.9:1, or less. As is well known in the art, Fischer-Tropsch
10 syngas conversion reactions using syngas having relatively high $H_2:CO$ ratios produce hydrocarbon products with relatively large amounts of methane and relatively low carbon numbers. For example, with an $H_2:CO$ ratio of about 3, relatively large amounts
15 of $C_1 - C_8$ linear paraffins are typically produced. These materials are characterized by very low octane value and high Reid vapor pressure, and are highly undesirable for use as gasoline.

Lowering the $H_2:CO$ molar ratio alters product selectivity by increasing the average number of carbon atoms per molecule of product, and decreasing the amount of methane and light
20 paraffins produced. Thus, it is desirable for a number of reasons to generate syngas feedstocks having molar ratios of hydrogen to carbon monoxide of about 2:1 or less.

Prior methods for producing synthesis gas from natural gas (typically referred to as "natural gas reforming") can be
25 categorized as (a) those relying on steam reforming where natural gas is reacted at high temperature with steam, (b) those relying on partial oxidation in which methane is partially oxidized with pure oxygen by catalytic or non-catalytic means, and (c) combined
30 cycle reforming consisting of both steam reforming and partial oxidation steps.

Steam reforming involves the high temperature reaction of methane and steam over a catalyst to produce carbon monoxide and hydrogen. This process, however, results in production of
35 syngas having a high ratio of hydrogen to carbon monoxide, usually in excess of 3:1.

A
122
119

Partial oxidation of methane with pure oxygen provides a product which has an $H_2:CO$ ratio close to 2:1, but large amounts of carbon dioxide and carbon are co-produced, and pure oxygen is an expensive oxidant. An expensive air separation step is required in combined cycle reforming systems, although such processes do result in some capital savings since the size of the steam reforming reactor is reduced in comparison to a straightforward steam reforming process.

Although direct partial oxidation of methane using air as a source of oxygen is a potential alternative to today's commercial steam-reforming processes, downstream processing requirements cannot tolerate nitrogen (recycling with cryogenic separations is required), and pure oxygen must be used. The most significant cost associated with partial oxidation is that of the oxygen plant. Any new process that could use air as the feed oxidant and thus avoid the problems of recycling and cryogenic separation of nitrogen from the product stream will have a dominant economical impact on the cost of a syngas plant, which will be reflected in savings of capital and separation costs.

Thus, it is desirable to lower the cost of syngas production as by, for example, reducing the cost of the oxygen plant, including eliminating the cryogenic air separation plant, while improving the yield as by minimizing the co-production of carbon, carbon dioxide and water, in order to best utilize the product for a variety of downstream applications.

Dense ceramic membranes represent a class of materials that offer potential solutions to the above-mentioned problems associated with natural gas conversion. Certain ceramic materials exhibit both electronic and ionic conductivities (of particular interest is oxygen ion conductivity). These materials not only transport oxygen (functioning as selective oxygen separators), but also transport electrons back from the catalytic side of the reactor to the oxygen-reduction interface. As such, no external electrodes are required, and if the driving potential of transport is sufficient, the partial oxidation reactions should be spontaneous. Such a

123
120

5 system will operate without the need of an externally applied electrical potential. Although there are recent reports of various ceramic materials that could be used as partial oxidation ceramic membrane, little work appears to have been focused on the problems associated with the stability of the material under methane conversion reaction conditions.

10 European Patent Application 90305684.4, published on November 28, 1990, under Publication No. EP 0 399 833 A1 in the name of Cable et al., describes an electrochemical reactor using solid membranes comprising: (1) a multi-phase mixture of an electronically-conductive material, (2) an oxygen ion-conductive material, and/or (3) a mixed metal oxide of a perovskite structure. Reactors are described in which oxygen from oxygen-containing gas is transported through a membrane disk to any gas that consumes oxygen. Flow of gases on each side of the membrane disk in the reactor shell shown are symmetrical flows across the disk, substantially radial outward from the center of the disk toward the wall of a cylindrical reactor shell. The gases on each side of the disk flow parallel to, and co-current with, each other.

20 Materials known as "perovskites" are a class of materials which have an X-ray identifiable crystalline structure based upon the structure of the mineral perovskite, CaTiO_3 . In its idealized form, the perovskite structure has a cubic lattice in which a unit cell contains metal ions at the corners of the cell, another metal ion in its center and oxygen ions at the midpoints of each cube edge. This cubic lattice is identified as an ABO_3 -type structure where A and B represent metal ions. In the idealized form of perovskite structures, generally, it is required that the sum of the valences of A ions and B ions equal 6, as in the model perovskite mineral, CaTiO_3 .

35 A variety of substitutions of the A and B cations can occur. Replacing part of a divalent cation by a trivalent cation or a pentavalent ion for a tetravalent ion, i.e., donor dopant, results in two types of charge compensation, namely, electronic and ionic, depending on the partial pressure of oxygen in equilibrium with

121
124
125

the oxides. The charge compensation in acceptor-doped oxides, i.e., substituting a divalent cation for a trivalent cation is, by electronic holes, at high oxygen pressures, but at low pressures, it is by oxygen ion vacancies. Ion vacancies are the pathway for oxide ions. Therefore, the oxygen flux can be increased by increasing the amount of substitution of lower valence element for a higher valence metal ion. The reported oxygen flux values in perovskites tend to follow the trends suggested by the charge compensation theory. While the primary property of high oxygen flux appears to be feasible in a few combination of dopants in AB03 type oxides, many other questions need to be answered about the ideal material for constructing a novel membrane reactor. For example, the mechanical properties of the chosen membrane must have the strength to maintain integrity at the conditions of reaction. It must also maintain chemical stability for long periods of time at the reaction conditions. The oxygen flux, chemical stability, and mechanical properties depend on the stoichiometry of the ceramic membrane.

Many materials having the perovskite-type structure (ABO3-type) have been described in recent publications including a wide variety of multiple cation substitutions on both the A and B sites as being stable in the perovskite structure. Likewise, a variety of more complex perovskite compounds containing a mixture of A metal ions and B metal ions (in addition to oxygen) are reported. Publications relating to perovskites include: P. D. Battle et al., J. Solid State Chem., 76, 334 (1988); Y. Takeda et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 550/541, 259 (1986); Y. Teraoka et al., Chem. Lett., 19, 1743 (1985); M. Harder and H. H. Muller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., 464, 169 (1980); C. Greaves et al., Acta Cryst., B31, 641 (1975).

For example, Hayakawa et al. U.S. Patent No. 5,126,499, incorporated by reference herein, describes a process for the production of hydrocarbons by oxidative coupling of methane using a perovskite-type oxide having the following composition:



125
122

where M stands for at least one alkaline earth metal, x is a number greater than 0, but not greater than 1, and y is a number in the range of 2.5 - 3.5 at a temperature of 500° to 1000° C.

Commonly assigned U.S. Patent Nos. 5,580,497 and
5 5,639,437 in the names of Uthamalingam Balachandran, Mark S. Kleefisch, Thaddeus P. Kobylinski, Sherry L. Morissette and Shiyu Pei, incorporated by reference herein, discloses preparation, structure and properties of a class of mixed metal oxide compositions of at least strontium, cobalt, iron and oxygen, and is
10 incorporated herein by reference in its entirety. Use of the mixed metal oxides in dense ceramic membranes having electron conductivity and oxygen ion conductivity, are described as well as their use in separation of oxygen from an oxygen-containing gaseous mixture to form an oxygen-depleted first product and
15 optionally reacting recovered oxygen with organic compounds in another gaseous mixture.

Ceramic powders with varying stoichiometry are made by solid-state reaction of the constituent carbonates and nitrates. Appropriate amounts of reactants are, generally, mixed and milled
20 in methanol using zirconia media for several hours. After drying, the mixtures are calcined in air at elevated temperatures, e.g., up to about 850° C for several hours, typically, with an intermittent grinding. After the final calcination, the powder is ground to small particle size. The morphology and particle size distribution
25 can play a significant role during the fabrication of membrane tubes.

Membrane tubes can be conveniently fabricated by known methods of plastic extrusion. To prepare for extrusion, ceramic powder is, generally, mixed with several organic additives to
30 make a formulation with enough plasticity to be easily formed into various shapes while retaining satisfactory strength in the green state. This formulation, known as a slip, consists in general of a solvent, a dispersant, a binder, a plasticizer, and ceramic powder. The role of each additive is described in Balachandran et al., *Proceedings International Gas Research Conference*, Orlando,
35

12
126
123

Florida (H. A. Thompson editor, Government Institutes, Rockville, Md.), pp. 565-573 (1992). Ratios of the various constituents of a slip vary, depending on the forming process and such characteristics of the ceramic powder as particle size and specific surface area. After the slip is prepared, some of the solvent is allowed to evaporate; this yields a plastic mass that is forced through a die at high pressure (about 20 MPa) to produce hollow tubes. Tubes have been extruded with outside diameters of about 6.5 mm and lengths up to about 30 cm. The wall thicknesses are in the range 0.25 to 1.20 mm. In the green state (i.e., before firing), extruded tubes exhibit great flexibility.

Extruded tubes are heated at a slow heating rate (5° C/h) in the temperature range 150° to 400° C to facilitate removal of gaseous species formed during decomposition of organic additives. After the organics are removed at low temperatures, the heating rate is increased to about 60° C/h and the tubes are sintered at about 1200° C for 5 to 10 h. All the heatings are done in stagnant air. Performance characteristics of the membranes depend on the stoichiometry of the cations in the ceramic.

In commonly assigned U.S. Patent No. 5,573,737 to Uthamalingam Balachandran, Joseph T. Dundek, Mark S. Kleefisch and Thaddeus P. Kobylinski, a functionally gradient material is described as including an outer tube of perovskite, which contacts air, an inner tube of zirconium oxide which contacts methane gas, and a bonding layer between the perovskite and zirconium oxide layers.

Even though the functionally gradient oxide materials disclosed in U.S. Patent No. 5,573,737 exhibit greater stability than other known compositions, there are, under some conditions, certain problems associated with them in the form of unsupported reactor tubes. The reactor tubes can fracture at regions slightly away from the hot reaction zone where temperatures of the tube can, e.g., drop from about 800° C to about 700° C in the failure regions.

13
127
129

Accordingly, it is an object of the present invention to provide stable composite materials for membrane reactors which include a gas-tight ceramic having a composition which exhibits both ionic and electronic conductivity as well as appreciable oxygen permeability.

It is another object of the present invention to provide stable composite materials for membrane reactors useful in converting low hydrocarbons to high value products which exhibit greater stability when exposed to a reducing gas environment and other operating conditions for extended time periods.

It is an object of the invention to overcome one or more of the problems described above.

Other objects and advantages of the invention will be apparent to those skilled in the art from a review of the following detailed description, taken in conjunction with the drawing and the appended claims.

Other objects and advantages of the invention will become apparent upon reading the following detailed description and appended claims.

Summary of the Invention

In broad aspect, the present invention is directed to composite materials for membrane reactors which include a gas-tight ceramic, a porous support, and an interfacial zone therebetween. More particularly, this invention relates to composite materials using oxygen ion-conducting dense ceramic membranes formed on a porous support comprising a metallic alloy to provide an interfacial zone of chemical interaction between the dense ceramic membrane and the porous support. Advantageously, such composite materials are used for membrane reactors converting, for example, natural gas to synthesis gas by controlled partial oxidation and reforming reactions, and when desired, subsequent conversion of the synthesis gas to added-value products, for example, by a water-gas shift process.

19
128
125

5 In one aspect, the invention is a composite material for membrane reactors, which composite material comprises: (i) a dense ceramic membrane comprising a crystalline mixed metal oxide which exhibits, at operating temperatures, electron conductivity, oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other components by means of the conductivities; (ii) a porous support comprising an alloy of at least two metallic elements which exhibits mechanical stability at operating
10 temperature; and (iii) an interfacial zone of at least about 5 μm exhibiting chemical interaction between the dense ceramic membrane and the porous support.

15 Preferably, the dense ceramic membrane in the composite is made from a mixed metal oxide in a particulate form by spraying particulate oxide at elevated temperatures against the porous support, whereby the chemical interaction defining the interfacial zone is obtained.

20 In another preferred embodiment, the dense ceramic membrane in the tube module is made from a mixed metal oxide in a particulate form compressing particulate oxide at temperatures in a range from about 500° C to about 1250° C against the inner and outer porous tubes, whereby the gradients of composition defining the first and second interfacial zones are obtained.

25 In yet another aspect, the invention is a process to convert organic compounds into value-added products, which composite material comprises by: providing a membrane reactor comprising a plurality of the hollow tube module described herein above; contacting the outer porous tube of the hollow tube module with
30 an oxygen-containing gaseous mixture having a relatively higher oxygen partial pressure; contacting the inner porous tube of the hollow tube module with a gaseous composition having a relatively lower oxygen partial pressure and; permitting oxygen to be transported through the dense ceramic membrane by means of
35 its electron conductivity and oxygen ion conductivity, thereby

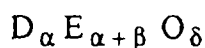
092645 10679 554050 54590660

15
129
126

separating oxygen from the oxygen-containing gaseous mixture having a relatively higher oxygen partial pressure into the gaseous composition having a relatively lower oxygen partial pressure.

- 5 In preferred embodiments of the invention, the crystalline mixed metal oxide composition is selected from a class of materials which have an X-ray identifiable crystalline structure based upon the structure of the mineral perovskite, CaTiO_3 .

- 10 In other preferred embodiments of the invention, the crystalline mixed metal oxide composition is selected from a class of materials represented by



- 15 where D comprises at least one metal selected from the group consisting of magnesium, calcium, strontium, and barium, E comprises at least one element selected from the group consisting of vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and nickel, α is a number in a range from about 1 to about 4, β is a number in a range from about 0.1 to about 20, such that

- 20 $1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$

- and δ is a number which renders the compound charge neutral, wherein the crystalline mixed metal oxide composition has a crystalline structure comprising layers having a perovskite structure held apart by bridging layers having a different
25 structure identifiable by means of powder X-ray diffraction pattern analysis, the composition such that a dense ceramic membrane comprising the composition exhibits electron conductivity and oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or
30 more other volatile components by means of the conductivities.

The invention also includes use of the composite materials in membrane reactors for separation of oxygen from an oxygen-containing gaseous mixture. Typically, in such processes the

130
127

662050-5490360
aforesaid composite materials are used in separation apparatus for transfer of oxygen from an oxygen-containing first gaseous mixture having a relatively higher oxygen partial pressure to a second gaseous mixture having a relatively lower oxygen partial pressure and preferably containing one or more components, more preferably including organic compounds which react with oxygen. An essential feature of such selectively permeable dense ceramic membrane of the composite materials is that it retains its ability to separate oxygen for an adequate period of time at the conditions of operation.

The present invention relates, also, to preparation, structure, and properties of dense ceramic membranes comprising mixed metal oxide compositions which exhibit electron conductivity and oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen selectively from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other volatile components by means of the conductivities. An essential feature of such selectively permeable material is that it retain its ability to separate and transport oxygen for an adequate period of time.

Brief Description Of The Drawing

The appended claims set forth those novel features which characterize the present invention. The present invention itself, as well as advantages thereof, may best be understood, however, by reference to the following brief description of preferred embodiments taken in conjunction with the annexed drawings, in which:

FIGURE 1 is a longitudinal view, in partial section, depicting apparatus for demonstrating aspects of a hollow tube module for membrane reactors using composite material comprising oxygen ion-conducting dense ceramic according to the present invention;

FIGURE 2 is a perspective view of a disc sectioned from apparatus depicted in FIGURE 1;

FIGURE 3 is a cross-sectional view of the disc depicted in FIGURE 2;

131
128

FIGURE 4 is a digital image, from a scanning electron microscope, showing position for linescan analysis across regions of mixed metal oxide, porous metallic support, and interfacial zone therebetween; and

5 FIGURE 5 is a graphical presentation of linescan analysis data at the position shown in FIGURE 4.

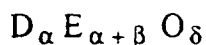
For a more complete understanding of the present invention, reference should now be made to the embodiments illustrated in greater detail in the accompanying drawing and described below
10 by way of examples of the invention.

Brief Description of the Invention

As stated previously, dense ceramic membranes useful in accordance with this invention comprises a crystalline mixed metal oxide which exhibits, at operating temperatures, electron
15 conductivity, oxygen ion conductivity and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other volatile components by means of the conductivities.

A preferred class of oxygen ion-conducting dense ceramic materials is disclosed in commonly assigned U.S. Patent Nos.:
20 5,580,497; 5,639,437 and 5,853,565 to Balachandran, Kleevisch, Kobylinski, Morissette and Pei, which patents are specifically incorporated herein in their entirety by reference.

Particularly useful crystalline mixed metal oxide compositions are selected from a class of materials represented by
25



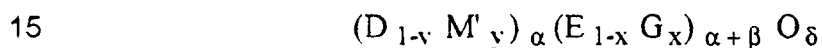
where D comprises at least one metal selected from the group consisting of magnesium, calcium, strontium, and barium, E comprises at least one element selected from the group consisting
30 of vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and nickel, α is a number in a range from about 1 to about 4, β is a number in a range upward from 0.1 to about 20, such that

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

and δ is a number which renders the compound charge neutral.

Dense ceramic membranes used in accordance with this invention advantageously and preferably comprise a crystalline mixed metal oxide composition which has a crystalline structure comprising layers having a perovskite structure held apart by bridging layers having a different structure identifiable by means of powder X-ray diffraction pattern analysis. Such dense ceramic membranes exhibit electron conductivity and oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other volatile components by means of the conductivities.

Useful dense ceramic membranes advantageously comprise the crystalline mixed metal oxide composition represented by



where D is a metal selected from the group consisting of magnesium, calcium, strontium, and barium, M' is a metal selected from the group consisting of magnesium, calcium, strontium, barium, copper, zinc, silver, cadmium, gold, and mercury, E is an element selected from the group consisting of vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and nickel, G is an element selected from the group consisting of vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, niobium, molybdenum, technetium, ruthenium, rhodium, palladium, indium, tin, antimony, rhenium, lead, and bismuth, with the proviso that D, E, G and M' are different elements, y is a number in a range from about 0.1 to about 0.5, x is a number in a range from about 0.1 to about 0.8, α is a number in a range from about 1 to about 4, β is a number in a range from 0.1 to about 20, preferably a number in a range from about 0.1 to about 6, such that

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

and δ is a number which renders the compound charge neutral.

133
130

In preferred embodiments of the invention, the crystalline mixed metal oxide composition is represented by

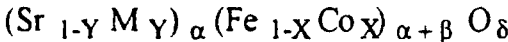


5 where x is a number in a range from 0.01 to about 1, α is a number in a range from about 1 to about 4, β is a number in a range from about 0.1 to about 20, such that

$$1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

10 and δ is a number which renders the compound charge neutral, and wherein the crystalline mixed metal oxide composition has a crystalline structure comprising layers having a perovskite structure held apart by bridging layers having a different structure identifiable by means of powder X-ray diffraction pattern analysis, the composition being such that a dense ceramic
15 membrane comprising the composition exhibits electron conductivity and oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other volatile components by means of the conductivities.

20 In other preferred aspects of the invention, the crystalline mixed metal oxide composition is represented by



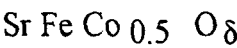
where M is an element selected from the group consisting of yttrium, barium, and lanthanum, X is a number in a range from
25 about 0.01 to about 0.95, preferably X is a number in a range from 0.1 to 0.8, Y is a number in a range from about 0.01 to about 0.95, preferably Y is a number in a range upward from 0.1 to about 0.5, α is a number in a range from about 1 to about 4, β is a number in a range from about 0.1 to about 20, preferably β is a
30 number in a range from about 0.1 to about 6, such that

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

20
134
131

and δ is a number which renders the compound charge neutral.

In yet other preferred aspects of the invention, the crystalline mixed metal oxide composition is represented by



5 where δ is a number which renders the compound charge neutral, and wherein the composition has a powder X-ray diffraction pattern comprising significant lines substantially as described in Table I.

Table I
Principal XRD Lines

10		Interplanar Spacing d, Å ¹	Assigned Strength
		9.52 ± .05	Weak
15		3.17 ± .05	Weak
		2.77 ± .05	Medium-Strong
		2.76 ± .05	Medium-Strong
		2.73 ± .03	Very Strong
		2.08 ± .03	Weak-Medium
20		1.96 ± .02	Medium
		1.90 ± .02	Weak-Medium
		1.592 ± .01	Weak-Medium
		1.587 ± .01	Medium
		1.566 ± .01	Weak

¹Angstroms

As is generally known, the assigned strengths in X-ray diffraction patterns may vary depending upon the characteristics of the sample. The observed line strength in any particular sample may vary from another sample, for example, depending upon the amounts of each crystalline phase, oxygen content, and/or amorphous material in a sample. Also, X-ray diffraction

201
135
132

lines of a particular crystalline material may be obscured by lines from other materials present in a measured sample.

Useful crystalline mixed metal oxide compositions can, also, be selected from a class of materials known, generally, as perovskites which have an X-ray identifiable crystalline structure based upon the structure of the mineral perovskite, CaTiO_3 . In its idealized form, the perovskite structure has a cubic lattice in which a unit cell contains metal ions at the corners of the cell, another metal ion in its center and oxygen ions at the midpoints of each cube edge. This cubic lattice is identified as an ABO_3 -type structure where A and B represent metal ions. In the idealized form of perovskite structures it is required that the sum of the valences of A ions and B ions equal 6, as in the model perovskite mineral, CaTiO_3 .

Preferred membranes include an inorganic crystalline material comprising strontium, iron, cobalt and oxygen, preferably having a powder X-ray diffraction pattern comprising significant lines substantially as described in Table I. Advantageously the crystalline mixed metal oxide demonstrates oxygen ionic conductivity and electronic conductivity. The invention includes method of preparation for the crystalline mixed metal oxide compositions containing at least strontium, cobalt, iron and oxygen.

As mentioned above, the mixed metal oxide materials useful in dense ceramic membranes of this invention include any single phase and/or multi-phase, dense phase, intimate mixture of materials which has electron conductivity and oxygen ion conductivity. In relation to the solid metal oxide materials, the terms "mixture" and "mixtures" include materials comprised of two or more solid phases and single-phase materials in which atoms of the included elements are intermingled in the same solid phase, such as in the yttria-stabilized zirconia. The term "multi-phase" refers to a material which contains two or more solid phases interspersed without forming a single phase solution. Useful core material, therefore, includes the multi-phase mixture

22
136
133

5 which is "multi-phase" because the electronically-conductive material and the oxygen ion-conductive material are present as at least two solid phases, such that atoms of the various components of the multi-component solid are, primarily, not intermingled in the same solid phase.

Useful multi-phase solid core materials are described in European Patent Application number 90305684.4, published on November 28, 1990, under Publication No. EP 0 399 833 A1 the disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

10 In the indirect method for making a dense ceramic membrane containing a mixed metal oxide material having crystalline structure according to the invention, a solid oxide is made and commuted to a powder, the powder is blended into a plastic mass with solvent liquid and optional additives, a desired
15 shape is formed from the plastic mass, and the shape heated to temperatures sufficient to form a dense and solid ceramic having electron conductivity and oxygen ion conductivity. Typically, such ceramics are obtained at temperatures in a range upward from about 500° C, and generally at temperatures in a range
20 upward from about 800° C.

Porous supports for use according to this invention can be made of any suitable alloy which exhibits mechanical stability at operating temperature. Particularly useful are alloys, such as nickel-base steel alloys. Suitable alloys advantageously and
25 preferably have coefficients of expansion matching that of the ceramic employed, i.e. within a range of about 25 percent of the ceramic's coefficient of expansion, more preferably within about 15 percent. Preferred alloys include nickel-iron-chromium alloys having the following limiting chemical composition:

23
132
134

Element	Percent	Element	Percent
Nickel	30.0 - 35.0	Silicon	1.0 max.
Iron	39.5 min.	Copper	0.75 max.
Chromium	19.0 - 23.0	Aluminum	0.15 - 0.60
5 Carbon	0.06 - 0.10	Titanium	0.15 - 0.60
Manganese	1.50 max.	Al + Ti	0.85 - 1.20
Sulfur	0.015 max.		

Alloys having such chemical composition are commercially available under the names INCOLY alloy 800 and INCOLY alloy 800HT.

- 10 Porous metal products are made by compacting and sintering (heating), and by other well known methods (See, for example, Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, third edition, Vol. 19, pages 28 to 61, John Wiley & Sons, Inc. 1982). In porous materials, the void space that determines the porosity is
- 15 controlled as to amount, type, and degree of interconnection. When in contact with gases containing oxygen and/or organic compounds over a long period of time at elevated temperatures, suitable porous supports advantageously and preferably remain rigid, do not change porosity and are resistant to corrosion reactions such as
- 20 oxidation and carbonization. Chromium in the alloy promotes formation of a protective surface oxide, and nickel provides good retention of the protective coating, especially during cyclic exposure to high temperatures.

- 25 The oxygen ion-conducting ceramic membrane provides a gas-tight partition between the outer porous tube and the inner porous tube of hollow tube module wherein the ceramic is impervious to the components of the oxygen-containing gaseous mixture at ambient temperature. When an oxygen-containing gaseous mixture having a suitably high partial pressure of
- 30 oxygen, i.e., in a range upward from about 0.2 atm., is applied to a dense ceramic membrane of this type (through the outer porous tube), oxygen will adsorb and dissociate on the surface, become ionized and diffuse through the ceramic to the other side and

64
138
135

deionize, associate and desorb as separated oxygen into another gaseous mixture (through the inner porous tube) having a partial pressure of oxygen lower than that applied to the outer surface. The necessary circuit of electrons to supply this ionization/deionization process is, advantageously, maintained internally in the oxide via its electronic conductivity.

Oxygen-containing gaseous mixtures suitable as feed streams to the present process typically contain between about 10 mole percent to 50 mole percent oxygen. Water, carbon dioxide, nitrogen and/or other gaseous components are typically present in feed mixtures. A preferred oxygen-containing gaseous mixture is atmospheric air. Volatile hydrocarbons which are converted to carbon dioxide and water under operating conditions of the process may be included in small amounts without causing adverse effect on the separation process. Representative of such hydrocarbons are linear and branched alkanes, alkenes and alkynes having from 1 to about 8 carbon atoms.

A difference in partial pressure of oxygen between the first and second zones, i.e., across the membrane, provides the driving force for separation of oxygen from an oxygen-containing gaseous mixture at process temperatures sufficient to cause oxygen in the first zone to adsorb, become ionized on the first surface and be transported through the ceramic membrane in ionic form toward the second surface of the ceramic membrane and the second zone where partial pressure of oxygen is lower than the first zone. Transported oxygen is collected and/or reacted in the second zone wherein ionic oxygen is converted into neutral form by release of electrons at the second surface.

An excess partial pressure of oxygen in the first zone over that in the second zone (positive oxygen partial pressure difference) can be created by compressing the gaseous mixture in the first zone to a pressure sufficient to recover transported oxygen, i.e., an oxygen permeate stream, at a pressure greater than or equal to about one atmosphere. Typical feed pressures are in a range of from about 15 psia to about 250 psia, depending

25
139
136

largely upon the amount of oxygen in the feed mixture. Conventional compressors can be utilized to achieve the compression required to practice the present process.

Alternatively, a positive oxygen partial pressure difference
5 between the first and second zones can be achieved by reaction of transported oxygen with an oxygen-consuming substance, such as a volatile organic compound, to form value added oxygen-containing products and/or by mechanical evacuation of the
10 second zone to a pressure sufficient to recover transported oxygen. Advantageously, a gaseous mixture containing organic compounds such as methane, ethane, and other light hydrocarbon gases, for example natural gas under well-head pressures of several hundred psi, is fed into the second zone wherein at least one of the compounds reacts with the oxygen transferred into the
15 zone to form value added oxidation products.

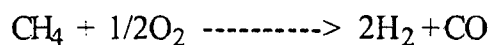
Oxygen-containing gas streams which flow across the first surface of dense ceramic membranes in gas separation apparatus of this invention can be air, pure oxygen, or any other gas containing at least about 1 mol percent free oxygen. In another
20 embodiment, the oxygen-containing gas stream contains oxygen in other forms such as N_2O , NO , SO_2 , SO_3 , steam (H_2O), CO_2 , etc. Preferably, the oxygen-containing gas stream contains at least about 1 mol percent free molecular oxygen (dioxygen) and, more preferably, the oxygen-containing gas stream is air.

As mentioned above, processes according to the present invention include processes for preparing synthesis gas by reacting oxygen from an oxygen-containing gas stream with a hydrocarbyl compound in another gas stream without
25 contaminating the hydrocarbyl compound and/or products of oxidation with other gases from the oxygen-containing gas stream, such as nitrogen from an air stream. Synthesis gas, a mixture of carbon monoxide (CO) and molecular hydrogen (H_2), is a valuable industrial feedstock for the manufacture of a variety of useful chemicals. For example, synthesis gas can be used to
30 prepare methanol or acetic acid. Synthesis gas can also be used to
35

25
40

137

prepare higher molecular weight alcohols or aldehydes as well as higher molecular weight hydrocarbons. Synthesis gas produced by the partial oxidation of methane, for example, is an exothermic reaction and produces synthesis gas having a useful ratio of
5 hydrogen to carbon monoxide, according to the following equation:



Preferred embodiments include processes for preparing synthesis gas by partial oxidation of any vaporizable hydrocarbyl
10 compound. Hydrocarbyl compound used in processes of this invention suitably comprises one or more gaseous or vaporizable compounds that can be reacted with molecular oxygen or carbon dioxide to form synthesis gas. Most suitably, the hydrocarbyl compound is a hydrocarbon such as methane and/or ethane,
15 however, various amounts of oxygen or other atoms can also be in the hydrocarbyl molecule. For example, hydrocarbyl compounds that can be converted to synthesis gas include methanol, dimethyl ether, ethylene oxide, and the like. However, the most preferable hydrocarbyl compounds are the low molecular weight
20 hydrocarbons containing about 1 to about 20 carbons, more preferably 1 to about 10 carbon atoms. Methane, natural gas (which is mainly methane) or other light hydrocarbon mixtures which are readily available and inexpensive, are particularly preferred hydrocarbyl feed materials for processes of this
25 invention. The natural gas can be either wellhead natural gas or processed natural gas. Composition of processed natural gas varies with the needs of the ultimate user. A typical processed natural gas composition contains, on a dry or water free basis, about 70 percent by weight of methane, about 10 percent by
30 weight of ethane, 10 to 15 percent of CO₂, and the balance is made up of smaller amounts of propane, butane and nitrogen. Preferred hydrocarbyl feed materials also contain water at levels of about 15 percent which levels are useful to quench heat of any oxidation reactions. Mixtures of hydrocarbyl and/or hydrocarbon
35 compounds can also be used.

09306945-050799

27
141
138

Preferred Embodiments of the Invention

FIGURE 1 illustrates apparatus for demonstrating aspects of a hollow tube module for membrane reactors using composite material comprising oxygen ion-conducting dense ceramic according to the present invention. As depicted in partial sectional view 11, a device in accordance with this invention comprises a base fixture 14 to which an inner porous metallic tube 15 and an outer porous metallic tube 16 are attached, advantageously, by welding. The porous metallic tubes are sized and disposed to provide an annular cavity for forming and supporting a gas-tight ceramic 28 comprising a crystalline mixed metal oxide composition. The device is provided with a cylindrical die 18 which is closely sized to the annular cavity 28, bolt 12, nut 22, washer 24 and spring 26. During formation of composite materials of the invention at elevated temperatures, force is applied to particulate precursors of any desired ceramic by spring 26, which is, advantageously, in a region of low temperature.

Other suitable methods for forming the supported gas-tight ceramic include dip coating, chemical vapor deposition, sputtering or thermal spraying. Target thickness of the ceramic is a controlling factor in selecting a means of applying a precursor of the desired ceramic membrane which, at high temperatures, is permeable to oxygen ions, but not other ions. Determinants of target thickness depend upon the inverse relationship of membrane thickness to oxygen ion permeability and mechanical stability of the composite material at operating temperature, among others. Generally, un-supported ceramic membranes ranging in thicknesses from about 0.5 to about 1.0 millimeters provide good oxygen ion permeability, but limited useful life under operating conditions. Advantageously, suitable target thickness of the ceramic in composite materials of the invention range upward from about 30 to about 600 microns, preferably from about 50 to about 500 microns.

28
142
139

Advantageously, composite materials of the invention are made from mixed metal oxide in a particulate form by spraying particulate oxide at elevated temperatures against the porous support, preferably by small particle plasma spraying, whereby the chemical interaction defining the interfacial zone is obtained. Initially, in the small particle plasma process, a fine agglomerate is sieved to achieve a powder having suitable mean diameter. Typically, this continuous procedure consists of melting particulate material in an electric arc, propelling, by means of a carrier gas, the melted material onto steel support where rapid cooling of the spray forms the supported membrane. Carrier gas, including, but not limited to, nitrogen, argon, hydrogen or a combination thereof, carries the powder first to the arc to create the plasma. This plasma is situated so that the porous substrate serves as a backstop. When coating non-flat surfaces, such as irregular cavities or tubes, the non-flat surface is turned on a lathe to assure uniform plasma coating.

Suitable porous metallic materials must have coefficients of thermal expansion not too different from that of the ceramic at operating temperatures, preferably within about 10 percent of the ceramic's coefficient of thermal expansion. Useful porous metallic materials comprise, typically, an alloy of at least two metallic elements which exhibits mechanical stability at operating temperature.

In a cross-sectional view perpendicular to the section of FIGURE 1, the gas-tight ceramic can have any closed geometric form, which is, preferably, selected from circular, square or rectangular, and is, more preferably, circular. Preferred hollow tube modules for membrane reactors of this invention comprise dense ceramic membrane and porous metallic tubes which form concentric cylinders.

While we have described a present preferred embodiment of the invention, it is to be distinctly understood that the invention is not limited thereto, but may be otherwise embodied and practiced within the scope of the following claims.

28
143
140

Examples of the Invention

5 The following Examples will serve to illustrate certain specific embodiments of the herein disclosed invention. These Examples should not, however, be construed as limiting the scope of the novel invention as there are many variations which may be made thereon without departing from the spirit of the disclosed invention, as those of skill in the art will recognize.

Example 1

10 This example demonstrates preparation of a hollow tube module using apparatus depicted in FIGURE 1 porous tubes of 316 stainless steel alloy having outer diameters (OD) of 1/4" and 1/2" and 5 μ m pore size.

15 The annular cavity between the coaxially disposed tubes (about 3" long) was loaded with particulate precursors of a desired ceramic comprising a fine agglomerate having stoichiometry $\text{Sr Fe Co}_{0.5} \text{O}_8$, but not yet formed into a single crystalline phase. This agglomerate was purchased to specification from Praxair Specialty Ceramics of Seattle, Washington. The entire apparatus was placed in a closed alumina
20 tube (1" OD) which was then evacuated by means of a vacuum pump. The alumina tube containing the apparatus was inserted into a furnace which was heated at a rate of 5° C per minute to 1000° C, held at 1000° C for 2 days and cooled a rate of 5° C per minute under vacuum. A diamond saw was used to cross section
25 the resulting composite material into thin discs for analysis.

FIGURE 2 is a perspective view of a disc sectioned from apparatus. A first interfacial zone was formed between the inner porous tube 15 and ceramic 28 having, across the interfacial zone, a gradient of composition. Likewise, a second interfacial
30 zone was formed between the ceramic 28 and the outer porous tube 16.

Chemistry across these interfacial zones was studied by electron microscopy. One of the discs was embedded in

30
144
141

methacrylate resin. A polished cross section was prepared using standard metallographic techniques and the polished cross section was coated with carbon by vacuum evaporation. A scanning electron microscope (SEM) was operated in the backscattered electron imaging mode (BSEI), which shows, primarily, compositional contrast (higher atomic number compositions are brighter). Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDXS) analysis was done in the SEM with the electron probe scanning a field, identified "F", a partial field, identified "PF", or a stationary probe on a spot, identified "S". SEM/EDXS analysis can detect all elements boron and heavier. The evaporated carbon coating makes a minor contribution to the C signals in the spectra. Elemental distributions across the stainless steel/ceramic interface were determined by obtaining linescan profiles for O, Sr, Cr, Fe, Co, and Ni.

FIGURE 4 is a digital image, from a scanning electron microscope, showing position for linescan analysis across regions of mixed metal oxide, porous metallic support, and interfacial zone therebetween. Ceramic is on the left side and porous steel is on the right.

The interfacial zone, which is about 10 μm thick, appears to be two layers -- the BSEI-brighter layer (ceramic side) appears to have a uniform, dense composition, and the BSEI-darker layer (steel side) appears porous and more complex. The linescan covered about 125 μm (see FIGURE 5 which is a graphical presentation of linescan analysis data at the position shown in FIGURE 4). The digital BSEI image has a horizontal line which shows the location of the linescan (100 analysis points from one end point to the other), and the cross-hair marker on each linescan corresponds to the position of the vertical line on each corresponding elemental linescan profile. As shown, the cross hair is at the boundary between the interfacial zone and the stainless steel.

The line scan extends from a region of ceramic on the left through an interfacial zone (about 5 μm), and steel with two

31
145
192

0306945-050799

pores on the right (about 5 μm and about 15 μm from the cross-hair marker). The 5 μm distance is close enough to the ceramic that the surface of the pore is coated with a Sr-Cr-O species, while the more distant pore (15 μm) exhibits a Sr-O species. The regions of steel have characteristics of the alloy with the Ni concentration increasing at the interface. Ni concentration drops because of the Sr-Cr oxide crust on the surface in the pores. The interfacial zone is predominately a Cr-Fe-O system with Cr higher at the right side of the interfacial zone. An inverse relationship between the Cr and Fe appears in the region.

Some observations which can be made from these linescan data are as follows: (1) the ceramic appears to have a fairly uniform Sr-Fe-Co-O composition, except that the Co level appears to vary significantly; (2) the steel has a uniform Fe-Cr-Ni-Mo composition, except that the Mo and Ni levels rise over the last couple micrometers up to the interfacial zone boundary; (3) the ceramic side of the interfacial zone is rich in O, Fe, and Co, whereas the stainless steel side of the interfacial zone is rich in O and Cr and some Mo; (4) there appears to be very little Sr in the interfacial zone, but some is observed in pores within the stainless steel layer; (5) although part of the carbon signal is from the evaporated carbon coating, there appears to be slightly more carbon in the ceramic than in the stainless steel, and even more carbon in the interfacial zone.

Example 2

This example demonstrates preparation of a hollow tube module with a dense ceramic membrane made from a crystalline mixed metal oxide by thermal spraying of particulate oxide against the outer surface of a porous tubular support.

A porous tubular support with outer diameters (OD) of 1/2 inch was fabricated from a steel alloy (Incolloy 800 HT or Haynes 230). Solid (i.e., non-porous) tubes of the same steel alloy were attached to each end of a 3 inch length of the porous support to form a support for the module. Particulate precursor of the desired ceramic membrane was a fine agglomerate having

52
146
143

stoichiometry $\text{Sr Fe Co}_{0.5} \text{O}_8$, which had been sieved to achieve a powder mean diameter of 7.7 microns, with a median diameter of 7.3 microns. This agglomerate was prepared to this specification by Praxair Specialty Ceramics of Seattle, Washington.

A dense ceramic membrane having a nominal thickness of about 300 μm (0.3 mm) was applied to the outer surface of the support using small particle plasma spraying, also referred to as thermal spraying, by the Advanced Coating Technology Group of Northwestern University in Evanston, Illinois. Other providers of suitable thermal spraying technology may be used. Typically, this continuous procedure consists of melting particulate material in a heating zone, propelling, by means of a carrier gas, the melted material onto steel support where rapid cooling of the spray forms the supported membrane.

The porous tube module was positioned approximately 5 cm from the spray gun and rotated during the spray process. While the porous tube was not heated prior to being sprayed, such pre-heating also produces suitable results. The carrier gas was a nitrogen/hydrogen gas mixture. Spraying covered the entire porous surface and also approximately 1 cm of each solid tubes contiguous to the porous surface. After spraying, the module was annealed in a flowing nitrogen atmosphere at approximately 1000° C. Using inert gas, the module was tested up to differential pressures of about 100 psi without failure.

Example 3

This example includes demonstrations of methane conversion to syngas using a hollow tube module. A module, prepared as in Example 2, was positioned within a shell adapted for flow of air over the membrane during the conversion process.

About 3 mL of hydrotalcite based catalyst containing 1 percent rhodium and 4 percent cobalt was charged to the module. A stream of methane was fed into the module. Flow rates of the methane and air were in the range of 50 to 200

662050" 54690E60

33
147
144

662050-54690E60
mL/min. At reaction temperatures between 900° C and 975° C, oxygen was separated from air by the ceramic membrane, and the separated oxygen reacted with methane to produce syngas. Conversions of methane to the desired products were over and
5 above 40 percent.

Example 4

After demonstration of methane conversion to syngas using the hollow tube module, as described in Example 3, at differential pressures up to about 50 psi, differential pressure
10 was increased under conversion conditions. The composite material failed at differential pressure of about 56 psi. A section, about 1 cm long, was cut from the middle of the tube with a diamond wafer saw, embedded in a fast-setting acrylic resin, polished, and coated with carbon, by vacuum evaporation, for
15 analysis.

An interfacial zone between the thin dense ceramic membrane and the inner porous tube was identified by use of a scanning electron microscopy. Taking the outer Sr-Co-Fe ceramic as reference, the interfacial zone had lower levels of Sr, Cr, and Co, but
20 higher levels of Fe and Ni. The porous support contained spheres of Fe-Ni-Cr alloy ranging in size from about 5 to 60 μ m in diameter, but only the smaller ones had started to fuse with other spheres.

For the purposes of the present invention, "predominantly" is defined as more than about fifty per cent. "Substantially" is
25 defined as occurring with sufficient frequency or being present in such proportions as to measurably affect macroscopic properties of an associated compound or system. Where the frequency or proportion for such impact is not clear, substantially is to be regarded as about twenty per cent or more.
30 The term "essentially" is defined as absolutely except that small variations which have no more than a negligible effect on macroscopic qualities and final outcome are permitted, typically up to about one percent.

Examples have been presented and hypotheses advanced herein in order to better communicate certain facets of the invention. The scope of the invention is determined solely by the scope of the appended claims.

35
149
146

That which is claimed is:

1. A composite material for membrane reactors, which composite material comprises:

- 5 (a-1) a dense ceramic membrane comprising a crystalline mixed metal oxide which exhibits, at operating temperatures, electron conductivity, oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other components by means of the conductivities;
- 10 (b-1) a porous support comprising an alloy of at least two metallic elements which support exhibits mechanical stability at operating temperature; and
- 15 (c-1) an interfacial zone of at least about 5 μm exhibiting chemical interaction between the dense ceramic membrane and the porous support.

2. The composite material according to claim 1 wherein the dense ceramic membrane is made from the crystalline mixed metal oxide in a particulate form by compressing particulate oxide against the inner and outer porous tubes at temperatures
20 near the melting point temperature of the desired ceramic, whereby the gradients of composition defining the first and second interfacial zones are obtained.

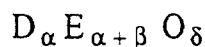
3. The composite material according to claim 1 wherein the dense ceramic membrane is made from mixed metal oxide in
25 a particulate form by spraying particulate oxide at elevated temperatures against the porous support, whereby the chemical interaction defining the interfacial zone is obtained.

4. The composite material according to claim 1 wherein the crystalline mixed metal oxide composition is selected from a
30 class of materials which have an X-ray identifiable crystalline structure based upon the structure of the mineral perovskite, CaTiO_3 .

5. The composite material according to claim 1 wherein the crystalline mixed metal oxide composition is represented by

36
150

147

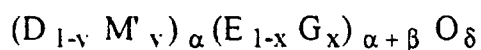


where D comprises at least one metal selected from the group consisting of magnesium, calcium, strontium, and barium, E comprises at least one element selected from the group consisting of vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and nickel, α is a number in a range from about 1 to about 4, β is a number in a range from about 0.1 to about 20, such that

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

and δ is a number which renders the compound charge neutral, wherein the crystalline mixed metal oxide composition has a crystalline structure comprising layers having a perovskite structure held apart by bridging layers having a different structure identifiable by means of powder X-ray diffraction pattern analysis, the composition such that a dense ceramic membrane comprising the composition exhibits electron conductivity and oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other volatile components by means of the conductivities.

6. The composite material according to claim 1 wherein the crystalline mixed metal oxide composition is represented by



where D is a metal selected from the group consisting of magnesium, calcium, strontium, and barium, M' is a metal selected from the group consisting of magnesium, calcium, strontium, barium, copper, zinc, silver, cadmium, gold, and mercury, E is an element selected from the group consisting of vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and nickel, G is an element selected from the group consisting of vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, niobium, molybdenum, technetium, ruthenium, rhodium, palladium,

09306945.050799

37
151
108

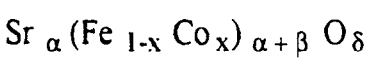
indium, tin, antimony, rhenium, lead, and bismuth, with the proviso that D,E,G and M' are different elements, y is a number in a range from about 0.1 to about 0.5, x is a number in a range from about 0.1 to about 0.8, α is a number in a range from about 1 to about 4, β is a number in a range from 0.1 to about 20, such that

$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

and δ is a number which renders the compound charge neutral, wherein the crystalline mixed metal oxide composition has a crystalline structure comprising layers having a perovskite structure held apart by bridging layers having a different structure identifiable by means of powder X-ray diffraction pattern analysis, the composition such that a dense ceramic membrane comprising the composition exhibits electron conductivity and oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other volatile components by means of the conductivities.

7. The composite material according to claim 6 wherein β is a number in a range from about 0.1 to about 6.

8. The composite material according to claim 1 wherein the crystalline mixed metal oxide composition is represented by



where x is a number in a range from 0.01 to about 1, α is a number in a range from about 1 to about 4, β is a number in a range from about 0.1 to about 20, such that

$$1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

and δ is a number which renders the compound charge neutral, and wherein the crystalline mixed metal oxide composition has a crystalline structure comprising layers having a perovskite structure held apart by bridging layers having a different

38
132
149

structure identifiable by means of powder X-ray diffraction pattern analysis, the composition such that a dense ceramic membrane comprising the composition exhibits electron conductivity and oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other volatile components by means of the conductivities.

9. The composite material according to claim 1 wherein the crystalline mixed metal oxide composition is represented by



where and M is an element selected from the group consisting of yttrium, barium, and lanthanum, X is a number in a range from about 0.01 to about 0.95, Y is a number in a range from about 0.01 to about 0.95, α is a number in a range from about 1 to about 4, β is a number in a range from about 0.1 to about 20, such that

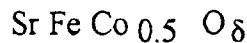
$$1.1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

and δ is a number which renders the compound charge neutral, wherein the crystalline mixed metal oxide composition has a crystalline structure comprising layers having a perovskite structure held apart by bridging layers having a different structure identifiable by means of powder X-ray diffraction pattern analysis, the composition such that a dense ceramic membrane comprising the composition exhibits electron conductivity and oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other volatile components by means of the conductivities.

10. The composite material according to claim 9 wherein X is a number in a range from 0.1 to 0.8, Y is a number in a range upward from 0.1 to about 0.5, and β is a number in a range from about 0.1 to about 6.

11. The composite material according to claim 1 wherein the crystalline mixed metal oxide composition is represented by

29
183
150



where δ is a number which renders the compound charge neutral, and wherein the composition has a powder X-ray diffraction pattern comprising significant lines substantially as described in Table I.

12. A hollow tube module for membrane reactors, which module comprises:

(a-12) a dense ceramic membrane comprising a crystalline mixed metal oxide which exhibits, at operating temperatures, electron conductivity, oxygen ion conductivity, and ability to separate oxygen from a gaseous mixture containing oxygen and one or more other components by means of the conductivities;

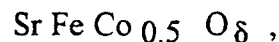
(b-12) a tubular, porous support comprising an alloy of at least two metallic elements which tubular support exhibits mechanical stability at operating temperature;

(c-12) an interfacial zone of at least about 5 μm which exhibits a gradient of composition across the interfacial zone in at least one metallic element.

13. The hollow tube module according to claim 12 wherein the dense ceramic membrane is made from the crystalline mixed metal oxide in a particulate form by spraying particulate oxide at temperatures in a range upward from about 500° C against at least the outer surface of the porous tubular support.

14. The hollow tube module according to claim 13 wherein the alloy is a high temperature steel comprising at least nickel, and chromium.

15. The hollow tube module according to claim 14 wherein the crystalline mixed metal oxide composition is represented by



where δ is a number which renders the compound charge neutral, and wherein the composition has a powder X-ray diffraction

09306945.050799

100
151

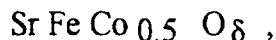
pattern comprising significant lines substantially as described in Table I.

16. A process to convert organic compounds into value-added products, which process comprises:

- 5 (a-16) providing a membrane reactor comprising inlet and outlet manifolds which are in flow communication with one another through a plurality of hollow tube modules according to claim 13;
- 10 (b-16) contacting the dense ceramic membrane of the hollow tube modules with a dioxygen-containing gaseous mixture;
- (c-16) flowing a gaseous stream comprising one or more organic compounds through a plurality of the hollow tube modules;
- 15 (d-16) permitting oxygen to be transported through the dense ceramic membrane into the hollow tube modules by means of its electron conductivity and oxygen ion conductivity, thereby separating oxygen from the oxygen-containing gaseous mixture; and
- 20 (e-16) reacting at least one of the organic compounds with the oxygen transported through the membrane to form oxidation products at temperatures in a range from about 500° C to about 1150° C.

25 17. The process according to claim 16 wherein the gaseous stream flowing through the hollow tube modules is maintained at pressures in a range upward from total pressure of the dioxygen-containing gaseous mixture in a zone surrounding the hollow tube modules.

30 18. The process according to claim 16 wherein the dense ceramic membrane permeable to oxygen comprises the crystalline mixed metal oxide composition represented by



where δ is a number which renders the compound charge neutral, and wherein the composition has a powder X-ray diffraction

151
155
152

pattern comprising significant lines substantially as described in Table I.

19. The process according to claim 18 wherein a differential pressure across the dense ceramic membrane of the hollow tube modules is maintained at pressures in a range downward from about 100 psi.

20. The process according to claim 18 wherein the dense ceramic membrane is made from the crystalline mixed metal oxide in a particulate form by spraying particulate oxide at temperatures in a range upward from about 500° C against, at least, the outer surface of the porous tubular support.

0000645, 050749
662050, 54690660

412
156
153

COMPOSITE MATERIALS FOR MEMBRANE REACTORS

ABSTRACT

5 Composite materials of the invention, which include a gas-
tight ceramic, a porous metallic support, and an interfacial zone
therebetween eliminate the need for mechanical seals between
two such dissimilar materials. Oxygen ion-conducting dense
ceramic membranes are formed on a porous metallic alloy to
provide an interfacial zone identifiable by a gradient of
10 composition in at least one metallic element across the interfacial
zone between the dense ceramic membrane and the porous
support. Processes using composite materials in accordance with
the invention are, for example, used for production of synthesis
gas comprising carbon monoxide and molecular hydrogen,
15 whereby the synthesis gas is, advantageously, free of deleterious
and/or inert gaseous diluents such as nitrogen.

09306945.050799
652050*54690E60

13
157
154

FIG. 1

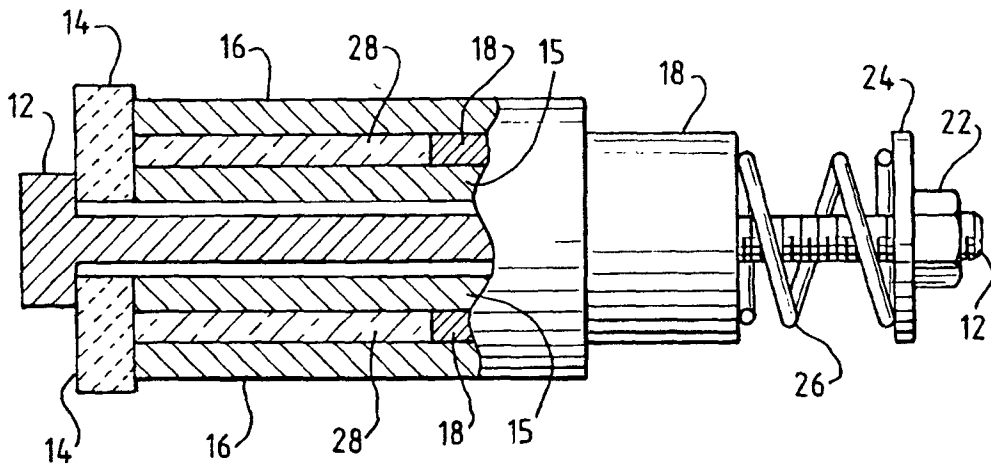


FIG. 2

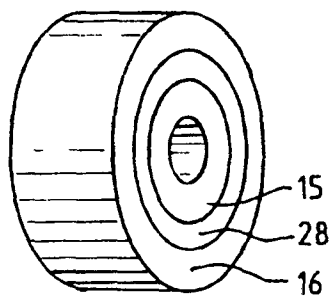
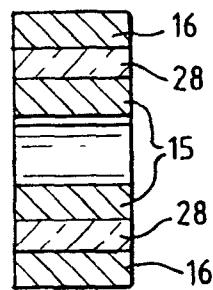


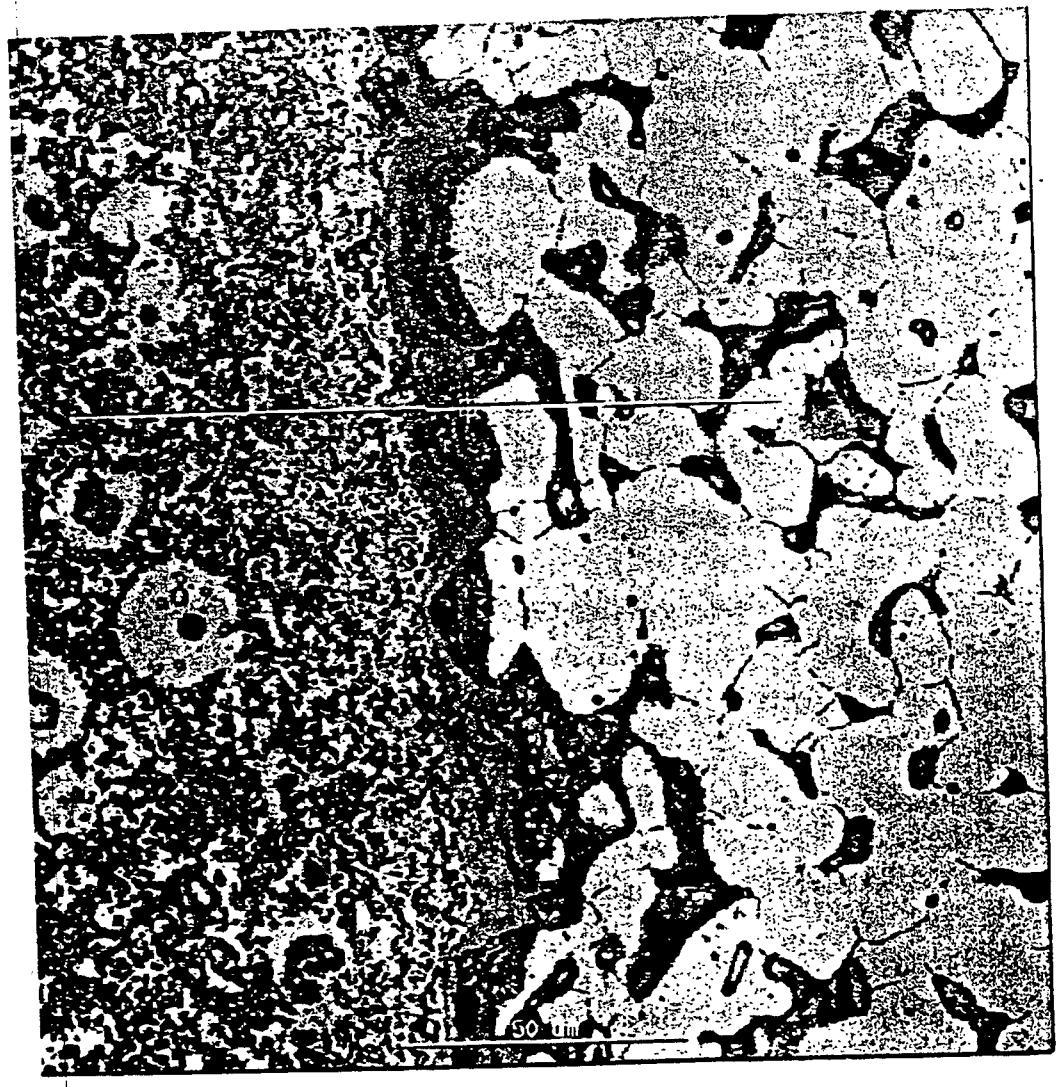
FIG. 3



84
158
155

2/3

FIG. 4



552050" 54690E60

156 45
158

3/3

FIG. 5A

O_K (69.551) = 11714.000

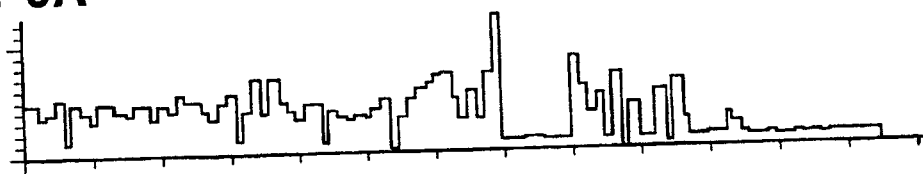


FIG. 5B

Sr_L (69.551) = 347.000

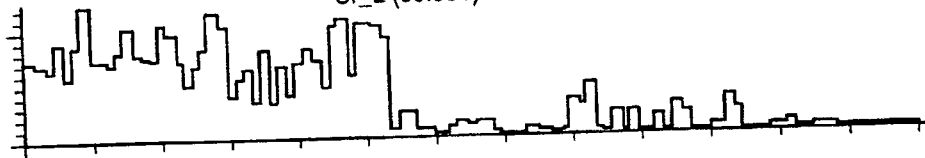


FIG. 5C

Cr_K (69.551) = 10608.000

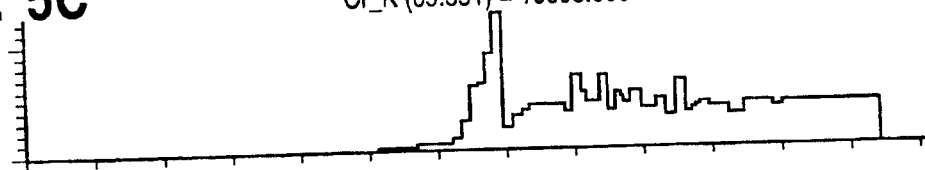


FIG. 5D

Fe_K (69.551) = 373.000

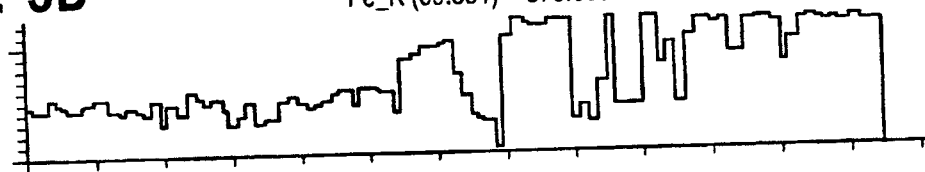


FIG. 5E

C_K (69.551) = 25.000

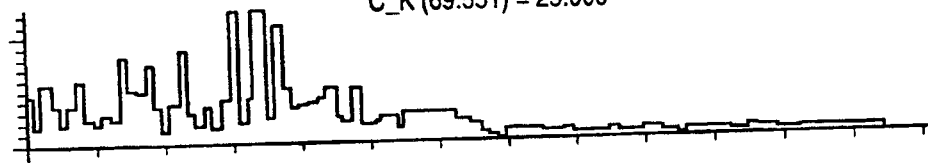
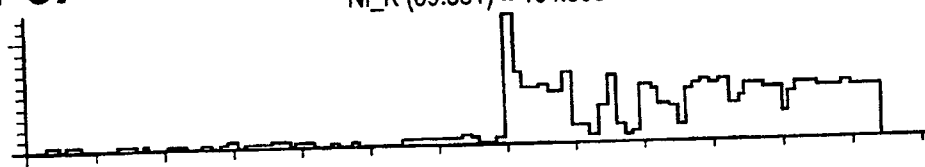


FIG. 5F

Ni_K (69.551) = 104.000



387
161
157

TRADUCCIÓN OFICIAL No.2000/100 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Hilda Aguilera de Piedrahita traductora e intérprete oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizada por el Ministerio de Justicia y del Derecho, por resolución número 323 de 1980.

(Se traduce una Certificación de Prioridad de la Oficina de Patentes y el respectivo formulario de solicitud)

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A TODOS A QUIENES ESTOS PRESENTES LLEGAREN:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS

Abril 26, 2000

POR EL PRESENTE CERTIFICO QUE ADJUNTA SE ENCUENTRA UNA COPIA FIEL DE LOS ARCHIVOS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA DE AQUELLOS PAPELES DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA ABAJO Y QUE CUMPLIERON CON LOS REQUISITOS PARA QUE SE LES OTORGARA UNA FECHA DE SOLICITUD BAJO EL CÓDIGO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA TÍTULO 35 SECCIÓN 111.

NÚMERO DE SOLICITUD: **09/306,945**

FECHA DE SOLICITUD: **7 de Mayo de 1999**

158
162

Por autoridad del

COMISARIO DE PATENTES Y MARCAS

(Firmado.)

W MONTGOMERY

Funcionario que Certifica

(SELLO DE OBLEA DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS
ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)

EN LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS

Solicitud de Patente de Utilidad Presentada Bajo 37 C.F.R. § 1.53(b)

☐ Duplicado (para transmisión de derechos)

Comisario Asistente de Patentes

Casilla Solicitud de Patentes

Washington D. C. 20231

Expediente No. 34,039.01

Inventores Mencionados: Kleefisch, Udovich, Masin, Kobylinski

Etiqueta de Correo Expreso No. **EL138508339US**

Total de Páginas: 43

(Nota al Margen: Código de Barras, jc588 U.S. PTO 05/07/99, jc530 U.S. PTO

09/306945 05/07/99)

(Sello a tinta al margen 09306945.050799)

Señor: La presente es una solicitud de presentación una Solicitud de Patente de

PRODUCCION OFICIAL NO. 2000-1000
BIDA, AGUIRRE

159 119
163

Utilidad, bajo 37 C.F.R. § 1.53(b), titulada **MATERIALES COMPUESTOS PARA REACTORES DE MEMBRANA**

1. ☒ Especificación, incluye reivindicaciones, (38 páginas en total) adjuntas.
2. ☒ Dibujos (3 ____ hoja(s) en total), adjuntas.
3. ☐ Declaración (____ hoja(s) en total), adjuntas.
4. ☐ Se adjunta Poder
5. ☒ Esta es una Continuación-en-Parte (CIP por su sigla en Inglés) de una Solicitud anterior No. 08/ 958,574 presentada el 28 de Octubre, 1997.
6. ☐ Se adjunta una Declaración de Divulgación de Información (IDS por su sigla en Inglés): a. ☐ PTO-1449 b. ☐ Copias IDS
7. ☒ Tarjeta Postal de Recibo para Devolución (MPEP 503) adjunta.

A continuación se calcula el derecho de presentación:

Reivindicaciones Presentadas				
(1) Para	(2) No. presentadas	(3) No. Extra	(4) TarifaB.	(5) Cálculo
Total Reivindicaciones	20-20 =	0	\$18	\$
Reivindicaciones Independientes	3-3 =	0	\$78	\$
			Derechos Básicos	760.00
Derechos Totales de Presentación>				\$760.00

8. ☒ Por el presente se autoriza al comisario para cargar cualesquiera

PATENTE ORIGINAL No. 2000/100
 NÚMERO DE REGISTRO
 RES. NO. 243

160 80
X64

derechos bajo C.F.R. 1.16 y 1.17 que pudieran requerirse, o acreditar cualquier sobrepago a la Cuenta No. 01-0528. Se adjunta copia por duplicado de esta hoja.

9. ☒ Se adjunta cheque por la suma de \$760.00.
10. ☐ Otros: _____
11. ☒ Firma del apoderado o agente: (Firmado) Thomas A. Yassen

Thomas A. Yassen

Registro No. 35,005

(Nombre)

Mayo 7, 1999

(Fecha)

(312) 856-6062

Dirección para correspondencia:

BP Amoco Corporation

Docket Clerk, Law Department., M.C. 1907A

200 East Randolph Drive

P.O. Box 87703

Chicago, Illinois 60680-0703

Utilapp.doc (11129B)

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Santafé de Bogotá, Junio 4 del 2000.

[Firma]
TRADUCCION
2000/100
RES. NO. 003 DEL 2000 DE NOTICIA



161 87
165

William Batista de Sousa, que suscribe, Intérprete Público de la República Bolivariana de Venezuela en el idioma inglés, según Título publicado en la Gaceta Oficial No. 32118, de fecha 25 de noviembre de 1980, el cual fue registrado en la Oficina Principal de Registro Público del Distrito Federal, bajo el No. 378, al folio 187, Tomo 1º, e inscrito en el Juzgado Primero de Primera Instancia en lo Civil de esta ciudad, el día 12 de noviembre de 1980, **CERTIFICO:** Que el documento anexo que me ha sido presentado para su traducción, vertido fielmente al idioma castellano, dice textualmente así:

ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA

A TODOS CUANTOS ESTAS PRESENTES VIEREN:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

DE NORTEAMERICA

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

26 de abril de 2000.

Por este medio se hace constar que lo anexo es copia fiel y exacta de los registros llevados por la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de Norteamérica, relativos a los documentos de solicitud de patente abajo identificada, que cumplieron con los requerimientos para otorgárseles una fecha de presentación bajo la Norma 35 USC 111.

Solicitud Número: 09/306.945

Fecha de presentación: 07 de mayo de 1999.

182 522
REPUBLICA DE VENEZUELA
WILLIAM BATISTA KRITIK
186
OFICINA PÚBLICA DE PATENTES Y MARCAS

Por autorización del COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS
(fdo.) Ilegible, W. MONTGOMERY, Funcionario de Certifi-
caciones

(Nota del Traductor: Hay sello al relieve correspondien-
te a dicha Oficina de Patentes y Marcas)

Es traducción fiel del original anexo, que hago a
solicitud de parte interesada, en fe de lo cual firmo y
sello la presente, en Caracas, a los 08 días del mes de
mayo de 2000.


William Batista Sousa
Oficina Pública

163 53
167

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto de reactores de membrana, cuyo material compuesto comprende:

(a-1) una membrana de cerámica densa incluyendo un óxido de metal mezclado cristalino, el cual a temperatura de operación muestra conductividad electrónica, conductividad al ión oxígeno y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios más componentes por medio de las conductividades;

(b-1) un soporte poroso que comprende la aleación de por lo menos dos elementos metálicos, cuyo soporte muestra estabilidad mecánica a temperatura de operación; y

(c-1) una zona interfacial de por lo menos 5 μm , que muestra interacción química entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso.

2. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la membrana de cerámica densa está hecha a partir de óxido metálico mezclado cristalino en forma particulada al comprimir el óxido particulado contra los tubos porosos interno y externo, a temperaturas cercanas a la temperatura del punto de fusión de la cerámica deseada, por lo cual se alcanzan los gradientes de composición que definen la primera y segunda zona interfacial.

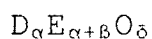
3. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la membrana de cerámica densa

16A 54
168

está hecha a partir de un óxido metálico mezclado en forma particulada al rociar el óxido particulado a temperaturas elevadas frente al soporte poroso, por lo cual se alcanza la interacción química que define a la zona interfacial.

4. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino es seleccionada a partir de una clase de materiales que tienen una estructura cristalina identificable por rayos X, en base a la estructura de perovskita mineral, CaTiO_3 .

5. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



donde D comprende por lo menos un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio y bario, E comprende por lo menos un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel, α es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4, β es un número con el rango aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20, tal que

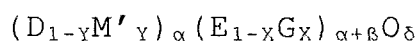
$$1,1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y δ es un número que rinde la carga neutra del compuesto, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino tiene una estructura cristalina compuesta de capas con estructura de perovskita

165 95
168

mantenida separada por capas puente, con una estructura diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción por rayos X, del polvo, composición donde la membrana de cerámica densa que comprende la composición muestra conductividad electrónica y conductividad de ión oxígeno, y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios otros componentes volátiles por medio de las conductividades.

6. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



donde D es un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio y bario; M' es un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio, bario, cobre, cinc, plata, cadmio, oro y mercurio; E es un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel; G es un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, indio, estaño, antimonio, renio, plomo y bismuto, con la condición que D, E, G y M' sean elementos diferentes; y es un número con el rango aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5; x es un número con el rango aproximadamente 0,1 a

166 56
170

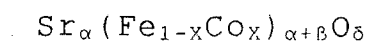
aproximadamente 0,8; α es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4; β es un número con el rango de 0,1 a aproximadamente 20, tal que

$$1,1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y δ es un número que rinde la carga neutra del compuesto, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino tiene una estructura cristalina compuesta de capas con estructura de perovskita mantenida separada por capas puente, con una estructura diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción por rayos X, del polvo, composición donde la membrana de cerámica densa que comprende la composición muestra conductividad electrónica y conductividad de ión oxígeno, y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios otros componentes volátiles por medio de las conductividades.

7. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 6, donde β es un número con el rango aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6.

8. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



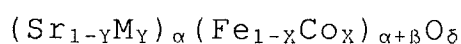
donde x es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1; α es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4; β es un número con el rango de 0,1 a aproximadamente 20, tal que

167 57
124

$$1,1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

y δ es un número que rinde la carga neutra del compuesto, y donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino tiene una estructura cristalina compuesta de capas con estructura de perovskita mantenida separada por capas puente, con una estructura diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción por rayos X, en polvo, siendo la composición de tales membranas de cerámica densa que incluyen una composición que muestra la conductividad electrónica y conductividad de ión oxígeno, y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios otros componentes volátiles por medio de las conductividades.

9. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



donde M es un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de itrio, bario y lantano; x es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,95; y es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,95; α es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4; β es un número con el rango de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20, tal que

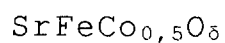
$$1,1 < (\alpha + \beta) / \alpha \leq 6,$$

168 58
172

y δ es un número que rinde la carga neutra del compuesto, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino tiene una estructura cristalina compuesta de capas con estructura de perovskita mantenida separada por capas puente, con una estructura diferente identificable por medio de análisis del patrón de difracción por rayos X, del polvo, composición donde la membrana de cerámica densa que comprende la composición muestra conductividad electrónica y conductividad de ión oxígeno, y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios otros componentes volátiles por medio de las conductividades.

10. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 9, donde x es un número con el rango aproximadamente 0,1 a 0,8; y es un número con el rango ascendente de 0,1 a aproximadamente 0,5; y β es un número con el rango de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6.

11. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



donde δ es un número que rinde la carga neutra del compuesto, y donde la composición tiene un patrón de difracción por rayos X del polvo, comprendiendo líneas

169 59
173

significativas substancialmente como descrito en la Tabla I.

12. Módulo de tubo hueco de reactores de membrana, cuyo módulo comprende:

(a-12) una membrana de cerámica densa incluyendo un óxido de metal mezclado cristalino, el cual a temperatura de operación muestra conductividad electrónica, conductividad al ión oxígeno y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno o varios más componentes por medio de las conductividades;

(b-12) un soporte poroso que comprende la aleación de por lo menos dos elementos metálicos, cuyo soporte tubular muestra estabilidad mecánica a temperatura de operación; y

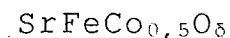
(c-12) una zona interfacial de por lo menos 5 μm , que muestra un gradiente de composición a través de la zona interfacial en por lo menos un elemento metálico.

13. Módulo de tubo hueco de conformidad con la reivindicación 12, donde la membrana de cerámica densa está hecha a partir de óxido metálico mezclado cristalino en forma particulada al rociar el óxido particulado a temperaturas en el rango ascendente de aproximadamente 500°C frente por lo menos a la superficie externa del soporte tubular poroso.

170 60
124

14. Módulo de tubo hueco de conformidad con la reivindicación 12, donde la aleación es acero a alta temperatura que comprende por lo menos níquel y cromo.

15. Módulo de tubo hueco de conformidad con la reivindicación 14, donde la composición de óxido metálico mezclado cristalino está representada por



donde δ es un número que rinde la carga neutra del compuesto, y donde la composición tiene un patrón de difracción por rayos X del polvo, comprendiendo líneas significativas substancialmente como descrito en la Tabla I.

16. Proceso para convertir compuestos orgánicos en productos con valor agregado, cuyo proceso comprende:

(a-16) proporcionar un reactor de membrana que comprende múltiples de entrada y salida, los cuales están en comunicación de flujo entre si, a través de una diversidad de módulos de tubo hueco, de conformidad con la reivindicación 13;

(b-16) poner en contacto la membrana de cerámica densa de los módulos de tubo hueco con la mezcla gaseosa que contiene dioxígeno;

(c-16) hacer fluir la corriente gaseosa comprendiendo uno o más compuestos orgánicos a través de una diversidad de módulos de tubo hueco;

(d-16) permitir que el oxígeno sea transportado a través de la membrana de cerámica densa dentro de los módulos de tubo hueco, por medio de su

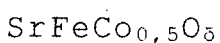
171 64
135

conductividad electrónica y conductividad del ión oxígeno, por consiguiente separar el oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno; y

(e-16) poner a reaccionar por lo menos uno de los compuestos orgánicos con el oxígeno transportado a través de la membrana para formar productos de oxidación a temperaturas en el rango de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1150°C.

17. Proceso de conformidad con la reivindicación 16, donde la corriente gaseosa que fluye a través del módulo de tubo hueco, se mantiene a presiones en un rango ascendente de la presión total de la mezcla gaseosa que contiene dioxígeno en la zona circundante a los módulos de tubo hueco.

18. Proceso de conformidad con la reivindicación 16, donde la membrana de cerámica densa permeable al oxígeno comprende la composición de óxido metálico mezclado cristalino representada por



donde δ es un número que rinde la carga neutra del compuesto, y donde la composición tiene un patrón de difracción por rayos X del polvo, comprendiendo líneas significativas substancialmente como descrito en la Tabla I.

19. Proceso de conformidad con la reivindicación 18, donde la presión diferencial a través de la membrana de cerámica densa de los módulos de tubo hueco es

172 62
176

mantenida a presiones en un rango descendente de aproximadamente 100 psi

20. Proceso de conformidad con la reivindicación 18, donde la membrana de cerámica densa es hecha a partir de óxido metálico mezclado cristalino, en una forma particulada al rociar el óxido particulado a temperaturas en el rango ascendente de aproximadamente 500°C por lo menos frente a la superficie externa del soporte tubular poroso.

Radicación no 00-32439

Concepto Técnico no 1353 Clasificación Internacional de Patentes: B 01 D 71/02

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI ☒ NO ☐ Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- SI ☒ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- SI ☒ NO ☐ Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- SI ☐ NO ☒ NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
- SI ☐ NO ☒ NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
- SI ☐ NO ☒ La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J).
- SI ☒ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- SI ☒ NO ☐ **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS:

Se aceptan nuevos capítulos descriptivo y reivindicatorio (folios 69-115) modificados de acuerdo con las observaciones hechas en el primer examen de forma. Se acepta nuevo extracto para publicación. Se acepta la prioridad.

EXAMINADOR TÉCNICO

202043

Bogotá D. C., 2002-07-10

124

Folio 1 ^A 416
2002-11-28

2020
Bogotá D.C.

Doctora
DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
Apoderada

REFERENCIA:	Radicación No.	00-32439
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	1353
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cumplase

Dado en Bogotá D.C., a los

[Signature] 3 JUL. 2002

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, 05-08-2003 El extracto de esta solicitud fue publicado en el número 522 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 28-11-2002. El término hábil señalado por la ley expiró el 23-02-2003 y SI ☐ NO ☒ se presentaron oposiciones por parte de terceros.