



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda



**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

2000-32439

21. **EXPEDIENTE No.**

54. **TITULO**

Materiales Compuestos para reactores de
Membrana

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL**

BOLD 71/02

71. **SOLICITANTE**

B.P. Amoco Corporation

DOMICILIO

Chicago, Illinois, Estados Unidos

74. **APODERADO**

Lilia María Rodríguez D'Aleman

22. **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.**

Mayo 5, 2000

202038

01/42

12

REPUBLICA DE COLOMBIA

SIC

SUPERINTENDENCIA

DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD



00 32439

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00032439 00000000

Folios: 58

TI Fecha (AMD): 2000-05-05 16:40:22

VC Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombre y Apellidos o Razón Social

BP AMOCO CORPORATION

EP 1098842

WO 0062139 (16-11-2000)

IN (12-10-2005)

Nº de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Departamento o Estado

ILLINOIS

Ciudad

CHICAGO

Dirección

MAIL CODE 1907A, 200 E. RANDOLPH DRIVE CHICAGO,
ILLINOIS 60601

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

Dirección

Carrera 11 numero 93-43 oficina 404, Santafe de Bogotá, S.A.

DATOS DEL INVENTOR Son (4) Inventores

Nacionalidad

(72) Nombre del Inventor (es)

1) MARK S. KLEEFISCH - ESTADOUNIDINENSE

2) JOSEPH G. MASIN - ESTADOUNIDINENSE

3) CARL A. UDOVICH - ESTADOUNIDINENSE

4) THADDEUS P. KOBYLINSKI - ESTADOUNIDINENSE

Dirección y Domicilio

1) 2560 QUAIL RUN DRIVE PLAINFIELD, ILLINOIS 60544, USA

2) 1863 ALLEN LANE ST. CHARLES, ILLINOIS 60174, USA

3) 3526 BANKVIEW LANE JOLIET, ILLINOIS 60431, USA

4) 2158 PROSPECT ROAD PROSPECT, PENNSYLVANIA 16052,
USA

Identificación

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(34) Título de la Invención MATERIALES COMPUESTOS PARA REACTORES DE MEMBRANA

PRIORIDAD REIVINDICADA

Sí ☒

No ☐

(33) ESTADOS UNIDOS

(32) MAYO 7, 1999

(31) Nº Solicitud 09/306,945

Fuente Normativa: Convenio de París Art.4º

CLASIFICACION INTERNACIONAL

B01D 71/02

OLPA

SRR



2

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00032439 00000000

Folios: 58

Fecha (AMD): 2000-05-05 16:40:22

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 28,210
FECHA : MAYO 5 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
ERKE MODEY Y CO.	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	999368	1,216,000.00

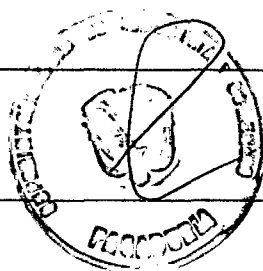
***** CONCEPTO *****

RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
	TOTAL :	\$ 608,000.00

SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

FOLIO :

CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Los materiales compuestos de la invención, los cuales incluyen una cerámica a prueba de gas, un soporte metálico poroso y una zona interfacial en el espacio entre ello, eliminándose la necesidad de sellos metálicos entre dos de tales materiales diferentes. Se forman membranas de cerámica densa conductora del ión oxígeno sobre la aleación metálica porosa permitiendo una zona interfacial identificable por un gradiente de la composición, en por lo menos un elemento metálico a través de la zona interfacial entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso. Los procedimientos que usan materiales compuestos de conformidad con la invención, por ejemplo, son usados para la producción de gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno molecular, por lo cual la síntesis de gas es ventajosamente libre de diluyentes gaseosos deletéreos y/o inertes tales como nitrógeno.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

- | | |
|--|-------------------------------------|
| Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea PersonaJurídica | ☒ |
| Poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la S.I.C. 17471 | ☒ |
| Recibo de la tasa respectiva | ☒ |
| Si se reivindica prioridad, el certificado respectivo (copia legalizada) | ☐ |
| Traducción oficial | ☐ |
| Capítulo descriptivo | ☒ |
| Dibujos, planos necesarios | ☒ |
| Capítulo reivindicatorio | ☒ |
| Tarjeta archivo propietario según formato | ☒ |
| Tarjeta archivo temático según formato | ☒ |
| Extracto para resumen o para publicación según formato | ☒ |
| Arte final 12 x 12 cms | ☒ |

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

2 4

MATERIALES COMPUESTOS PARA REACTORES DE MEMBRANA

REFERENCIA CRUZADA A LA SOLICITUD RELACIONADA

La presente solicitud es una continuación en parte de la Solicitud de los EEUU Número 08/958.574, inscrita el 28 de octubre de 1997, actualmente Patente de los EEUU Número 5.935.533, cuya solicitud queda específicamente incorporada en este documento en su totalidad por referencia.

Campo de la Invención

La presente invención se relaciona a materiales compuestos para reactores de membrana, los cuales incluyen la cerámica a prueba de gas, el soporte metálico poroso y la zona interfacial en el espacio entre ello. Más particularmente, esta invención se relaciona a materiales compuestos que usan membranas de cerámica densa conductora del ión oxígeno, formadas sobre un soporte poroso, comprendiendo una aleación metálica que permite una zona interfacial de interacción química entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso. Típicamente, las interacciones químicas son identificables por medio de un gradiente de la composición en por lo menos un elemento metálico a través de la zona interfacial entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso. Preferiblemente las interacciones químicas igualan a los coeficientes de expansión térmica y demás propiedades físicas entre los dos materiales diferentes.

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

Antecedentes de la Invención

La conversión de alcanos de bajo peso molecular, tales como metano, a químicos o combustibles sintéticos ha recibido una creciente atención a medida que los alcanos de bajo peso molecular son por lo general disponibles a partir de fuentes seguras y confiables. Por ejemplo, los pozos de gas natural y los pozos petroleros corrientemente producen grandes cantidades de metano. En adición, los alcanos de bajo peso molecular están por lo general presentes en depósitos de carbón mineral y pueden ser formados durante las operaciones mineras, en los procesamientos petrolíferos y en la gasificación o liquefacción de carbón mineral, arenas de alquitrán, pizarras de aceite y biomasa.

Muchas de estas fuentes de alcano son localizadas en áreas relativamente remotas, lejanas a los usuarios potenciales. El acceso es el principal obstáculo para un uso amplio y efectivo del gas natural, metano y etano situados remotamente. Con frecuencia son prohibitivos los costos asociados a la licuefacción del gas natural por compresión, o alternativamente la construcción y mantenimiento de gasoductos para transportar el gas natural a los usuarios. Por consecuencia, se desean métodos para convertir alcanos de bajo peso molecular en combustibles líquidos y materia prima química fácilmente transportable, habiéndose reportado una diversidad de tales métodos.

Los métodos reportados pueden ser convenientemente categorizados como rutas de oxidación directa y/o como rutas syngas indirectas. Las rutas oxidativas directas convierten a los alcanos inferiores en productos tales como metanol, gasolina y alcanos de peso molecular relativamente alto. En contraste, las rutas syngas

indirectas típicamente incluyen la producción de gas de síntesis como producto intermedio.

Como es bien conocido en el arte, gas de síntesis ("syngas") es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno molecular, generalmente teniendo la relación molar dihidrógeno a monóxido de carbono en el rango de la cual puede contener otros gases tales como dióxido de carbono. El gas de síntesis tiene utilidad como materia prima en la conversión de alcoholes, olefinas o hidrocarburos saturados (parafinas) de acuerdo al bien conocido proceso de Fischer-Tropsch, y por otros medios. El gas de síntesis no es una comodidad sino que más bien es típicamente generado en sitio para procesamiento adicional. En pocos sitios es generado el gas de síntesis por el suplidor y vendido "más allá de la valla" para procesamiento adicional a productos de valor agregado. Un uso potencial del gas de síntesis es como materia prima para la conversión en parafinas de alto peso molecular (p.e., C_{50+}), las cuales proporcionan materia prima ideal para hidrocraqueo en la conversión de combustible a chorro de alta calidad y componentes de mezcla de combustible diesel de valor cetano altamente superior. Otra aplicación potencial del gas de síntesis es para la conversión a metanol a gran escala.

A fin de producir parafinas de alto peso molecular en preferencia a parafinas lineales de bajo peso molecular (p.e., C_8 a C_{12}) ó para sintetizar metanol, es deseable utilizar materia prima de gas de síntesis con una relación molar $H_2:CO$ de aproximadamente 2,1:1, 1,9:1 ó menos. Como es bien conocido en el arte, las reacciones de conversión syngas de Fischer-Tropsch, que usan syngas, teniendo relaciones $H_2:CO$ relativamente altas generan productos de hidrocarburo en cantidades relativamente grandes de metano y números de carbono relativamente

bajos. Por ejemplo, con la relación $H_2:CO$ de aproximadamente 3, se producen típicamente relativamente grandes cantidades de parafinas lineales C_1-C_8 . Estos materiales son caracterizados por un valor de octano muy bajo y alta presión de vapor Reid, siendo altamente indeseables para usar como gasolina.

Al bajar la relación molar $H_2:CO$ se altera la selectividad del producto al incrementar el número promedio de átomos de carbono por molécula de producto, y se incrementa la cantidad de metano y parafinas ligeras producidas. Así, por numerosas razones es deseable generar materia prima syngas con relaciones molares hidrógeno a monóxido de carbono de aproximadamente 2:1 ó menos.

Métodos previos para producir gas de síntesis a partir de gas natural (típicamente referido como "gas natural reformante"), pueden ser categorizados como: (a) aquellos que dependen de la corriente reformante donde el gas natural es puesto a reaccionar a temperatura alta con vapor, (b) aquellos que dependen de la oxidación parcial en la cual el metano es parcialmente oxidado con oxígeno puro, por medios catalíticos o no catalíticos, y (c) ciclo combinado reformante consistente de ambos pasos de oxidación parcial y reformante al vapor.

Reformante al vapor incluye la reacción de metano y vapor a alta temperatura, sobre un catalizador para producir monóxido de carbono e hidrógeno. Sin embargo, este proceso trae como resultado la producción de syngas con una relación alta de hidrógeno a monóxido de carbono, usualmente excediendo 3:1.

La oxidación parcial de metano con oxígeno puro proporciona un producto que tiene una relación $H_2:CO$ cercana a 3:1, siendo coproducidas grandes cantidades de dióxido de carbono y carbono, siendo el oxígeno puro un

8

oxidante caro. Se requiere del paso caro de la separación de aire en los sistemas reformantes de ciclo combinado, aunque tales procesos tienen cierto ahorro en capital ya que el tamaño del reactor reformante de vapor es reducido en comparación al proceso reformante directo de vapor.

Aunque la oxidación parcial directa de metano usando aire como fuente de oxígeno es una alternativa potencial para los procesos comerciales reformantes de vapor de hoy en día, los requerimientos del procesamiento descendente no pueden tolerar nitrógeno (se requiere de reciclaje con separaciones criogénicas), debiéndose usar el oxígeno puro. El costo más significativo asociado con la oxidación parcial es el de la planta de oxígeno. Cualquiera de los nuevos procedimientos que usaren aire como oxidante de alimentación, evitando problemas de reciclado y separación criogénica de nitrógeno a partir de la corriente de producto tienen un impacto económico dominante sobre el costo de la planta de syngas, lo cual se reflejará en ahorros de capital y costos de separación.

Así, es deseable bajar el costo de la producción de syngas, como por ejemplo, reduciendo el costo de la planta de oxígeno, incluyendo eliminar la planta de separación de aire criogénico, mientras se mejora el rendimiento minimizando la coproducción de carbono, dióxido de carbono y agua, con el fin de utilizar mejor el producto en una diversidad de aplicaciones corriente abajo.

Las membranas de cerámica densa representan una clase de materiales que ofrecen potenciales soluciones a los problemas arriba mencionados, asociados con la conversión de gas natural. Ciertos materiales de cerámica muestran tanto conductividades electrónicas como iónicas (de particular interés es la conductividad del ión oxígeno).

Estos materiales no sólo transportan oxígeno (funcionan como separadores selectivos de oxígeno) sino que también transportan electrones de vuelta al lado catalítico del reactor a la interfaz reducción de oxígeno. Como tal, no se requiere de los electrodos externos y si el potencial conductor de transporte es suficiente, las reacciones de oxidación parcial deben ser espontáneas. Tal sistema operará sin necesidad de potencial eléctrico aplicado externamente. No obstante, recientes informes sobre diversos materiales de cerámica donde se podrían usar como membrana de cerámica de oxidación parcial, pocos trabajos parecen haber sido enfocados sobre los problemas asociados con la estabilidad del material bajo las condiciones de reacción para la conversión de metano.

La Solicitud de Patente Europea 90305684.4, publicada el día 28 de noviembre de 1990, bajo Publicación No. EP 0 399 833 A1, a nombre de Cable et al., describe al reactor electroquímico que usa membranas sólidas, comprendiendo: (1) una mezcla multifase de material electrónicamente conductivo, (2) material conductivo del ión oxígeno y/o (3) óxido metálico mezclado de estructura perovskita. Se describen reactores en los cuales el oxígeno del gas que contiene oxígeno es transportado a través de un disco de membrana a cualquier gas que consuma oxígeno. El flujo de gases a cada lado del disco de membrana en la armazón del reactor muestra que son flujos simétricos a través del disco, substancialmente radiales hacia fuera del centro del disco hacia la pared de la armazón de reactor cilíndrica. Los gases a cada lado del disco fluyen paralelos y concurrentes entre sí.

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

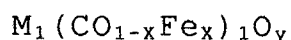
estructura perovskita tiene un enrejado cúbico, en el cual la celda unitaria contiene iones metálicos en las esquinas de la celda, hay otro ión metálico en su centro y iones oxígeno en los puntos medios de cada borde del cubo. El enrejado cúbico es identificado como una estructura tipo ABO_3 , donde A y B representan iones metálicos. En la forma idealizada de las estructuras de perovskita, por lo general se requiere que la suma de las valencias de iones A y ione B sea igual a 6, como en el mineral perovskita modelo, $CaTiO_3$.

Puede presentarse una diversidad de substituciones para los cationes A y B. Al reemplazar parte del catión divalente por un catión trivalente o un ión pentavalente por un ión tetravalente, p.e., donante dopante, dando como resultado dos tipos de compensación de carga, especialmente, electrónica y iónica, dependiendo de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con los óxidos. La compensación de carga en óxidos receptores dopados, p.e., substitución de catión divalente por catión trivalente por orificios electrónicos es a altas presiones de oxígeno, pero a bajas presiones es por vacantes de ión oxígeno. Las vacantes de iones son la vía para los iones de óxido. Por lo tanto, puede ser incrementado el flujo de oxígeno al incrementar la cantidad de substitucion del elemento de valencia inferior para un ión metálico de valencia más alta. Los valores de flujo de oxígeno reportado en perovskitas tienden a seguir las tendencias sugeridas por la teoría de compensación de carga. Mientras la propiedad primaria de flujo de alto oxígeno parece ser posible en poca combinación de dopantes en óxidos tipo ABO_3 , muchas otras interrogantes necesitan ser respondidas en relación al material ideal para la construcción de un reactor de membrana novel. Por ejemplo, las propiedades mecánicas de

la membrana escogida deben tener fuerza para mantener la integridad en las condiciones de reacción. También se debe mantener la estabilidad química durante largos períodos 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 de cerámica.

En publicaciones recientes, han sido descritos diversos materiales con la estructura tipo perovskita (tipo ABO_3), incluyendo una amplia variedad de substituciones de cationes múltiples, tanto en sitio A como B, siendo estables en la estructura perovskita. Se han reportado igualmente una diversidad de compuestos de perovskita más complejos, conteniendo una mezcla de iones de metal A y iones de metal B (además de oxígeno). Entre las publicaciones relativas a perovskita se incluye: P. D. Battle et al., J. Solid State Chem., 76, 334 (1998); Y. Takeda et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 550/541, 259 (1986); Y. Teraoka et al., Chem. Lett., 19, 1743 (1985); M. Harder y H. H. Muller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., 464, 169 (1980); C. Greaves et al., Acta Cryst., B31, 641 (1975).

Por ejemplo, Hayakawa et al., Patente de los EEUU No. 5.126.499, incorporada por referencia en la presente, describe un proceso para la producción de hidrocarburos por acoplamiento oxidativo de metano usando un óxido tipo perovskita, con la composición a continuación:



donde M representa por lo menos un metal de tierras alcalinas, x es un número mayor que 0 pero no mayor que 1, e y es un número en el rango de 2,5 - 3,5 a una temperatura de 500° a 1000°C.

Comúnmente asignado a la Patente de los EEUU Nos. 5.580.497 y 5.639.437 en los nombres de Uthamalingam

Balachandran, Mark S. Kleefisch, Thaddeus P. Kobylinski, Sherry L. Morrisette y Shivou Pei, incorporada por referencia en la presente, se revela preparación, estructura y propiedades de la clase de composiciones de óxido de metal mezclado de por lo menos estroncio, cobalto, hierro y oxígeno, estando incorporada en este documento por referencia en su totalidad. Se describe el uso de óxidos metálicos mezclados en membranas de cerámica densa con conductividad electrónica y conductividad del ión oxígeno, así como también su uso en la separación de oxígeno a partir de una mezcla gaseosa conteniendo oxígeno para formar un primer producto agotado en oxígeno y opcionalmente, reaccionar el oxígeno recuperado con los compuestos orgánicos en otra mezcla gaseosa.

Polvos de cerámica con estequiometría variada son hechos por medio de la reacción de estado sólido de los nitratos y carbonatos constituyentes. Por lo general, las apropiadas cantidades de reaccionantes son mezcladas y desmenuzadas en metanol, usando medios de circona durante varias horas. Después de secado, las mezclas son calcinadas en aire a temperaturas elevadas, p.e., hasta aproximadamente 850°C, durante varias horas, típicamente con un triturado intermitente. Después de calcinación final, el polvo es triturado a tamaño de pequeñas partículas. La morfología y distribución del tamaño de partícula pueden jugar un significativo papel durante la fabricación de tubos de membrana.

Los tubos de membrana pueden ser fabricados convenientemente por métodos conocidos de extrusión plástica. En la preparación por extrusión, el polvo de cerámica es por lo general mezclado con varios aditivos orgánicos para hacer una formulación con suficiente plasticidad, para que sea fácilmente formada en varias

formas mientras retiene una fuerza satisfactoria en el estado verde. Esta formulación, conocida como salto, consiste en general de un solvente, dispersante, enlazante, suavizante plástico y polvo de cerámica. El papel de cada aditivo es descrito por Balachandran et al., en *Conferencia de Procedimientos Internacionales en Investigación de Gas*, Orlando, Florida (H. A. Thompson editor, Institutos de Gobierno, Rockville, Md.), pp. 565-573 (1992). Las relaciones de diversos constituyentes de un salto varían, dependiendo de la formación de proceso y tales características del polvo de cerámica, según tamaño de partícula y área de superficie específica. Después que el salto es preparado, se deja que parte del solvente se evapore; esto produce una masa plástica que es forzada a través de un cuño, a alta presión (aproximadamente 20 MPa) produciendo tubos huecos. Los tubos son extruidos con diámetros externos de aproximadamente -6,5 mm y largos de hasta 30 cms aproximadamente. Los espesores de pared están en el rango de 0,25 a 1,20 mm. En el estado verde (p.e., antes de descarga), los tubos extruidos muestran gran flexibilidad.

Los tubos extruidos son calentados a una tasa de calentamiento lenta (5°C/h), en el rango de temperatura de 150° a 400°C, facilitando la remoción de especies gaseosas formadas durante la descomposición de aditivos orgánicos. Después que los orgánicos son removidos a bajas temperaturas, la tasa de calentamiento es incrementada a aproximadamente 60°C/h, siendo los tubos sinterizados a aproximadamente 1200°C, durante 5 a 10 h. Todos los calentamientos son hechos en aire estancado. Las características de ejecución de las membranas dependen de la estequiometría de los cationes en la cerámica.

12 14

En Patente de los EEUU No. 5.573.737 comúnmente asignada a Uthamalingam Balachandran, Joseph T. Dundek, Mark S. Kleefisch y Thaddeus P. Kobylinski, se describe al material gradiente funcionalmente como incluyendo un tubo externo de perovskita, el cual hace contacto con el aire, tubo interno de óxido de circonia el cual hace contacto con gas metano y la capa enlazante entre las capas de perovskita y óxido de circonia.

Aunque los materiales de óxido de gradiente funcionalmente revelados en la Patente de los EEUU No. 5.573.737 muestran mayor estabilidad que las demás composiciones conocidas, bajo ciertas condiciones hay algunos problemas asociados con ellos en la forma de tubos de reactor no soportados. Los tubos de reactor pueden fracturarse en las regiones ligeramente separadas de la zona de reacción en caliente, donde las temperaturas del tubo, p.e., pueden caer desde aproximadamente 800°C a aproximadamente 700°C, en las regiones de falla.

Por consiguiente, es objeto de la presente invención proporcionar materiales compuestos estables para reactores de membrana, los cuales incluirán una cerámica a prueba de gas con una composición que muestra tanto conductividad electrónica como iónica, así como también una apreciable permeabilidad al oxígeno.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar materiales compuestos estables para reactores de membrana, útiles en la conversión de hidrocarburos inferiores a productos de alto valor que muestren mayor estabilidad cuando sean expuestos a un ambiente de gas reducido y demás condiciones operativas en períodos prolongados de tiempo.

Es objeto de la invención superar uno o varios de los problemas antes descritos.

Otros objetos y ventajas de la invención serán aparentes a aquellos diestros en el arte, a partir de una revisión de la descripción detallada a continuación, tomada en conjunto con los dibujos y reivindicaciones en apéndice.

Otros objetos y ventajas de la invención se harán aparentes a la lectura de la descripción detallada a continuación y las reivindicaciones en apéndice.

Sumario de la Invención

En un amplio aspecto, la presente invención va dirigida a materiales compuestos de reactores de membrana, los cuales incluyen una cerámica a prueba de gas, soporte poroso y zona interfacial en el espacio entre ello. Más particularmente, esta invención se relaciona a materiales compuestos que usan membranas de cerámica densa conductora de ión oxígeno, formadas sobre un soporte poroso que comprenden una aleación metálica proporcionando una zona interfacial de interacción química entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso. Como ventaja, tales materiales compuestos son usados para reactores de membrana, por ejemplo, convierten el gas natural a gas de síntesis por medio de oxidación parcial controlada y reacciones de reforma, y cuando deseado, la conversión subsecuente del gas de síntesis a productos de valor agregado, por ejemplo, por medio de proceso de cambio agua-gas.

En un aspecto, la invención es un material compuesto de reactores de membrana, cuyo material compuesto comprende: (i) una membrana 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;

(ii) un soporte poroso que comprende la aleación de por lo menos dos elementos metálicos mostrando estabilidad mecánica a temperatura de operación; y (iii) una zona interfacial de por lo menos 5 μ m, que muestra interacción química entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso.

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

En otra representación escogida, la membrana de cerámica densa en el módulo de tubo está hecha a partir del óxido metálico mezclado en la forma particulada, comprendiendo óxido particulado a temperaturas en el rango de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1250°C, frente a los tubos porosos interno y externo, por lo cual se alcanzan los gradientes de composición que definen a la primera y segunda zonas interfaciales.

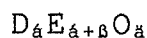
Todavía en otro aspecto, la invención es un proceso que convierte compuestos orgánicos en productos con valor agregado, cuyos materiales compuestos comprenden: proporcionar un reactor de membrana que comprende una diversidad de módulos de tubos huecos descritos en la presente arriba; poner en contacto los tubos porosos externos del módulo de tubos huecos con una mezcla gaseosa que contiene oxígeno, teniendo una presión parcial de oxígeno relativamente alta; poner en contacto los tubos porosos internos del módulo de tubos huecos 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 de cerámica densa por medio de su conductividad electrónica y la

17
13

conductividad del ión oxígeno, por lo tanto separar al oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno, teniendo una presión parcial de oxígeno relativamente alta dentro de la composición gaseosa con una presión parcial de oxígeno relativamente baja.

En las representaciones preferidas de la invención, 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 .

En otras representaciones escogidas de la invención, se selecciona la composición de óxido metálico mezclado cristalino a partir de una clase de materiales representados 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 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.

La invención también incluye el uso de materiales compuestos en reactores de membrana para separación de oxígeno a partir de mezclas gaseosas conteniendo oxígeno. Típicamente, en tales procesos se usan los materiales compuestos antes mencionados en aparatos de separación para transferencia de oxígeno a partir de la primera mezcla gaseosa que contiene oxígeno, con una presión parcial de oxígeno relativamente alta a la segunda mezcla gaseosa con una presión parcial de oxígeno relativamente baja, y preferiblemente conteniendo uno o varios componentes, más preferiblemente incluyendo compuestos orgánicos que reaccionan con oxígeno. Característica esencial de tal membrana de cerámica densa permeable selectivamente de los materiales compuestos es retener su capacidad para separar oxígeno durante un adecuado período de tiempo en las condiciones de operación.

La presente invención se relaciona también a la preparación, estructura y propiedades de membranas de cerámica densa, comprendiendo composiciones de óxido metálico mezclado, las cuales muestran conductividad electrónica y conductividad del ión oxígeno, y capacidad para separar al oxígeno selectivamente de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y uno u otros varios componentes volátiles por medio de la conductividad. Una característica esencial de tal material permeable selectivamente es que retiene su capacidad para separar y transportar oxígeno durante un período adecuado de tiempo.

Breve Descripción de los Dibujos

Las reivindicaciones en apéndice establecen aquellas características noveles que distinguen a la presente invención. Sin embargo, la presente invención por si

17
19

misma, así como sus ventajas, pueden ser mejor comprendidas por referencia a la breve descripción siguiente de las representaciones escogidas, tomadas en conjunto con los dibujos en anexo, en los cuales:

La Figura 1 es una vista longitudinal, en sección parcial, que representa el aparato para demostrar los aspectos del módulo de tubo hueco de los reactores de membrana, usando material compuesto, comprendiendo cerámica densa conductora de ión oxígeno, de conformidad con la presente invención;

La Figura 2 es una vista en perspectiva de un disco seccionado representado en la Figura 1;

La Figura 3 es una vista en sección transversal, del disco representado en la Figura 2;

La Figura 4 es la imagen digital, en microscopio electrónico por exploración, mostrando la posición de análisis por exploración de línea a través de regiones de óxido metálico mezclado, soporte metálico poroso y zona interfacial en el espacio entre ello; y

La Figura 5 es la representación gráfica de datos de análisis por exploración de línea, en la posición mostrada en Figura 4.

Para un más completo entendimiento de la presente invención, ahora se debe hacer referencia a las representaciones ilustradas con mayor detalle en los dibujos acompañantes y descritos más adelante, por medio de ejemplos de la invención.

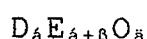
Breve Descripción de la Invención

Conforme previamente establecido, las membranas de cerámica densa útiles de conformidad con la presente invención comprenden una composición de óxido metálico mezclado cristalino, el cual a temperaturas de operación muestra conductividad electrónica, conductividad del ión oxígeno y capacidad para separar al oxígeno de la mezcla

gaseosa que contiene oxígeno y uno u otros varios componentes volátiles por medio de las conductividades.

Clase preferida de materiales de cerámica densa conductora de ión oxígeno es revelada en lo comúnmente asignado a la Patente de los EEUU Nos. 5.580.497, 5.639.437 y 5.853.565 a Balachandran, Kleefisch, Kobylinski, Morrisette y Pei, cuyas patentes son incorporadas en este documento en su totalidad por referencia.

Se han seleccionado composiciones de óxido metálico mezclado cristalino particularmente útiles, a partir de una clase de materiales representados 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, á es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4, B es un número con el rango ascendente de 0,1 a aproximadamente 20, tal que

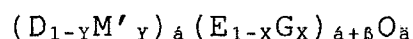
$$1,1 < (a + B) / a \leq 6,$$

y a es un número que rinde la carga neutra del compuesto. —

Las membranas de cerámica densa usadas de conformidad con la presente invención como ventaja y de preferencia incluyen la composición de óxido metálico mezclado, el cual 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. Tales membranas de cerámica densa muestran 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.

Las membranas de cerámica densa como ventaja incluyen la composición de óxido metálico mezclado cristalino representado por

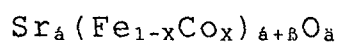


donde D es un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio y bario; M' es un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio, bario, cobre, cinc, plata, cadmio, oro y mercurio; E es un elemento seleccionado a partir del grupo que 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; á es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4; β es un número con el rango de 0,1 a aproximadamente 20, preferiblemente un número con el rango aproximadamente de 0,1 a aproximadamente 6, tal que

$$1,1 < (\dot{a} + \beta) / \dot{a} \leq 6,$$

y ä es un número que rinde la carga neutra del compuesto.

En las representaciones escogidas de la invención, la composición de óxido metálico mezclado cristalino se representa por



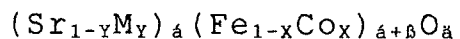
donde x es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1; á es un número con el rango

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 del 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.

En otros aspectos escogidos de la invención, la composición de óxido metálico mezclado cristalino se representa por

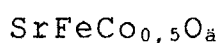


donde M es un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de itrio, bario y lantano; x es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,95, preferiblemente x es un número en el rango de 0,1 a 0,8; y es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,95, preferiblemente y es un número en el rango ascendente de 0,1 a 0,5; 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, preferiblemente β es un número con el rango de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6, tal que

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

y α es un número que rinde la carga neutra del compuesto.

Todavía en otros aspectos escogidos de la invención, la composición de óxido metálico mezclado cristalino se representa por



donde a 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.

Tabla I

Líneas Principales de Difracción por Rayos X

Espacio	Fuerza
Interplanar d, Å ¹	Asignada
9,52 ± 0,05	Débil
3,17 ± 0,05	Débil
2,77 ± 0,05	Medio Fuerte
2,76 ± 0,05	Medio Fuerte
2,73 ± 0,03	Muy Fuerte
2,08 ± 0,03	Medio Débil
1,96 ± 0,02	Medio
1,90 ± 0,02	Medio Débil
1,592 ± 0,01	Medio Débil
1,587 ± 0,01	Medio
1,566 ± 0,01	Débil

Å¹ = Angstroms

Como generalmente es conocido, las fuerzas asignadas en los patrones de difracción por rayos X pueden variar dependiendo de las características de la muestra. La fuerza de línea observada en cualquier muestra particular puede variar desde otra muestra, por ejemplo, dependiendo

24
72

de las cantidades de cada fase cristalina, contenido de oxígeno y/o material amorfo en la muestra. También las líneas de difracción por rayos X, de un material cristalino particular, pueden ser oscurecidas por las líneas de otros materiales presentes en la muestra medida.

Las composiciones útiles de óxido metálico mezclado cristalino también pueden ser seleccionadas a partir de una clase de materiales conocidos, por lo general, como perovskitas que tienen una estructura cristalina identificable por rayos X en base a la estructura del mineral perovskita CaTiO_3 . En su forma idealizada, la estructura de perovskita tiene un reticulado cúbico en el cual la celda unitaria contiene iones metálicos en las esquinas de la celda, otro ión metálico en su centro y iones de oxígeno en los puntos medios de cada borde del cubo. El reticulado cristalino se identifica como estructura tipo ABO_3 , donde A y B representan iones metálicos. En la forma idealizada de 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 modelo de mineral de perovskita CaTiO_3 .

Las membranas preferidas incluyen material cristalino inorgánico que comprende estroncio, hierro, cobalto y oxígeno, teniendo preferiblemente el patrón de difracción por rayos X en polvo, que incluye líneas significativas substancialmente como descrito en la Tabla I. Ventajosamente, el óxido metálico mezclado cristalino demuestra conductividad iónica de oxígeno y conductividad electrónica. La invención incluye al método de preparación para las composiciones de óxido metálico mezclado cristalino que contienen por lo menos estroncio, cobalto, hierro y oxígeno.

Como mencionado arriba, los materiales de óxido metálico mezclados útiles en las membranas de cerámica densa de la presente invención incluyen cualquier fase simple y/o fase múltiple, fase densa, mezcla íntima de materiales que tenga conductividad electrónica y conductividad del ión oxígeno. En relación a los materiales de óxido metálico sólido, los términos "mezcla" y "mezclas" incluyen materiales compuestos de dos o más materiales de fase sólida y fase simple, en donde los átomos de los elementos incluidos son entremezclados en la misma fase sólida, tal como circonita con itria estabilizada. El término "multifase" se refiere al material que contiene dos o más fases sólidas esparcidas sin formar la solución de simple fase. Por lo tanto, el material central útil incluye la mezcla multifase, la cual es "multifase" debido al material de conductividad electrónica y al material de conductividad de ión oxígeno que están presentes en por lo menos dos fases sólidas, tal que los átomos de los diversos componentes del sólido multicomponente primariamente no están entremezclados en la misma fase sólida.

Materiales útiles del centro sólido de multifase, quedan descritos en la Solicitud de Patente Europea número 90305684.4, publicada el día 28 de noviembre de 1990, bajo Publicación No. EP 0 399 833 A1, revelación de la cual queda por medio de la presente incorporada aquí por referencia.

En el método indirecto de elaboración de la membrana de cerámica densa, conteniendo material de óxido metálico mezclado, teniendo estructura cristalina de conformidad con la invención, se elabora un óxido sólido y se conmuta polvo, se mezcla el polvo dentro de una masa plástica con solvente líquido y aditivos opcionales, se forma la configuración deseada a partir de la masa plástica y la

configuración calentada a suficiente temperatura formando una cerámica densa y sólida con conductividad electrónica y conductividad del ión oxígeno. Típicamente, se obtienen tales cerámicas a temperatura en un rango ascendente desde aproximadamente 500°C, y en general a temperatura en un rango ascendente desde aproximadamente 800°C.

Se pueden hacer soportes porosos para usar de conformidad con la presente invención, a partir de cualquier apropiada aleación que muestre estabilidad mecánica a temperatura de operación. Particularmente, son aleaciones útiles aquellas tales como las aleaciones de acero con base de níquel. Con ventaja y preferencia las aleaciones apropiadas tienen coeficientes de expansión que igualan a los de la cerámica empleada, p.e., dentro de un rango de aproximadamente 25 por ciento del coeficiente de expansión de la cerámica, más preferiblemente dentro de aproximadamente 15 por ciento. Aleaciones preferidas incluyen las aleaciones de níquel-hierro- cromo que tienen la composición química limitante a continuación:

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	Titania	0,15 - 0,60
Manganeso	1,50 máx.	Al + Ti	0,85 - 1,20
Azufre	0,015 máx.		

Las aleaciones que tienen tales composiciones químicas son disponibles comercialmente bajo los nombres aleación INCOLY 800 y aleación INCOLY 800HT.

Los productos metálicos porosos son hechos compactando y sinterizando (calentando) y por otros métodos bien conocidos (Ver, por ejemplo, *Enciclopedia de Tecnología Química* de Kirk-Othmer, tercera edición, Vol.

19, páginas 28 a 61, John Wiley & Sons, Inc. 1982). En los materiales porosos, el espacio nulo que determina la porosidad es controlado en cuanto a cantidad, tipo y grado de interconexión. Al estar en contacto con gases que contienen oxígeno y/o compuestos orgánicos durante un largo período de tiempo, a elevadas temperaturas, adecuados soportes porosos con ventaja y de preferencia permanecen rígidos, sin cambiar la porosidad y siendo resistentes a las reacciones de corrosión tales como oxidación y carbonización. El cromo en la aleación promueve la formación de un óxido superficial protector y el níquel proporciona buena retención del revestimiento protector, especialmente durante la exposición cíclica a altas temperaturas.

La membrana de cerámica conductora del ión oxígeno proporciona una partición a prueba de gases entre el tubo poroso externo y el tubo poroso interno del módulo de tubo hueco, por donde la cerámica es impermeable a los componentes de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno, a temperatura ambiente. Cuando la mezcla gaseosa que contiene oxígeno tiene una presión parcial apropiadamente alta de oxígeno, p.e., en el rango ascendente de aproximadamente 0,2 atm., se aplica a la membrana de cerámica densa de este tipo (a través del tubo poroso externo), el oxígeno será absorbido y dissociado en la superficie, se ioniza y difunde a través de la cerámica al otro lado y se deioniza, asocia y desabsorbe como oxígeno separado dentro de otra mezcla gaseosa (a través del tubo poroso interno), teniendo la presión parcial de oxígeno menor que la aplicada a la superficie externa. El circuito de electrones necesario para suplir este proceso de ionización/deionización con ventajas es mantenido internamente en el óxido vía su conductividad electrónica.

Las mezclas gaseosas apropiadas que contienen oxígeno como corrientes de alimentación al presente proceso, típicamente contienen entre aproximadamente 10 moles por ciento a 50 moles por ciento de oxígeno. Agua, dióxido de carbono, nitrógeno y/o demás componentes gaseosos están típicamente en las mezclas de alimentación. La mezcla gaseosa conteniendo oxígeno preferida es el aire atmosférico. Se pueden incluir hidrocarburos volátiles que son convertidos a dióxido de carbono y agua bajo condiciones operativas del proceso, en pequeñas cantidades, sin causar efecto adverso en el proceso de separación. Representantes de tales hidrocarburos son alcanos, alquenos y alquinos lineales y ramificados, teniendo de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono.

Una diferencia en la presión parcial del oxígeno, entre la primera y segunda zonas, p.e., a través de la membrana, proporciona la fuerza de mando para la separación de oxígeno a partir de una mezcla gaseosa conteniendo oxígeno, a temperaturas de proceso suficientes para hacer que el oxígeno en la primera zona se absorba, se ionice en la primera superficie y sea transportado a través de la membrana de cerámica en forma iónica hacia la segunda superficie de la membrana de cerámica, siendo la segunda zona, donde la presión parcial de oxígeno es más baja que en la primera zona. El oxígeno transportado es recogido y/o puesto a reaccionar en la segunda zona, donde el oxígeno iónico es convertido en forma neutra al liberarse los electrones en la segunda superficie.

Se puede crear un exceso de presión parcial de oxígeno en la primera zona mayor que en la segunda zona (diferencia positiva de presión parcial de oxígeno), al comprimir la mezcla gaseosa en la primera zona a una presión suficiente como para recuperar el oxígeno

transportado, p.e., corriente infiltrada de oxígeno, a una presión mayor o igual a aproximadamente 1 atmósfera. Las presiones de alimentación típicas están en el rango de aproximadamente 15 psia a aproximadamente 250 psia, - dependiendo grandemente de la cantidad de oxígeno en la mezcla de alimentación. Se pueden utilizar compresores convencionales para alcanzar la compresión requerida para practicar el presente proceso.

Alternativamente, se puede alcanzar la diferencia positiva de presión parcial de oxígeno entre la primera y segunda zonas haciendo reaccionar el oxígeno transportado con una sustancia consumidora de oxígeno, tal como un compuesto orgánico volátil, para formar productos conteniendo oxígeno de valor agregado y/o por evacuación mecánica de la segunda zona a una presión suficiente como para recuperar el oxígeno transportado. En ventaja, una mezcla gaseosa conteniendo compuestos orgánicos tales como metano, etano y demás gases hidrocarburos livianos, por ejemplo, gas natural bajo presiones fuente de varios cientos de psi, se alimenta en la segunda zona, donde por lo menos uno de los compuestos reacciona con el oxígeno transferido dentro de la zona, formando productos de oxidación con valor agregado.

Vapores de gases conteniendo oxígeno, los cuales fluyen a través de membranas de cerámica densa, en el aparato de separación de gases de la presente invención pueden ser aire, oxígeno puro o cualquier otro gas conteniendo por lo menos aproximadamente 1 mol por ciento de oxígeno libre. En otra representación, la corriente gaseosa conteniendo oxígeno incluye oxígeno en otras formas tales como N_2O , NO , SO_2 , SO_3 , vapor de (H_2O) , CO_2 , etc. Preferiblemente, el vapor de gas conteniendo oxígeno incluye por lo menos aproximadamente 1 mol por ciento de oxígeno molecular libre (dioxígeno), y más

preferentemente, el vapor de gas conteniendo oxígeno es aire.

Como mencionado arriba, los procesos de conformidad con la presente invención incluyen procesos para preparar gas de síntesis, haciendo reaccionar oxígeno a partir de una corriente gaseoso conteniendo oxígeno, con un compuesto hidrocarbilo en otra corriente gaseosa sin contaminar al compuesto hidrocarbilo y/o los productos de oxidación con otros gases, a partir de la corriente gaseosa que contiene oxígeno, tal como nitrógeno a partir de una corriente de aire. Gas de síntesis, mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno molecular (H₂), es una valiosa materia prima industrial para la manufactura de una variedad de químicos útiles. Por ejemplo, se puede usar el gas de síntesis para preparar metanol o ácido acético. El gas de síntesis también puede ser usado para preparar alcoholes de peso molecular alto o aldehídos, así como también hidrocarburos de alto peso molecular. El gas de síntesis producido por la oxidación parcial de metano, por ejemplo, es una reacción exotérmica, produciendo gas de síntesis con una relación útil de hidrógeno a monóxido de carbono, de acuerdo a la ecuación siguiente



Las representaciones escogidas incluyen procesos para preparar gas de síntesis por oxidación parcial de cualquier compuesto hidrocarbilo vaporizable. El compuesto hidrocarbilo usado en los procesos de esta invención, apropiadamente comprende uno o varios compuestos gaseosos o vaporizables que pueden ser puestos a reaccionar con oxígeno molecular o dióxido de carbono, formando gas de síntesis. Más apropiadamente, el compuesto hidrocarbilo es un hidrocarburo tal como metano y/o etano, sin embargo, diversas cantidades de oxígeno o

demás átomos pueden estar en la molécula del hidrocarbilo. Por ejemplo, compuestos hidrocarbilos que pueden ser convertidos a gas de síntesis incluyen metanol, éter dimetilo, óxido de etileno y similares. Sin embargo, los compuestos hidrocarbilos más preferibles son los hidrocarburos de bajo peso molecular, conteniendo aproximadamente 1 a aproximadamente 20 carbonos, más preferiblemente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Metano, gas natural (el cual es principalmente metano) u otras mezclas de hidrocarburos livianos, los cuales son fácilmente disponibles y económicos, son particularmente los materiales de alimentación de hidrocarbilos preferidos para los procesos de esta invención. El gas natural puede ser gas natural de fuente o gas natural procesado. La composición del gas natural procesado varía con las necesidades del usuario final. Una composición de gas natural procesado típica, en una base seca o libre de agua, contiene aproximadamente 70 por ciento en peso de metano, aproximadamente 10 por ciento en peso de etano, 10 a 15 por ciento de CO_2 y el resto está formado de pequeñas cantidades de propano, butano y nitrógeno. Los materiales preferidos de alimentación de hidrocarbilos también contienen agua a niveles de aproximadamente 15 por ciento, cuyos niveles son útiles para aplacar el calor de cualesquiera reacciones de oxidación. También pueden ser usadas mezclas de hidrocarbilos y/o compuestos de hidrocarburo.

Representaciones Escogidas de la Invención

La Figura 1 ilustra al aparato que demuestra los aspectos de un módulo de tubo hueco de reactores de membrana, usando material compuesto que comprende cerámica densa conductora del ión oxígeno, de conformidad con la presente invención. Según representado en la vista seccional parcial 11, dispositivo de conformidad con la

presente invención que comprende la base permanente 14, a la cual se anexan el tubo metálico poroso interno 15 y el tubo metálico poroso externo 16, ventajosamente por soldadura. Los tubos metálicos porosos tienen dimensiones y están dispuestos para proporcionar una cavidad anular para la formación y soportede la cerámica a prueba de gases 28, comprendiendo la composición de óxido metálico mezclado cristalino. El dispositivo va equipado con un cuño cilíndrico 18, el cual es cercano en tamaño a la cavidad anular 28, perno 12, tuerca 22, arandela 24 y resorte 26. Durante la formación de los materiales compuestos de la invención, a elevada temperatura, se aplica fuerza a precursores particulares de cualquier cerámica deseada por medio del resorte 26, el cual ventajosamente está en la región de baja temperatura.

Otros métodos apropiados para formar la cerámica a prueba de gases incluyen revestimiento sumergido, deposición de vapor químico, deposición electrónica o expansión térmica. El espesor del blanco de la cerámica es un factor de control al seleccionar medios de aplicación de un precursor de la membrana de cerámica deseada, la cual a altas temperaturas es permeable a los iones de oxígeno pero no al resto de iones. Los determinantes del espesor del blanco dependen de la relación inversa del espesor de membrana a permeabilidad del ión oxígeno y la estabilidad mecánica del material compuesto a temperatura de operación, entre otros. Por lo general, las membranas de cerámica no soportadas están en el rango de espesor desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 milímetros, dando buena permeabilidad para el ión oxígeno pero con limitada vida útil bajo condiciones de operación. Ventajosamente, el espesor de blanco apropiado de la cerámica en los materiales compuestos de la invención van en el rango ascendente de

aproximadamente 30 a aproximadamente 600 micras, de preferencia desde aproximadamente 50 a aproximadamente 500 micras.

Ventajosamente, los materiales compuestos de la invención están hechos a partir de óxido mezclado en forma particulada al expandir óxido particulado a elevadas temperaturas frente al soporte poroso, preferiblemente rociando plasma en partículas pequeñas, por lo cual se obtiene la interacción química que define la zona interfacial. Inicialmente, en el proceso de plasma en partículas pequeñas, es aglomerado fino es tamizado para alcanzar un polvo de apropiado diámetro medio. Típicamente, el procedimiento continuo consiste de material particulado de fusión en un arco eléctrico, impulsando por medio de un transportador de gas, al material fundido sobre soporte de acero, donde el rápido enfriamiento del rociado forma la membrana soportada. El gas transportador incluyendo pero no limitado a nitrógeno, argón, hidrógeno o una combinación de los mismos, lleva el primer polvo al arco creando el plasma. El plasma queda situado de manera que el substrato poroso sirve como receptor. Cuando el revestimiento son superficies no planas, tales como cavidades irregulares o tubos, la superficie no plana se trabaja en torno para asegurar un revestimiento de plasma uniforme.

Apropiados materiales metálicos porosos deben tener coeficientes de expansión térmica no muy diferentes de los de la cerámica, a temperaturas de operación, preferiblemente dentro de aproximadamente 10 por ciento del coeficiente de expansión térmico de la cerámica. Materiales metálicos porosos útiles típicamente comprenden una aleación de por lo menos dos elementos metálicos que muestran estabilidad mecánica, a temperatura de operación.

En una vista perpendicular de sección transversal a la sección de la Figura 1, la cerámica a prueba de gases puede tener cualquier forma geométrica cerrada, la cual es preferiblemente seleccionada como circular, cuadrada o rectangular, siendo más preferentemente circular. Los módulos de tubo hueco preferidos de reactores de membrana de la presente invención comprenden membrana de cerámica densa y tubos metálicos porosos, los cuales forman cilindros concéntricos.

Mientras hemos descrito la presente representación escogida de la invención, debe ser claramente entendido que la invención no está limitada a ello, pero puede ser de alguna manera representada y practicada dentro del alcance de las reivindicaciones a continuación.

Ejemplos de la Invención

Los Ejemplos siguientes servirán para ilustrar algunas representaciones específicas de la invención revelada en la presente. Sin embargo, estos Ejemplos no deben ser interpretados como limitantes al alcance de la invención nueva según en ellos puedan hacerse diversas variaciones sin salirse del espíritu de la invención revelada, como reconocerán aquellos expertos en el arte.

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra la preparación del módulo de tubo hueco usando el aparato mostrado en los tubos porosos de la Figura 1, de aleación acero inoxidable 316 con diámetros externos (DE) de $\frac{1}{4}$ " y $\frac{1}{2}$ ", tamaño del poro 5 μ m.

La cavidad anular entre los tubos dispuestos coaxialmente (aproximadamente 3" de largo) fue cargada con precursores particulados de la cerámica deseada, comprendiendo aglomerados finos con estequiometría $\text{Sr Fe Co}_{0.5}\text{O}_a$, pero aun no formada en la fase cristalina simple. Este aglomerado fue comprado con especificaciones a

Praxair Specialty Ceramics, en Seattle, Washington. El aparato completo fue colocado en tubo de alúmina cerrado (DE de 1"), el cual fue luego evacuado por medio de bomba de vacío. Se insertó el tubo de alúmina conteniendo al aparato dentro de un horno que fue calentado a una tasa de 5°C por minuto a 1000°C, mantenido a 1000°C durante 2 días y enfriado a una tasa de 5°C por minuto al vacío. Se usó una sierra de diamante en sección transversa, dando como resultado el material compuesto en discos finos para análisis.

La Figura 2 es una vista en perspectiva del disco seccionado del aparato. Se formó una primera zona interfacial entre el tubo poroso interno 15 y la cerámica 28, teniendo a través de la zona interfacial un gradiente de composición. Igualmente, se formó la segunda zona interfacial entre la cerámica 28 y el tubo poroso más externo 16.

Se estudió en microscopio electrónico la química a través de estas zonas interfaciales. Se sumedrgió uno de los discos en resina de metilmetacrilato. Se preparó una sección transversal pulida usando técnicas metalográficas estándares, siendo la sección transversal pulida revestida con carbono en evaporación al vacío. Se manejó el microscopio en exploración (SEM) en el modo imagen de electrón en dispersión de fondo (BSEI), lo cual mostró primeramente el contraste composicional (las composiciones de número atómico mayor son más brillantes). Se hizo análisis espectrométrico de rayos X por energía dispersiva (EDXS) en el SEM, con probador de electrón explorando un campo, identificado "F", el campo parcial identificado "PF" o el probador estacionario sobre un punto, identificado "S". El análisis SEM/EDXS pudo detectar todos los elementos del boro y más pesados. El revestimiento de carbono evaporado da una menor

contribución a las señales C del espectro. Se determinaron las distribuciones elementales a través de la interfaz acero inoxidable/cerámica, obteniendo los perfiles de líneas de exploración para O, Sr, Cr, Fe, Co y Ni.

La Figura 4 es la imagen digital, a partir del microscopio electrónico exploratorio, mostrando la posición de análisis de línea exploratoria a través de regiones de óxido metálico mezclado, soporte metálico poroso y zona interfacial en el espacio entre ello. La cerámica está en el lado derecho y el acero poroso en la derecha.

La zona interfacial, la cual tiene un espesor de aproximadamente 10 μm , parece tener dos capas: la capa BSEI más brillante (lado de cerámica) parece tener una composición densa y uniforme, y la capa BSEI más oscura (lado de acero) parece ser porosa y más compleja. La línea exploratoria cubre aproximadamente 125 μm (ver Figura 5, la cual es la presentación gráfica de los datos de análisis de línea exploratoria en la posición mostrada en Figura 4). La imagen BSEI tiene una línea horizontal, la cual permite la localización de la línea exploratoria (100 puntos de análisis desde un punto final al otro) y el marcador de hilo de retículo en cada línea exploratoria se corresponde a la posición de la línea vertical en cada perfil de línea exploratoria elemental correspondiente. Según mostrado, el hilo de retículo está en el límite entre la zona interfacial y el acero inoxidable.

La exploración de línea se extiende desde la región de cerámica en el lado izquierdo a través de la zona interfacial (aproximadamente 5 μm) y el acero con dos poros en la derecha (aproximadamente 5 μm y aproximadamente 15 μm desde el marcador de hilo de

retículo). La distancia 5 μ m es suficientemente cercana a la cerámica que en la superficie del poro está revestida con especies Sr-Cr-O, mientras el poro más distante (15 μ m) muestra especies Sr-O. Las regiones de acero tienen características de aleación con concentración de níquel incrementándose en la interfaz. Las concentraciones de Ni caen debido a la costra de óxido Sr-Cr, sobre la superficie en los poros. La zona interfacial predominantemente es un sistema Cr-Fe-O, con más alto Cr en el lado derecho de la zona interfacial. En la región se presenta una relación inversa entre Cr y Fe.

Pueden hacerse ciertas observaciones a partir de estos datos de la línea exploratoria, como a continuación: (1) la cerámica parece tener una composición Sr-Fe-Co-O uniforme claramente, salvo que el nivel Co parece variar significativamente; (2) el acero tiene una composición uniforme Fe-Cr-Ni-Mo, salvo que los niveles Mo y Ni se elevan sobre los micrometros de acoplado final hasta los límites de la zona interfacial; (3) el lado de cerámica 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, Fe y algún Mo; (4) parece que hay poca variación de Sr en la zona interfacial, pero se observa alguna en los poros dentro de la capa de acero inoxidable; (5) aunque parte de la señal de carbono es a partir del revestimiento de carbono evaporado, 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 membrana de cerámica densa, hecho a partir de óxido metálico mezclado cristalino por rociado térmico

de óxido particulado frente a la superficie externa del soporte tubular poroso.

El soporte tubular poroso con diámetros externos (DE) de $\frac{1}{2}$ " fue fabricado a partir de aleación de acero (Incolloy 800 HT o Haynes 230). Se anexaron tubos sólidos (p.e., no porosos) de la misma aleación de acero en cada extremo del soporte poroso de un largo de 3", formando un soporte para el módulo. El precursor particulado de la membrana de cerámica deseada es un aglomerado fino, con estequiometría $\text{Sr Fe Co}_{0,5}\text{O}_4$, la cual es tamizada para conseguir un polvo con diámetro medio de 7,7 micras, diámetro medio de 7,3 micras. El aglomerado fue preparado para esta especificación por Praxair Specialty Ceramics, en Seattle, Washington.

Se aplicó una membrana de cerámica densa con espesor nominal de aproximadamente 300 μm (0,3 mm), a la superficie externa del soporte, usando rociado de plasma de partícula pequeña, también referido como rociado térmico, por el Grupo de Tecnología de Revestimiento Avanzado de la Universidad Noroeste, en Evanston, Illinois. Se pueden usar otros suplidores de apropiada tecnología de rociado térmico. Típicamente, este procedimiento continuo consiste de material particulado fundido en la zona de calentamiento, impulsando por medio del transportador de gases el material fundido sobre el soporte de acero, donde el enfriamiento rápido del rociado forma la membrana soportada.

Se posicionó el módulo de tubo poroso a aproximadamente 5 cms de la pistola rociadora, rotándose durante el proceso de rociado. Mientras el tubo poroso no sea calentado previo a rociado, tal precalentamiento también produce resultados apropiados. El transportador de gases es una mezcla de gases nitrógeno/hidrógeno. El rociado cubre toda la superficie porosa y también

aproximadamente 1 cm de cada tubo sólido contiguo a la superficie porosa. Después de rociado, el módulo es templado en una atmósfera de flujo de nitrógeno, a aproximadamente 1000°C. Usando gas inerte, se probó el módulo hasta presiones diferenciales de aproximadamente 100 psi sin falla.

Ejemplo 3

Este ejemplo incluye demostraciones de conversión de metano a syngas, usando el módulo de tubo hueco. El módulo es preparado como en el Ejemplo 2, se posiciona dentro de una armazón adaptada para que fluya el aire sobre la membrana, durante el proceso de conversión.

Se carga el módulo con aproximadamente 3 ml de un catalizador en base a hidrotalcita, conteniendo rodio al 1 por ciento y cobalto al 4 por ciento. Dentro del módulo se alimenta una corriente de metano. Las tasas de flujo de metano y aire están en el rango de 50 a 200 ml/min. Se separa el oxígeno del aire por medio de la membrana de cerámica, a temperaturas de reacción entre 900°C y 975°C, el oxígeno separado reacciona con metano produciendo syngas. Las conversiones de metano a los productos deseados fueron sobre y por encima del 40 por ciento.

Ejemplo 4

Después de la conversión de metano a syngas usando el módulo de tubo hueco, conforme descrito en el Ejemplo 3, a presiones diferenciales de hasta aproximadamente 50 psi, es incrementada la presión diferencial bajo condiciones de conversión. El material compuesto falla a presiones diferenciales de hasta aproximadamente 56 psi. Se corta una sección de aproximadamente 1 cm de largo, en el medio del tubo con una sierra disco de diamante, sumergido en resina acrílica de fijación rápida, pulida y revestida con carbono, por evaporación al vacío, para análisis.

Se identifica la zona interfacial entre la membrana de cerámica densa delgada y el tubo poroso interno, usando el microscopio electrónico de exploración. Al tomar la cerámica Sr-Co-Fe más externa como referencia, la zona interfacial tiene los más bajos niveles de Sr, Cr y Co pero los más altos niveles de Fe y Ni. El soporte poroso contiene esferas de aleación de Fe-Ni-Cr en el rango de tamaño de aproximadamente 5 a 60 μ m de diámetro, pero sólo las más pequeñas han iniciado la fusión con otras esferas.

A efectos de la presente invención, se define "predominantemente" como aproximadamente más del 50 por ciento. "Substancialmente" se define como presentándose con suficiente frecuencia o estando presente en tales proporciones respecto a afectar mensurablemente las propiedades macroscópicas de un compuesto o sistema asociado. Cuando la frecuencia o proporción de tal impacto no esté clara, substancialmente se debe considerar como aproximadamente 20 por ciento o más. El término "esencialmente" se define como absolutamente, salvo que pequeñas variaciones que no tienen más que un efecto despreciable sobre las cualidades macroscópicas se permite el resultado final, típicamente hasta cerca del 1 por ciento.

Los ejemplos que han sido presentados y las hipótesis avanzadas en la presente son con el fin de comunicar mejor ciertas facetas de la invención. El alcance de la invención es determinado solamente por el alcance de las reivindicaciones en apéndice.

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.

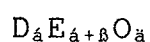
2. Material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, donde la membrana de cerámica densa está hecha a partir de óxido metálico mezclado cristalino en forma particulada al comprimir el óxido particulado

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 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



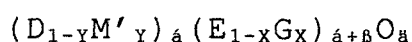
donde D comprende por lo menos un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de magnesio, calcio, estroncio y bario, E comprende por lo menos un elemento seleccionado a partir del grupo que consiste de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel, α es un número con el rango aproximadamente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

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; á 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

$$1,1 < (\acute{a} + \beta) / \acute{a} \leq 6,$$

y ä es un número que rinde la carga neutra del compuesto, donde la composición de óxido metálico mezclado

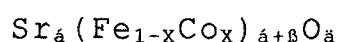
44
42

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



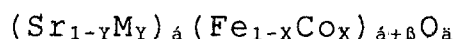
donde x es un número con el rango aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1; a es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4; β es un número con el rango de 0,1 a aproximadamente 20, tal que

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

y a 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; á es un número con el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 4; ß es un número con el rango de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20, tal que

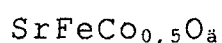
$$1,1 < (\acute{a} + \beta) / \acute{a} \leq 6,$$

y ã 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 ß 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 a 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.

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;

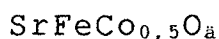
(b-12) un soporte poroso que comprende la aleación de por lo menos dos elementos metálicos, cuyo soporte tubular muestra estabilidad mecánica a temperatura de operación; y

(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.

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 a 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 ^{que?} 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 conductividad electrónica y conductividad del ión oxígeno, por consiguiente separar el oxígeno de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno; y

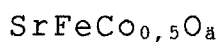
(e-16) poner a reaccionar por lo menos uno de los compuestos orgánicos con el oxígeno transportado a través de la membrana para formar productos de

46
48

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 dióxígeno 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 a 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 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.

MATERIALES COMPUESTOS PARA REACTORES DE MEMBRANA

RESUMEN

Los materiales compuestos de la invención, los cuales incluyen una cerámica a prueba de gas, un soporte metálico poroso y una zona interfacial en el espacio entre ello, eliminándose la necesidad de sellos metálicos entre dos de tales materiales diferentes. Se forman membranas de cerámica densa conductora del ión oxígeno sobre la aleación metálica porosa permitiendo una zona interfacial identificable por un gradiente de la composición, en por lo menos un elemento metálico a través de la zona interfacial entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso. Los procedimientos que usan materiales compuestos de conformidad con la invención, por ejemplo, son usados para la producción de gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno molecular, por lo cual la síntesis de gas es ventajosamente libre de diluyentes gaseosos deletéreos y/o inertes tales como nitrógeno.

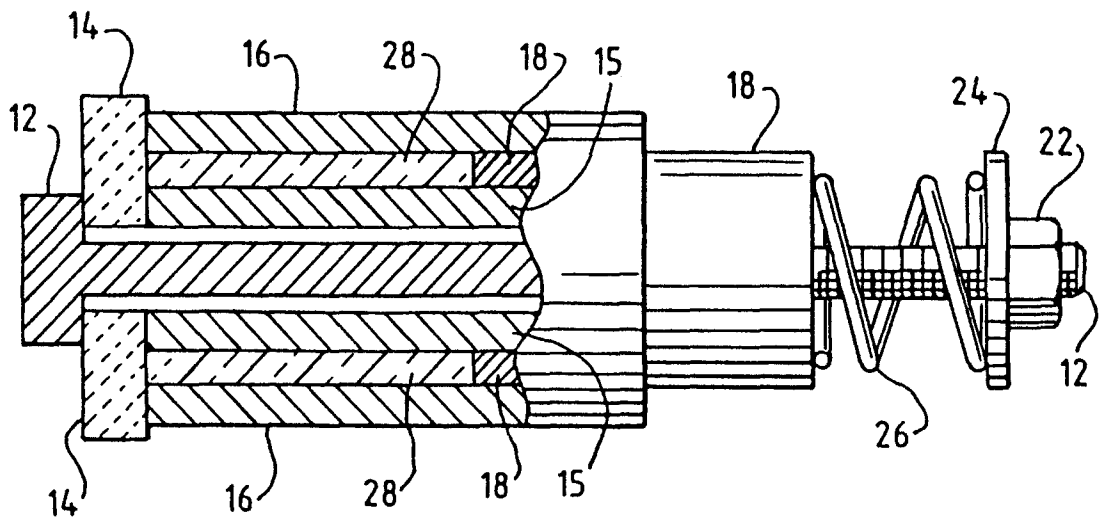


FIG. 1

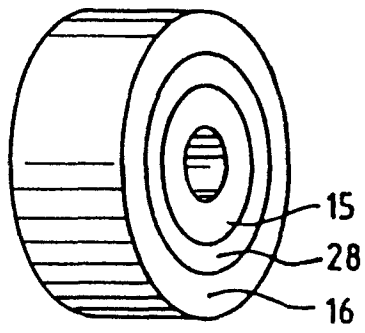


FIG. 2

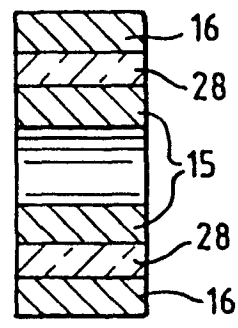


FIG. 3

52

O_K (69.551) = 11714.000

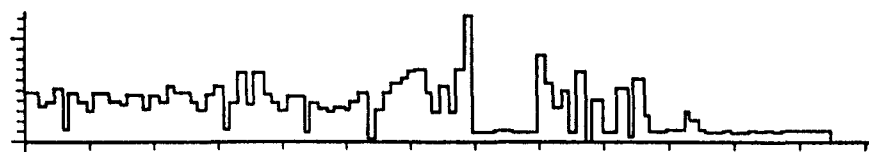


FIG. 5A

Sr_L (69.551) = 347.000

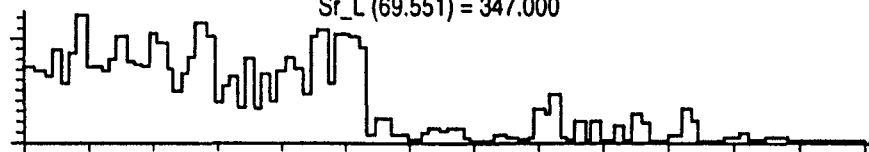


FIG. 5B

Cr_K (69.551) = 10608.000

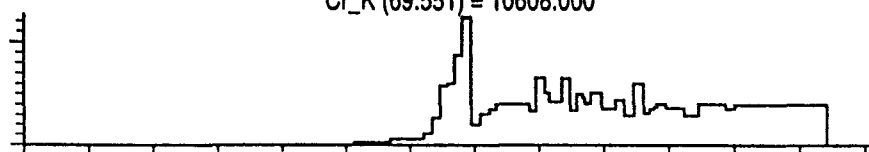


FIG. 5C

Fe_K (69.551) = 373.000

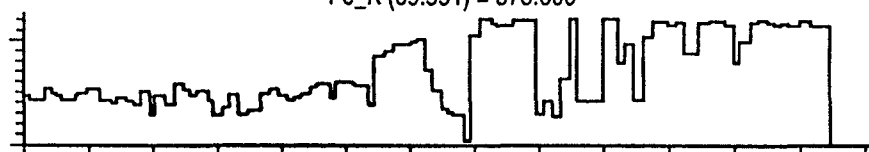


FIG. 5D

C_K (69.551) = 25.000

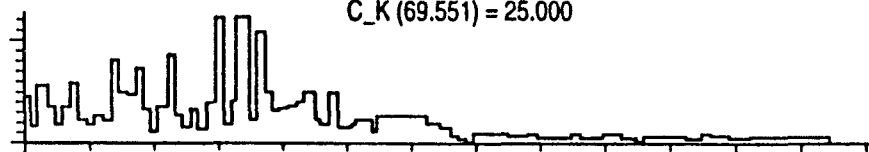


FIG. 5E

Ni_K (69.551) = 104.000

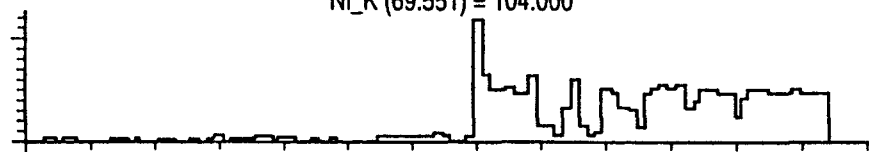


FIG. 5F

Retirado arte final para
publicación
2002-07-10 202013

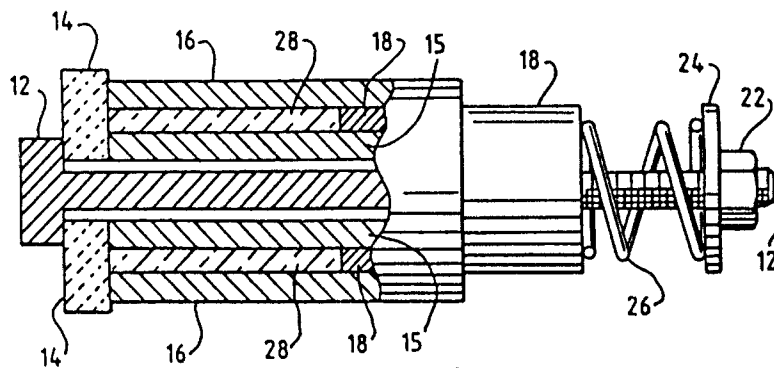


FIG. 1

EXTRACTO PARA PUBLICACION SOLICITUD DE PATENTE DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL	
(21) No. Solicitud (22) Fecha de presentación (30) Prioridad SI (31) No. de solicitud: 09/306,945 (32) Fecha de presentación: MAYO 7, 1999 (33) País: ESTADOS UNIDOS	(51) Int. Cl (71) Solicitante: BP AMOCO CORPORATION (72) Inventor (es) : 1) MARK S. KLEEFISCH 2) JOSEPH G. MASIN 3) CARL A. UDOVICH 4) THADDEUS P. KOBYLINSKI (74) Apoderado: DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
(54) Título: MATERIALES COMPUESTOS PARA REACTORES DE MEMBRANA	

(57)

Los materiales compuestos de la invención, los cuales incluyen una cerámica a prueba de gas, un soporte metálico poroso y una zona interfacial en el espacio entre ello, eliminándose la necesidad de sellos metálicos entre dos de tales materiales diferentes. Se forman membranas de cerámica densa conductora del ión oxígeno sobre la aleación metálica porosa permitiendo una zona interfacial identificable por un gradiente de la composición, en por lo menos un elemento metálico a través de la zona interfacial entre la membrana de cerámica densa y el soporte poroso. Los procedimientos que usan materiales compuestos de conformidad con la invención, por ejemplo, son usados para la producción de gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno molecular, por lo cual la síntesis de gas es ventajosamente libre de diluyentes gaseosos deletéreos y/o inertes tales como nitrógeno.

REQUISITOS MINIMOS PARA ADM

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00032439 00000000 Folios: 58
Fecha (AMD): 2000-05-05 16:40:22
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION [X]

MODELO DE UTILIDAD []

- ☒ Nombre e identificación del Solicitante []
☒ Nombre e identificación del Inventor []
☒ Título o nombre de la Invención []
☒ Descripción []
☒ Reivindicaciones []
☒ Resumen []
☒ Comprobante de Pago []

COMPLETA ☒

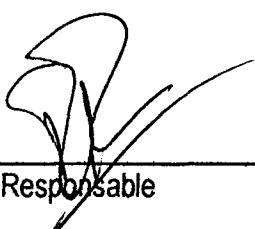
INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario []
- Nombre e identificación del inventor o diseñador []
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse []
- Representación gráfica []
- Comprobante de pago []

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Fecha: _____

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 00-032439

Fecha: 8 de mayo del 2000

Se certifica que:

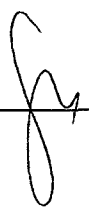
Desde fecha 16 de mayo de 1997,
del folio 91196 al folio 91202 del
libro de Protocolo N° 313, obra el poder
N° 17.471 conferido por AMOCO
CORPORATION

domiciliado(a) en Chicago. Illinois. E.U.A.

a la doctora DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
y CLAUDIA LUCIA CARO

Representante en Santafé de Bogotá D.C. Las
mismas

Facultad para desistir si.

Revisado 

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

430
2000.05-08

EXPEDIENTE 00-032439

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

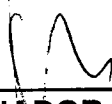
- | | | |
|-----------------|-----------------|--|
| SI [x] | NO [] | NO APLICABLE [] Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a). |
| SI [x] | NO [] | NO APLICABLE [] Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94). |
| SI [x] | NO [] | NO APLICABLE [] Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000). |
| SI [x] | NO [] | EXTEMPORANEAMENTE [] Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris. |
| SI [] | NO [x] | NO APLICABLE [] Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional. |
| SI [] | NO [x] | NO APLICABLE [] Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.). |
| SI [] | NO [x] | CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS |

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS: En todo caso, deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, **en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses**, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la pérdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- | | | |
|---------------|-----------------|--|
| SI [] | NO [X] | Se ajusta a los aspectos FORMALES indicados en la Decisión 344 y por tanto, |
| SI [] | NO [x] | Se recomienda PUBLICAR el extracto correspondiente. |

Santafé de Bogotá, D.C., 8 de mayo del 2000.


EXAMINADOR JURIDICO

62
59
130
2000-07-14

PRIMER EXAMEN DE FORMA

Radicación no 0-32439

Concepto Técnico no 1092 Clasificación Internacional de Patentes B01D 71/02

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|--|--|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☐ NO ☒ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C., 14-07-00

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202001

63
60

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE N° 00-32439
CONCEPTO TÉCNICO N° 1092

IPC: B01D71/02

Las siguientes son las observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

Tal como se presenta la solicitud muy confusa, puesto que en el título y en el resumen con el objeto y finalidad de la invención se hace referencia a materiales compuestos para reactores de membrana, sin embargo, en el capítulo reivindicatorio se tiene además del material compuesto para reactores de membrana, un módulo de tubo hueco para reactores de membrana que está definido nuevamente por las mismas características del material, de tal forma que parece ser lo mismo el material y el módulo de tubo hueco, también se reivindica un proceso para convertir compuestos orgánicos en productos con valor agregado, dicho proceso se encuentra por fuera del objeto de la solicitud, puesto que una cosa es el material de que está compuesto el reactor y otra muy diferente el proceso para convertir compuestos orgánicos en otros productos, además la caracterización de dicho proceso está dada por características que no tienen nada que ver con el proceso en referencia como es, la aplicación del reactor de membrana y por el proceso de preparación de un módulo de tubo hueco.

En consecuencia, se debe definir el verdadero objeto y finalidad de la invención de tal forma que nos permita tener una idea general de la invención y a que campo tecnológico pertenece.

Tanto en la descripción como en las reivindicaciones no es claro el significado de β respecto del signo de interrogación que aparece, así mismo no se entiende que se quiere decir con la expresión "es un número que rinde la carga neutra" por lo tanto se debe corregir.

Las unidades de espesor "ím" y de presión se deben expresar según el Sistema Internacional de unidades (SI).

Se debe corregir el encabezado de la reivindicación 1 en cuanto a que no es el material compuesto de reactores de membrana sino el material compuesto para reactores de membrana, también se debe definir no sólo por los componentes que conforman el material sino además por la manera como está conformado, es decir, que la membrana cerámica está en medio de dos soportes y que por lo tanto no hay un soporte sino dos, así como también hay dos zonas interfaciales, dicho material se debe caracterizar tanto por sus componentes como por la forma como estén dispuestos esos componentes.

En cuanto a la reivindicación 2 y la 3 hay que aclarar que una cosa es que la membrana cerámica esté hecha de óxido metálico lo que sí caracteriza al material y otra cosa es la forma como se prepara ese material, no se puede caracterizar la reivindicación del material por el proceso de preparación del mismo.

Las reivindicaciones de módulo de tubo hueco definen la misma materia de las reivindicaciones de material compuesto para reactores de membrana con un encabezado distinto por lo tanto no tiene sentido reivindicar lo mismo dos veces.

La reivindicación 12 define la misma materia de la 1 con un encabezado distinto.

Respecto a la reivindicación 13 tampoco el tubo hueco de reactores de membrana se caracteriza por el proceso de preparación del mismo.

La reivindicación 14 define características del material, además hace referencia a la descripción lo cual no es correcto ya que por norma las reivindicaciones no se deben referir a la descripción sino que deben ser claras por sí misma.

64
61

Las reivindicaciones 16 a 20 se encuentran por fuera del objeto de la solicitud por las razones dadas arriba.

Es de anotar que la expresión "aproximadamente" resulta muy ambigua, le resta precisión a las reivindicaciones.

De acuerdo a las observaciones realizar las correcciones necesarias y presentar **nuevo capítulo reivindicatorio completo**, de tal forma que sea claro, preciso y guarde unidad de invención.

Se recomienda colocar en el resumen del extracto para la publicación las reivindicaciones principales.

Examinador Técnico de Patentes
202001

Santa Fe de Bogotá, 14 de julio de 2000

62
65

EXPEDIENTE 00-032439

430
2000-07-27

AUTO 1406

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido

ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 25 JUL 2000

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C. 27 JUL 2000 notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI ☐ NO ☐

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA