



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-001679-00000-0000

Fecha: 2014-01-07 14:47:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 55

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: MÉTODO Y APARATO PARA PRODUCIR GAS DE SÍNTESIS

51. CLASIFICACION INTRNACIONAL

71. SOLICITANTE: PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.

DOMICILIO: Danbury, CT, Estados Unidos de América

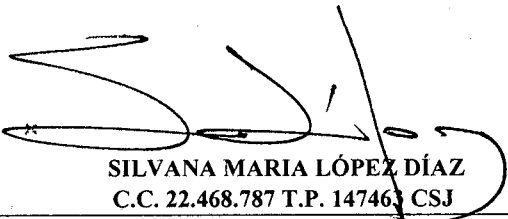
74. APODERADO SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

22. BOGOTÁ, D.C.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO radicación  No. 14-001679- -00000-0000 Fecha: 2014-01-07 14:47:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 55
--	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL – PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No. PCT/US2012/045515 Fecha 05 de Julio de 2012			
Publicación Internacional No. WO 2013/009559 A1 Fecha 17 de Enero de 2013			
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
MÉTODO Y APARATO PARA PRODUCIR GAS DE SÍNTESIS			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) C01B 3/38		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN: 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06810 No. TELÉFONO:			
CIUDAD: Danbury, CORREO ELECTRONICO:			
PAÍS DE RESIDENCIA: Estados Unidos de América LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Estados Unidos de América			
7	INVENTOR (ES) VER HOJA ANEXA		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
DIRECCIÓN		CIUDAD	ESTADO PAÍS RESIDENCIA
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS LÓPEZ DÍAZ		NOMBRES SILVANA MARIA	IDENTIFICACIÓN C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ
DIRECCIÓN Cra. 11 No. 86 – 53, Piso 6 No. TELÉFONO 6181088			
CIUDAD Bogotá, D.C. CORREO ELECTRÓNICO notificaciones@clarkemodet.com.co.			
PAÍS Colombia			
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☐ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
1.Estados Unidos de América		US	(32) FECHA AAA/MM/DD
			2011/07/08

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 14-000343//	Fecha 03/01/2014
16	FIRMA DEL APODERADO :		
 SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios: 39		9. ☐ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 15		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. Regla 4.17	
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

ANEXO INVENTORES

- 1.) **KELLY, Sean, M.**
(108 Caversham Woods, Pittsford, NY 14534 Estados Unidos de América);
- 2.) **KROMER, Brian, R.**
(154 Sanders Rd, Apt 6, Buffalo NY 14216 Estados Unidos de América);
- 3.) **LITWIN, Michael, M.**
(346 George Urban Blvd, Cheektowaga, Ny 14225, Estados Unidos de América);
- 4.) **ROSEN, Lee, J.**
(176 Crescent Ave, Buffalo, NY 14214, Estados Unidos de América);
- 5.) **CHRISTIE, Gervase, Maxwell**
(186 Meadowview Lane, Amherst, NY, Estados Unidos de América);
- 6.) **WILSON, Jamie, R.**
(9 Apple Ridge, Unit 2, Maynard, MA 01754, Estados Unidos de América);
- 7.) **KOSOWSKI, Lawrence, W.**
(9640 Darien Rd, Colden, NY 14170, Estados Unidos de América);
- 8.) **ROBINSON, Charles.**
(2184 Main St., Lawtons, NY 14091, Estados Unidos de América);

MÉTODO Y APARATO PARA PRODUCIR GAS DE SÍNTESIS

Campo de la Invención

[0001] La presente invención proporciona un método y aparato para producir un producto de gas de síntesis en el cual una corriente que contiene hidrógeno compuesta por un gas de síntesis, que contiene preferiblemente no más de 20 % en volumen de metano se hace reaccionar con oxígeno penetrando a través de una membrana de transporte de oxígeno para generar calor a fin de calentar la membrana y mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico de las reacciones de reformado de metano con vapor realizadas en un reactor catalítico separado diseñado para producir el producto de gas de síntesis.

Antecedentes

[0002] El gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono es producido para una variedad de aplicaciones industriales, por ejemplo, la producción de hidrógeno y la producción de combustible sintético y productos químicos. Convencionalmente, el gas de síntesis se produce en un reformador a fuego directo en el cual gas natural y vapor son reformados al gas de síntesis en los tubos del reformador llenos con catalizador. Los requerimientos de calentamiento endotérmico para las reacciones de reformado de metano con vapor que ocurren dentro de los tubos del reformador son proporcionados por quemadores que calientan el horno alimentados por parte del gas natural. Para aumentar el contenido de hidrógeno en el gas de síntesis, el gas de síntesis puede ser sometido a reacciones de desplazamiento de agua-gas para hacer reaccionar el vapor residual en el gas de síntesis con el monóxido de carbono.

[0003] Estos reformadores de metano con vapor están optimizados para la producción de hidrógeno y típicamente son alimentados con una corriente de reactivo que contiene hidrocarburos y vapor en una proporción de vapor a carbono de 1,5 a 3,5, dependiendo de la cantidad de dióxido de carbono en la corriente del reactivo, para así producir el gas de síntesis con una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 3 o mayor. Esto no es óptimo para producir gas de síntesis para la producción de combustibles sintéticos tales como en la síntesis de Fisher-Tropsch o la síntesis de metanol donde es más

deseable una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,8 a 2,0 en el gas de síntesis. En consecuencia, cuando la producción de combustible sintético es un uso deseado del gas de síntesis, se utiliza normalmente un reformador autotérmico en el cual la proporción de vapor a carbono del reactivo es típicamente entre 0,5 y 0,6. En un reactor de este tipo, se utiliza oxígeno para quemar parte de la alimentación a fin de crear vapor y calor adicional para reformar los hidrocarburos contenidos en la alimentación al gas de síntesis. Por lo tanto, para una instalación a gran escala, puede ser necesaria una planta de separación de aire para suministrar el oxígeno.

[0004] Como se puede apreciar, los métodos convencionales para producir un gas de síntesis tales como los que se mencionaron anteriormente son costosos e involucran instalaciones complejas. Con el fin de superar la complejidad y el costo de tales instalaciones se ha propuesto generar el gas de síntesis dentro de reactores que utilizan una membrana de transporte de oxígeno para suministrar oxígeno y así generar el calor necesario para mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico de las reacciones de reformado de metano con vapor. Una membrana de transporte de oxígeno típica tiene una capa densa que, siendo impermeable al aire u otro gas que contenga oxígeno, transportará iones de oxígeno cuando se somete a una temperatura operacional elevada y a una diferencia de presión parcial de oxígeno a través de la membrana. Esta diferencia de presión parcial de oxígeno puede ser producida comprimiendo el aire suministrado o a partir de la combustión de hidrocarburos alimentados a un lado permeable de la membrana y mantenida por el oxígeno permeado o una combinación de los dos métodos.

[0005] Por ejemplo, en las patentes de EE.UU. No. 6.048.472 y 6.110.979, una alimentación de gas reactivo se combina con vapor. La alimentación de gas reactivo puede ser gas natural, nafta u otro gas que contenga hidrocarburos. Esta corriente de alimentación combinada se calienta a continuación y se introduce a un pre-reformador adiabático para producir una corriente intermedia que contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor, hidrógeno y metano. La corriente intermedia puede combinarse con dióxido de carbono y vapor. La corriente de reactivo resultante es

entonces introducida con aire en el lado reactivo y en el lado oxidante, respectivamente, de un reformador de membrana de transporte de oxígeno. El reformador de membrana de transporte de oxígeno posee una membrana de transporte de oxígeno que separa el lado reactivo y el lado oxidante del reformador. El gas reactivo reacciona con oxígeno que ha permeado a través de la membrana de transporte de oxígeno para producir un gas de síntesis. Preferiblemente, un catalizador de reformado se aplica por lo menos a una porción de la superficie del lado reactivo de la membrana de transporte de oxígeno o se empaca en el lado reactivo para promover las reacciones de reformado.

[0006] La patente de EE.UU. No. 6.114.400 divulga un sistema integrado en el cual un reformador de membrana de transporte de oxígeno está conectado a un reactor aguas abajo tal como un reactor de Fischer-Tropsch para producir un producto líquido. En todas estas patentes la presencia de la fase de pre-reformado evita la degradación de hidrocarburos de orden superior presentes en la corriente de alimentación del reactivo y la deposición de carbono resultante que de lo contrario se produciría si los hidrocarburos de orden superior hubieran sido alimentados directamente al reactor. Esta deposición de carbono puede degradar el catalizador de reformado utilizado en conjunto con el reactor de membrana de transporte de oxígeno.

[0007] La patente de EE.UU. No. 6.296.686 divulga un reactor en el cual se suministra calor a una reacción de reformado endotérmica dentro de un canal de reacción separado de un canal de aire por una membrana de transporte de oxígeno. Un gas reactivo, por ejemplo, metano, que fluye a través del canal de reacción es quemado con oxígeno permeado a fin de proporcionar el calor para mantener la reacción de reformado. Más calor se suministra a la reacción de reformado quemando un combustible con retenido o un combustible con un segundo permeado producido por otra membrana de transporte de oxígeno o dentro de un canal de combustión. Alternativamente, se puede situar una membrana de transporte de oxígeno entre un canal de aire y un canal de combustión y entre el canal de combustión y el canal de reacción se coloca una barrera. En este caso, la membrana de transporte de oxígeno suministra oxígeno permeado para mantener la

combustión de un combustible en el canal de combustión y así generar el calor que se transfiere al canal de reacción.

[0008] La solicitud de patente de EE. UU. Serie No. 2008/0302013 divulga un sistema de reactor de etapas con una configuración secuencial de las etapas del reactor para producir un producto de gas de síntesis. Cada una de las etapas del reactor tiene un lado oxidante separado de un lado reactivo por una membrana de transporte de oxígeno. Los lados reactivos están unidos de modo que una corriente de reactivo que contiene metano y vapor se introduce en el sistema y reacciona secuencialmente con el oxígeno que penetra a través de la membrana para producir un producto de gas de síntesis que se utiliza en un reactor aguas abajo tal como un reactor de Fischer-Tropsch. Lechos de catalizador pueden ser situados en el lado reactivo de las etapas del reactor o pueden colocarse entre las etapas del reactor. Tanto vapor como un gas reactivo proveniente de un proceso aguas abajo que utiliza el gas de síntesis pueden introducirse en la alimentación entre las etapas. La presencia de las múltiples etapas permite que la temperatura dentro de cada una de las etapas de reacción pueda ser controlada para evitar que la membrana de transporte de oxígeno se degrade y para controlar la deposición de hollín a través del sistema de membrana.

[0009] La solicitud de patente de EE.UU. Serie No. 2006/0029539 divulga otros ejemplos de sistemas de reactores con etapas que pueden emplear membranas de transporte de oxígeno en los cuales el aire u otra corriente que contiene oxígeno alimentada a cada una de las etapas puede ser controlada para controlar las temperaturas y la conversión que se puede obtener en la producción de un gas de síntesis.

[0010] El problema con todos los sistemas del arte previo identificados anteriormente es que una membrana de transporte de oxígeno opera a altas temperaturas de aproximadamente 900 °C a 1100 °C. Cuando hidrocarburos tal como metano y otros hidrocarburos de orden superior son sometidos a estas temperaturas se producirá formación de carbono. Además, cuando el oxígeno es suministrado por una membrana de transporte de oxígeno directamente al reactor, el área superficial de la membrana se distribuye a lo largo del reactor. Por lo tanto, la distribución de oxígeno no es uniforme

a lo largo del reactor. En otras palabras, una cantidad suficiente de oxígeno no está disponible generalmente en o cerca de la entrada al reactor. Esto también resulta en un problema de formación de carbono agravado en la entrada que es especialmente el caso en proporciones bajas de vapor a carbono. En cualquier caso, un reactivo que contiene metano y vapor producirá un flujo relativamente bajo de oxígeno a través de la membrana dando lugar a que el área de la membrana necesaria para un reactor así sea mayor, lo que se añadirá al costo y complejidad en este tipo de reactor o sistema. Además, un catalizador de reformado de metano con vapor debe reemplazarse periódicamente. En diseños de reactores del arte previo donde se emplea el catalizador adyacente a la membrana de transporte de oxígeno, el reemplazo del catalizador se vuelve un ejercicio costoso si no impráctico.

[0011] La presente invención, en uno o más aspectos, proporciona un método y un aparato en el cual la membrana de transporte de oxígeno no se utiliza directamente para hacer reaccionar a los componentes del vapor y del metano de la alimentación de reactivo, sino por el contrario, para generar el calor necesario a fin de mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico de las reacciones de reformado de metano con vapor dentro de un reactor separado, superando así los problemas identificados anteriormente.

Resumen de la Invención

[0012] La presente invención proporciona, en un aspecto, un método para producir un producto de gas de síntesis. Según este método, los lados de permeación y retención de al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno, configurado para separar el oxígeno a través del transporte de iones oxígeno, entran en contacto con una corriente que contiene hidrógeno formada a partir de un gas de síntesis que contiene preferentemente no más de 20 % en volumen de metano, hidrógeno y una corriente que contiene oxígeno, respectivamente. La corriente que contiene hidrógeno se hace reaccionar con el oxígeno transportado a través del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno, generando así calor, una corriente de producto de reacción calentada y una corriente de retenido calentada. La corriente de producto de

reacción calentada se combina con una corriente de reactivo para formar una corriente combinada compuesta por hidrocarburos aportados por la corriente de reactivo y vapor aportado, al menos por la corriente de producto de reacción calentada. Los hidrocarburos y el vapor contenidos en la corriente combinada se hacen reaccionar en al menos un reactor catalítico para producir una corriente de gas de síntesis. El calor generado por el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno hacia el al menos un reactor catalítico por radiación proveniente del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno y por transferencia de calor indirecta desde la corriente caliente de retenido hacia el al menos un reactor catalítico ayuda a mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico de la reacción de reformado de metano con vapor. El producto de gas de síntesis se produce a partir de al menos parte de la corriente de gas de síntesis.

[0013] A diferencia del estado de la técnica, la membrana de transporte de oxígeno se utiliza para generar calor y potencialmente vapor para el reformado de metano con vapor y este calor se transfiere a un reactor catalítico separado. Una gran ventaja en esta configuración es que la combustión del gas de síntesis con oxígeno permeado es una reacción mucho más rápida que la del metano o la del metano e hidrocarburos de orden superior. En el arte previo, generalmente una corriente pre-reformada que sería principalmente metano y vapor es quemada en el lado de permeación de una membrana de transporte de oxígeno que también contiene un catalizador para promover las reacciones de reformado de metano con vapor. En consecuencia, un sistema reactivo de acuerdo a la presente invención puede usar un área de membrana de transporte de oxígeno mucho menor que un reactor del arte previo. Esto se traduce en un sistema reactivo de acuerdo con la presente invención que es menos complejo y costoso que los sistemas del estado de la técnica y además, es menos susceptible de fallar. Además, puesto que el reactor catalítico es una unidad separada, el catalizador puede ser remplazado más fácilmente que en un sistema del arte previo, en el cual el catalizador está incorporado en un elemento de la membrana de transporte de oxígeno.

[0014] Una corriente de vapor suplementaria puede introducirse en al menos una de la corriente que contiene hidrógeno y la corriente de reactivo. Una corriente de dióxido de carbono puede introducirse en al menos una de la corriente de producto de reacción calentada, la corriente de reactivo, la corriente que contiene hidrógeno y la corriente combinada para obtenerse algo de reformado en seco dentro del reactor catalítico. La corriente que contiene oxígeno puede ser precalentada a través de intercambio de calor indirecto con la corriente caliente de retenido antes de ser introducida al lado de retención de la al menos una membrana de transporte de oxígeno. La corriente del gas de síntesis se puede dividir de tal forma que el producto de gas de síntesis se forme a partir de parte de la corriente de gas de síntesis y la corriente que contiene hidrógeno se forme a partir de otra parte de la corriente de gas de síntesis que se recicla al lado de permeación del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno. La corriente de gas de síntesis se puede enfriar al menos en parte mediante la adición de agua o vapor a la corriente de gas de síntesis antes de dividir la corriente de gas de síntesis.

[0015] Una corriente de vapor suplementario se puede introducir en al menos una de la corriente que contiene hidrógeno y la corriente de reactivo. El al menos un reactor catalítico puede tener una sección depuradora calentada por un quemador auxiliar alimentado por un combustible aumentando así la temperatura de equilibrio en la salida del al menos un reactor catalítico y reduciendo la pérdida de metano de este reactor o reactores. El retenido calentado también mantiene la combustión del combustible en el quemador auxiliar antes de precalentar la corriente que contiene oxígeno.

[0016] El al menos un reactor catalítico puede ser por lo menos un primer reactor catalítico. La corriente que contiene hidrógeno se forma, al menos en parte, haciendo reaccionar hidrocarburos adicionales y el vapor adicional en el al menos un segundo reactor catalítico. El calor también puede ser transferido al segundo reactor catalítico por radiación y transferencia de calor indirecta desde la corriente caliente de retenido para suministrar los requerimientos de calentamiento endotérmico de la reacción de los hidrocarburos adicionales y del vapor adicional.

[0017] En otro aspecto, la presente invención proporciona un aparato para producir un producto de gas de síntesis. Este aparato se compone de al menos un elemento de membrana de transporte de oxígeno configurado para separar el oxígeno de la corriente que contiene oxígeno al hacer contacto con un lado de retención del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno y quemar una corriente que contiene hidrógeno formada por un gas de síntesis que contiene preferiblemente no más de 20 % de metano en un lado de permeación del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno en presencia de oxígeno permeado. Esta combustión genera calor, una corriente de producto de reacción calentada y una corriente de retenido calentada.

[0018] El al menos un reactor catalítico está configurado para hacer reaccionar los hidrocarburos y el vapor a fin de producir una corriente de gas de síntesis y de ese modo, para, al menos en parte, producir el producto de gas de síntesis. El al menos un reactor catalítico está conectado con al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno de tal forma que la corriente de producto de reacción caliente se combina con una corriente de reactivo que contiene los hidrocarburos para formar una corriente combinada que comprende los hidrocarburos aportados por la corriente de reactivo y vapor aportado, al menos por la corriente de producto de reacción caliente que se introduce en el al menos un reactor catalítico. El al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno y el al menos un reactor catalítico se colocan uno con respecto al otro dentro de una carcasa aislada alargada de tal modo que el calor se irradia desde el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno hacia el al menos un reactor catalítico e indirectamente se transfiere desde la corriente de retenido caliente hasta el al menos un reactor catalítico para ayudar a mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico de la reacción de reformado de metano con vapor.

[0019] El al menos un elemento de separación de oxígeno también puede estar en comunicación fluida con el al menos un reactor catalítico de tal modo que el producto de gas de síntesis se forma a partir de una primera parte de la corriente de gas de síntesis y la corriente que contiene hidrógeno se forma a partir de una segunda parte de la

corriente de gas de síntesis. Se proporciona un medio para enfriar la corriente de gas de síntesis y para reciclar la segunda parte de la corriente de gas de síntesis hacia el lado de permeación del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno.

[0020] El medio de refrigeración y reciclo puede constar de una red de intercambio de calor convectivo y una red de flujo. La red de intercambio de calor convectivo tiene una serie de intercambiadores de calor en comunicación fluida con el al menos un reactor catalítico. Estos intercambiadores de calor están configurados para enfriar la corriente de gas de síntesis a través de intercambio de calor indirecto con: la segunda parte de la corriente del gas de síntesis; la corriente de reactivo; una corriente que contiene hidrocarburos conteniendo los hidrocarburos; agua de alimentación de la caldera, de tal modo de incrementar el vapor sobrecalentado y una corriente de vapor frío; y agua de refrigeración. La red de flujo está asociada con la red de intercambio de calor convectivo para introducir la corriente de vapor frío a la corriente de gas de síntesis antes de la serie de intercambiadores de calor, para introducir al menos parte del vapor sobrecalentado en la corriente que contiene hidrocarburos después de haber sido calentada, para formar así la corriente de reactivo y para dividir la corriente de gas de síntesis después de haber intercambiado calor indirectamente con la corriente que contiene hidrocarburos y el agua de alimentación de la caldera en la primera y segunda parte de la corriente de gas de síntesis. También se incluye un soplador de reciclo conectado a la red de flujo para reciclar la segunda parte de la corriente de gas de síntesis hacia el lado de permeación de la al menos una membrana de transporte de oxígeno y un tambor separador conectado a la red de intercambio de calor convectiva para eliminar el condensado de la corriente de gas de síntesis después de haber sido enfriada, para producir así el producto de gas de síntesis.

[0021] Un intercambiador de calor puede ser conectado al dispositivo de separación de oxígeno y configurado de tal manera que la corriente que contiene oxígeno sea precalentada a través de intercambio de calor indirecto con la corriente de retenido caliente antes de ser introducida al lado de retención del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno. El al menos un reactor catalítico puede tener una

sección depuradora situada dentro de un conducto que contiene un quemador alimentado por un combustible aumentando de esa forma, la temperatura de equilibrio en la salida del al menos un reactor catalítico y reduciendo la pérdida de metano de este reactor o reactores. El quemador del conducto se coloca entre el dispositivo de separación de oxígeno y el intercambiador de calor de tal modo que el retenido caliente mantiene la combustión del combustible dentro del quemador del conducto antes de precalentar la corriente que contiene oxígeno en el intercambiador de calor.

[0022] En una modalidad específica de la presente invención, el al menos un reactor catalítico es al menos un primer reactor catalítico y al menos se proporciona un segundo reactor catalítico que está configurado para hacer reaccionar más hidrocarburos contenidos en una corriente de reactivo secundaria con más vapor, produciendo así una corriente de gas de síntesis secundaria. El lado de permeación del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno está conectado con el al menos un segundo reactor catalítico de tal manera que la corriente que contiene hidrógeno se forma, al menos en parte, a partir de la corriente del gas de síntesis secundaria. El al menos un segundo reactor catalítico se coloca de tal forma que el calor generado por el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno es también transferido por radiación y a través de transferencia de calor indirecto desde la corriente de retenido caliente hasta el al menos un segundo reactor catalítico para ayudar a mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico de la reacción de reformado de metano con vapor.

[0023] El al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno puede adoptar una configuración tubular y los lados de permeación y retención pueden estar situados en las superficies interna y externa del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno. La carcasa aislada alargada del reactor con aberturas opuestas que se encuentran en extremos opuestos aloja el dispositivo de separación de oxígeno y el al menos un reactor catalítico de tal forma que la corriente que contiene oxígeno se introduce en una de las aberturas opuestas y la corriente de retenido caliente es descargada desde la otra de las aberturas opuestas. El al menos un reactor catalítico está

frente al por lo menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno de manera tal que el calor se irradia al por lo menos un reactor catalítico y la corriente que contiene oxígeno hace contacto con el lado de retención de la al menos una membrana de transporte de oxígeno y a partir de ahí, la corriente de retenido caliente entra en contacto con el al menos un reactor catalítico para transferir calor desde la corriente de retenido caliente antes de ser descargada desde la otra de las aberturas opuestas. En una modalidad de la presente invención donde hay al menos un segundo reactor catalítico, el al menos un segundo reactor catalítico está situado aguas abajo del al menos un primer reactor catalítico y también está frente al por lo menos un elemento de membrana de transporte de oxígeno de tal forma que el calor se irradia tanto al por lo menos un primer reactor catalítico como al por lo menos un segundo reactor catalítico. Además, la corriente que contiene oxígeno entra en contacto con el lado de retenido del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno y a partir de ahí, la corriente de retenido caliente hace contacto con el al menos un reactor catalítico y el al menos un segundo reactor catalítico para transferir también el calor desde la corriente de retenido caliente hasta el al menos un segundo reactor catalítico antes de ser descargada desde la otra de las aberturas opuestas.

[0024] En cualquier modalidad de la presente invención el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno puede estar formado por una pluralidad de tubos de membrana de transporte de oxígeno y el al menos un reactor catalítico puede estar formado por tubos reactores que contienen un catalizador para promover la reacción de reformado de metano con vapor y tiene entradas en un extremo de cada uno de los tubos reactores y salidas en el otro extremo de los tubos reactores para descargar la corriente de gas de síntesis. La pluralidad de tubos de membrana de transporte de oxígeno y de tubos reactores pueden estar contenidos dentro de módulos.

[0025] En una modalidad preferida, los módulos tienen la pluralidad de tubos de membrana de transporte de oxígeno colocados de manera de rodear los tubos reactores centrales. Unos colectores de entrada están conectados a los tubos de membrana de transporte de oxígeno para introducir la corriente que contiene hidrógeno a los tubos de

membrana de transporte de oxígeno y unos colectores de salida están conectados a los tubos de membrana de transporte de oxígeno para recibir la corriente de producto de combustión calentada. Los colectores de salida están conectados a las entradas de los tubos reactores centrales de tal forma que la corriente de producto de combustión caliente se combina con una corriente que contiene hidrocarburos, para formar una corriente combinada que se someterá a la reacción de reformado de metano con vapor. Los módulos se configuran de forma que un factor de vista entre cada uno de los tubos centrales del reformador y los tubos de membrana de transporte de oxígeno que irradian calor a cada uno de los tubos centrales del reformador sea mayor o igual a 0,5.

Breve Descripción de las Figuras

[0027] Aunque la especificación concluye con reivindicaciones que señalan claramente el tema de discusión que los solicitantes consideran su invención, se cree que la invención se entenderá mejor cuando se toma en conexión con los dibujos adjuntos en los cuales:

[0028] La Figura 1 es una ilustración esquemática de un aparato diseñado para llevar a cabo un método de conformidad con la presente invención;

[0029] La Figura 2 es una ilustración esquemática de una modalidad alternativa de un aparato diseñado para llevar a cabo un método de conformidad con la presente invención;

[0030] La Figura 3 es una ilustración esquemática, fragmentaria del aparato de la Figura 1 que muestra una configuración de las membranas de transporte de oxígeno y de los reactores catalíticos dentro de una carcasa aislada alargada;

[0031] La Figura 4 es una ilustración esquemática, fragmentaria del aparato de la Figura 2 que muestra una configuración de las membranas de transporte de oxígeno y de los reactores catalíticos dentro de una carcasa aislada alargada;

[0032] La Figura 5 es una modalidad alternativa de la Figura 3;

[0033] La Figura 6 es una vista en perspectiva de un módulo de conformidad con la presente invención que incorpora tubos de membrana de transporte de oxígeno y un tubo reactor central en una integración de transferencia de calor ventajosa;

[0034] La Figura 7 es una vista en perspectiva de un sub-ensamblaje de las membranas de transporte de oxígeno utilizado en el módulo que se muestra en la Figura 6;

[0035] La Figura 8 es una vista en perspectiva de la parte inferior de un elemento tipo placa utilizado en el módulo que se muestra en la Figura 6;

[0036] La Figura 9 es una vista en perspectiva de la parte superior de una primera placa utilizada en el elemento tipo placa que se muestra en la Figura 8;

[0037] La Figura 10 es una vista en perspectiva, fragmentaria de la Figura 6 con porciones despiezadas para mostrar las características internas del módulo de la Figura 6; y

[0038] La Figura 11 es una ilustración esquemática, seccional de una configuración de los módulos del reactor que se muestran en la Figura 6 empleados en una carcasa aislada alargada de un reactor que se muestra en la Figura 3.

[0039] En aras de evitar repetición, los elementos comunes en las diversas figuras utilizan los mismos números, donde la explicación de tales elementos no cambiará de figura a figura.

Descripción Detallada

[0040] Con referencia a la Figura 1, se ilustra un aparato 1 que está diseñado para producir un producto de gas de síntesis a través del reformado de metano con vapor de hidrocarburos. El aparato 1 incluye uno o más elementos de membrana de transporte de oxígeno de los cuales se ilustra un elemento de membrana de transporte de oxígeno 2. El elemento de membrana de transporte de oxígeno 2 suministra calor por radiación y transferencia de calor por convección para suministrar los requerimientos de calentamiento endotérmico de un reactor catalítico 3 dentro del cual se hacen reaccionar los hidrocarburos y el vapor para producir un gas de síntesis. Como es bien conocido en el arte, a altas temperaturas, de 700 a 1100 °C, el vapor reacciona con metano para producir un gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono. El reactor catalítico 3, como es conocido en el arte, contiene un catalizador, típicamente de níquel, para promover esta reacción de reformado de metano con vapor. Además, ocurren reacciones de desplazamiento de agua-gas en las cuales el monóxido de carbono

reacciona con el vapor para producir dióxido de carbono e hidrógeno. Aunque la reacción de desplazamiento de agua-gas es exotérmica, la reacción de reformado de metano con vapor es endotérmica y requiere un suministro de calor al reactor catalítico. El dióxido de carbono también reaccionará con metano en reacciones denominadas reacciones de reformado seco para producir también el gas de síntesis. En este sentido, se puede agregar dióxido de carbono para tal propósito. El gas de síntesis resultante es una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua y otros componentes conocidos tales como metano sin reaccionar, conocido en el arte como pérdida de metano. El gas de síntesis es opcionalmente enfriado y comprimido dentro de una sección convectiva 4 para producir el producto de gas de síntesis y una corriente de reciclo que se alimenta de nuevo al dispositivo de membrana de transporte de oxígeno 2 para una combustión con oxígeno permeado a fin de generar el calor necesario.

[0041] Como se desprende de la discusión anterior, el aparato 1 funciona de manera análoga a un reformador autotérmico, en el cual se añade oxígeno al reactivo para oxidar parcialmente algunos de los hidrocarburos contenidos en el reactivo a fin de generar el calor para mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico en general para el reformador de metano y vapor. Dicho esto, la combustión que ocurre dentro del dispositivo de membrana de transporte de oxígeno 2 estará típicamente por lo menos 50 % completa así que no habrá prácticamente nada de oxígeno molecular que quede para reaccionar con los hidrocarburos porque de lo contrario no será generado suficiente calor por el dispositivo de membrana de transporte de oxígeno 2 para mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico necesarios para las reacciones de reformado de metano con vapor que ocurren dentro del reactor catalítico 3. Otro punto a ser mencionado, es que si se intenta una operación dentro del aparato 1 en la cual los hidrocarburos contenidos en el reactivo fueran quemados dentro de la membrana de transporte de oxígeno 2, esta reacción será típicamente tan lenta que será poco práctico sino imposible generar el calor necesario para el reformado endotérmico de metano con vapor subsecuente porque los hidrocarburos no reaccionarán de forma apreciable dentro de una membrana de transporte de oxígeno. La presente invención se

aprovecha del hecho de que la oxidación del hidrógeno y del monóxido de carbono es una reacción particularmente rápida en la que parte del gas de síntesis generado por el reactor catalítico puede utilizarse para generar calor mientras que aún se permite una tasa razonable de producción del producto de gas de síntesis en el aparato 1.

[0042] Más específicamente, una corriente que contiene oxígeno 10 puede ser introducida por medio de un soplador 14 en un intercambiador de calor 12 con fines de precalentar la corriente que contiene oxígeno 10. El intercambiador de calor 12 podría ser un intercambiador de calor de tipo convectivo o un intercambiador de calor cíclico de tipo regenerativo de alta eficiencia. La corriente que contiene oxígeno 10 puede ser aire del ambiente o posiblemente una corriente proveniente de una sección del compresor de una turbina de gas. En este último caso, el soplador 14 y el intercambiador de calor 12 podrían no ser necesarios. Es de señalar que no es necesario o incluso deseado comprimir la corriente que contiene oxígeno 10. El soplador 14 se proporciona simplemente para impulsar la corriente que contiene oxígeno 10 a través del aparato 1 contra caídas de presión producidas por tuberías y similares. La corriente que contiene oxígeno 10 caliente se pone en contacto a continuación con el lado de retención 16 del elemento de la membrana de transporte de oxígeno 18 incorporado en el dispositivo de membrana de transporte de oxígeno 2. Aunque se ilustra solo un elemento de membrana de transporte de oxígeno 18 como tal, como se les ocurriría a los entendidos en la materia, puede haber muchos de estos elementos en una aplicación industrial de la presente invención y el dispositivo de membrana de transporte de oxígeno 2 podría ser tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 incorporados en un módulo 120 a explicarse posteriormente. Como también será discutido, el elemento de membrana de transporte de oxígeno 18 está formado por una cerámica capaz de conducir iones de oxígeno a una elevada temperatura operacional. Los iones de oxígeno penetran a través del elemento de membrana de transporte de oxígeno 18 en la dirección de la flecha 20 hacia el lado de permeación 22 del elemento de membrana de transporte de oxígeno 18.

[0043] Como resultado de la separación del oxígeno y la combustión que ocurre en el lado de permeación 22 del elemento de membrana de transporte de oxígeno 18, se forma una corriente caliente de retenido 24 que, después de transferir calor al reactor catalítico 3, puede opcionalmente introducirse en un quemador de conducto 26 y utilizarse para mantener la combustión de un flujo de combustible 28 para producir una corriente de gas de combustión calentada 30 que se introduce en el intercambiador de calor 12 con el fin de precalentar la corriente que contiene oxígeno 10 a través del intercambio de calor indirecto. La corriente del gas de combustión refrigerado resultante 32 se descarga del intercambiador de calor 12. Aunque no se ilustra, si es necesario, se puede inyectar aire suplementario en el quemador del conducto 26 para mantener la combustión. Es de notar que son posibles modalidades en las cuales el quemador del conducto 26 no se utiliza y la corriente de retenido se introduce directamente en el intercambiador de calor 12 a fin de precalentar la corriente que contiene oxígeno 10. En este sentido, la corriente que contiene oxígeno 10 puede hacer contacto con el lado de retención 16 de la membrana de transporte de oxígeno 18 a temperatura ambiente y sin calentamiento. Sin embargo, esto no sería térmicamente eficiente.

[0044] Una corriente que contiene hidrógeno 34 se introduce en el lado de permeación 22 del elemento de membrana de transporte de oxígeno 18 que es oxidado mediante la combustión de oxígeno permeado para producir una corriente de producto de combustión caliente 36. La corriente de producto de combustión caliente 36 se combina con una corriente de reactivo 38 para producir una corriente combinada 40 que contiene hidrocarburos y vapor que se introduce en el reactor catalítico 3 donde dicha corriente se somete a reacciones de reformando de metano con vapor para producir una corriente de gas de síntesis 42. Es de señalarse que son posibles modalidades de la presente invención en las cuales la corriente de reactivo solo contiene hidrocarburos tales como metano y alcanos de orden inferior y el vapor es aportado únicamente por la corriente de producto de combustión caliente. Como se expondrá, sin embargo, es preferible, no obstante, que se añada vapor tanto a la corriente de reactivo 38, como a la corriente de producto de combustión caliente 42 y a la corriente que contiene hidrógeno 34. Además,

como se ilustra, opcionalmente se puede añadir una corriente de dióxido de carbono 39 a la corriente de reactivo 38 o a la corriente combinada 40 o a la corriente de producto de combustión caliente 36 o posiblemente a la corriente que contiene hidrógeno 34 como una corriente 81, aguas arriba del intercambiador de calor 46 a efectos de mejorar el reformado seco que ocurre dentro del reactor catalítico 3.

[0045] La combustión de la corriente que contiene hidrógeno 34 produce calor que a través de radiación como generalmente lo indican las flechas 41, junto con la transferencia de calor convectiva proporcionada por la corriente de retenido caliente 24 que está en contacto con el reactor catalítico 3, calienta el reactor catalítico 3 para ayudar al menos en el suministro de los requerimientos de calentamiento endotérmico de las reacciones de reformado de metano con vapor que ocurren en el reactor catalítico 3. Si es necesario, también se pueden suministrar los requerimientos de calentamiento endotérmico a través de calentamiento indirecto con la utilización de quemadores auxiliares quemando parte de la corriente de reactivo 38 y alimentando el reactor catalítico 3.

[0046] La corriente de gas de síntesis 42 contiene hidrógeno, monóxido de carbono, vapor y dióxido de carbono y como se comentó anteriormente, otros componentes tales como posiblemente metano sin reaccionar. La sección convectiva 4 está diseñada para enfriar la corriente de gas de síntesis 42 y reciclar parte de la corriente de gas de síntesis para formar la corriente que contiene hidrógeno 34. Prácticamente, es necesario enfriar la corriente de gas de síntesis 42 antes de reciclar esta corriente a un soplador de reciclo 78. La sección convectiva 4 también está diseñada de modo que al enfriar la corriente de gas de síntesis, varias corrientes de alimentación son precalentadas y se genera vapor de proceso.

[0047] En el enfriamiento de la corriente de gas de síntesis 42, se combina una corriente de vapor 43 dentro de la corriente de gas de síntesis 42 para producir una corriente de gas de síntesis enfriada 44. Alternativamente, también podría añadirse agua a la corriente de gas de síntesis 42 para añadir vapor al proceso y también aumentar la reducción de la temperatura debido al calor latente de vaporización del agua añadida.

Este paso es importante no sólo para enfriar la corriente de gas de síntesis 42, sino también para prevenir la coquización del gas de síntesis con el enfriamiento.

[0048] La corriente de gas de síntesis enfriada 44 es enfriada aún más sucesivamente en una red de intercambio de calor convectivo que incluye los intercambiadores de calor 46, 48, 50, 52, 54 y 56 y los intercambiadores de calor enfriados por agua 58 y 64. La corriente de gas de síntesis enfriada 44 después de haber sido enfriada en el intercambiador de calor enfriado con agua 58 por una corriente de agua de refrigeración 59, es dividida en una primera parte 60 y una segunda parte 62. La primera parte 60 es enfriada adicionalmente dentro del intercambiador de calor enfriado con agua 64 por la corriente de agua de refrigeración 66 y la corriente resultante es introducida en un tambor separador 68 del cual la corriente condensada 70 es drenada para producir una corriente de gas de síntesis enfriada 72. La corriente de gas de síntesis enfriada 72 opcionalmente se comprime en un compresor 74 para producir una corriente de producto de gas de síntesis 76 que forma el producto de gas de síntesis. La segunda parte 62 es recirculada hacia el lado de permeación 22 del elemento de la membrana de transporte de oxígeno 18 por medio de un ventilador de recirculación 78. Opcionalmente, se agrega una primera corriente de vapor complementaria 80 a la segunda parte 62 para formar la corriente que contiene hidrógeno 34 que es precalentada en el intercambiador de calor 46 a través de intercambio de calor indirecto con la corriente de gas de síntesis enfriada 44.

[0049] Una corriente que contiene hidrocarburos 82, que puede ser gas natural y más preferentemente, gas natural que ha sido pre-reformado en un pre-reformador adiabático, se comprime en un compresor de alimentación 84 y luego se precalienta en el intercambiador de calor 50 que sirve como un precalentador de combustible. Es de mencionar que cuando se utiliza gas natural, típicamente contendrá un nivel inaceptablemente elevado de especies de azufre. Aunque existen catalizadores tolerantes de azufre que pueden ser utilizados en el reactor catalítico 3, en la mayoría de los casos el gas natural deberá ser hidrotratado para eliminar el contenido de azufre. Además, puesto que el gas natural contiene alquenos que se descomponen a altas temperaturas

para formar carbono que puede desactivar el catalizador, la proporción de vapor a carbono de la corriente de entrada al reactor catalítico 3 tendrá que ser controlada cuidadosamente para evitar la coquización del catalizador. En este sentido, otras fuentes posibles que contienen hidrocarburos incluyen gas asociado, GLP, nafta. La corriente caliente resultante puede combinarse con una segunda corriente de vapor suplementaria 86 para formar la corriente de reactivo 38 que se calienta adicionalmente en el intercambiador de calor 48 a través de intercambio de calor indirecto con la corriente de gas de síntesis enfriada 44 luego de haber pasado a través del intercambiador de calor 46. La primera y la segunda corriente de vapor suplementaria 80 y 86 se forman bombeando una corriente de agua de alimentación de la caldera 88 a una bomba de agua de alimentación 90 y luego pasando la corriente presurizada a través del intercambiador de calor 56 que actúa como un calentador de agua de alimentación de la caldera y luego a través del intercambiador de calor 54 que sirve como una caldera para producir vapor saturado y finalmente a través de un intercambiador de calor 52 que sirve como un súper calentador para producir una corriente de vapor sobrecalentado. Una porción de la corriente de vapor saturado 92 forma la corriente de vapor 43 y la otra parte pasa a través del intercambiador de calor 52 y es sobrecalentada y entonces, posteriormente se divide en la primera y segunda corrientes suplementarias 80 y 86.

[0050] Como puede apreciarse, en posibles aplicaciones de la presente invención, la sección convectiva 4 puede no estar presente cuando se desea el gas de síntesis a alta temperatura. Además, la sección convectiva 4 podría simplificarse proporcionando los medios adecuados para enfriar el gas de síntesis antes de reciclar parte del mismo al lado de permeación 22 de la membrana de transporte de oxígeno. Por ejemplo, el uso de intercambiadores de calor enfriados con agua solos o preferentemente en combinación con la corriente de vapor 43 u otra corriente de enfriamiento.

[0051] Con referencia a la Figura 2, una modalidad alternativa del aparato que se muestra en la Figura 1 se indica como aparato 1'. En el aparato 1', una corriente que contiene hidrógeno 34' es producida haciendo reaccionar una corriente de reactivo secundaria 100 en un reactor 3'. La corriente de reactivo secundaria podría ser una

corriente que contiene vapor y combustible en una proporción de vapor neto a carbono mayor que la corriente de reactivo 38 alimentada al reactor catalítico 3. El reactor 3' será un reactor catalítico diseñado para hacer reaccionar los hidrocarburos y el vapor en suficiente grado que la corriente que contiene hidrógeno 34' sea un gas de síntesis que contiene preferiblemente metano presente en una cantidad no superior al 20 % en volumen. Por ejemplo, el combustible podría ser gas natural pre-reformado con un contenido de metano de 80 % o mayor, que reacciona con vapor para reducir el contenido de metano a menos del 20 % en volumen.

[0052] El reactor 3' podría estar integrado térmicamente con el elemento de membrana de transporte de oxígeno 2 y por lo tanto, se irradia calor desde el elemento de membrana de transporte de oxígeno 2 hacia tanto el reactor 3 como el reactor 3' según lo indicado por las flechas 41a y 41b, respectivamente. Además, la transferencia de calor convectivo se produce a través de transferencia de calor indirecto producida por el contacto de la corriente de retenido caliente 24 con ambos reactores catalíticos 3 y 3'. Sin embargo, son posibles modalidades de la presente invención en las que el reactor 3' no está térmicamente integrado con el reactor 3. La corriente de gas de síntesis 42 puede ser procesada adicionalmente en el sistema convectivo 4, o podría ser utilizada potencialmente en un proceso que requiere la corriente del gas de síntesis 42 a alta temperatura. En la mayoría de los casos, sin embargo, una corriente de agua o una corriente de vapor 43 se introducirá en la corriente de gas de síntesis 42 para fines de reducir la temperatura de dicha corriente. Además, también es posible integrar el aparato 1' con recirculación de parte del gas de síntesis producido por el reactor 3 utilizando, por ejemplo, un sistema convectivo tal como el sistema convectivo 4. También se debe observar que cuando existe una corriente que contiene hidrógeno 34' adecuada, tal como una corriente de producto de hidrógeno proveniente de un reformador de metano con vapor convencional, la misma podría introducirse en el lado de permeación 22 de un elemento de membrana de transporte de oxígeno 2 sin el uso del reactor 3' y de la corriente de reactivo secundaria 3'. Sin embargo, como se indicó anteriormente, la corriente que contiene hidrógeno 34 o 34' o cualquier corriente que

contiene hidrógeno utilizada para tal fin es un gas de síntesis que ha sido lo suficientemente procesado para contener preferiblemente no más del 20 % en volumen de metano. Cualquier aumento de metano más allá de este punto es desfavorable porque no reacciona a tasas elevadas en comparación con hidrógeno y monóxido de carbono, y esto generalmente se traducirá en la reducción global de transporte de oxígeno. Además, se pueden presentar problemas de coquización.

[0052] Como se ha discutido anteriormente, la proporción de hidrógeno a carbono del producto de gas de síntesis producido por el aparato 1 o el aparato 1' de hecho, es el objeto central de control de dichos aparatos. Por ejemplo, una relación de hidrógeno a carbono de aproximadamente 2,0 en el producto de gas de síntesis es necesaria para la integración directa con una planta de gas a líquido Fisher-Tropsch. Hay 3 manijas de control que afectarán la relación de hidrógeno a carbono del proceso y del aparato como se ha discutido anteriormente. Suponiendo una entrada de carbono fija y una entrada de hidrógeno proveniente del combustible, la entrada de vapor, la entrada de oxígeno y la entrada de carbono (no en combustible) pueden ajustarse para controlar a su vez la proporción de hidrógeno a carbono en el producto de gas de síntesis. Se puede añadir vapor en cualquier lugar en cualquiera de los aparatos 1 o 1'. Este vapor proporciona hidrógeno adicional para el proceso y por lo tanto, minimizando el vapor se reduce la relación de hidrógeno a carbono del producto de gas de síntesis. El oxígeno se introduce a través de vapor, dióxido de carbono y como moléculas transferidas a través de la membrana de transporte de oxígeno 18. La introducción de oxígeno de estas fuentes, con excepción de vapor, generalmente reducirá la proporción de hidrógeno a monóxido de carbono del producto de gas de síntesis. La introducción de hidrógeno proviene del vapor o del hidrógeno contenido en la corriente de reactivo 38. La disminución de vapor y la disminución de la proporción de hidrógeno a carbono del combustible (aumento del contenido de carbono) reducirán la proporción de hidrógeno a monóxido de carbono del producto de gas de síntesis.

[0053] El diseño del proceso incorporado en el aparato 1 o 1' permite reducir la entrada de vapor manteniendo el margen en la formación de coque dentro del proceso. Si el

contenido de carbono puede ser aumentado en la corriente de reactivo 38, entonces puede reducirse aún más la relación de hidrógeno a monóxido de carbono. La corriente de reactivo 38, como se comentó anteriormente, generalmente se compone de vapor y gas natural pre-reformado. Una corriente de gas que contiene carbono, por ejemplo, la corriente 39, puede combinarse con la corriente de reactivo 38 para reducir la proporción de hidrógeno a carbono de la corriente de reactivo 38. La entrada de dióxido de carbono en la corriente de reactivo es particularmente valiosa en la reducción de la proporción de hidrógeno a carbono en el producto de gas de síntesis. La corriente 39 puede ser un gas de cola rico en dióxido de carbono generado por el proceso o puede ser reciclada o un gas rico en dióxido de carbono importado de un proceso cercano. Habiendo dicho esto, sin embargo, la presente invención es igualmente aplicable cuando el hidrógeno es el producto deseado y por lo tanto, la proporción de hidrógeno a carbono es optimizada para este propósito.

[0054] Con referencia de nuevo a la Figura 1 y con referencia adicional a la Figura 3, la integración térmica del elemento de la membrana de transporte de oxígeno 2 y el reactor 3 puede ser lograda en una carcasa de reactor aislada alargada 110 que se proporciona con las aperturas opuestas 112 y 114 en extremos opuestos de la misma. La carcasa del reactor aislada alargada 110 aloja el elemento de la membrana de transporte de oxígeno 2 y el reactor catalítico 3 para que estén orientados uno frente al otro para fines de transferencia de calor por radiación y también para permitir que la corriente de retenido caliente 24 entre en contacto con el reactor catalítico 3. Un colector 116 se proporciona para la introducción de la corriente que contiene hidrógeno 34 en los lados de permeación 22 de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 2. Un colector 118 se proporciona para combinar la corriente de producto de combustión caliente 36 proveniente del lado de permeación 22 con la corriente de reactivo 38 y así forman la corriente combinada 40 para su introducción en los reactores catalíticos 3. En la Figura 3, aunque se ilustran estos tres elementos de membrana de transporte de oxígeno 2 y los reactores 3, como se mencionó anteriormente, podría haber muchos más de tales elementos y reactores dependiendo de la necesidad industrial. Sin embargo,

preferentemente, los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 2 están todos en forma de un tubo en el cual el lado de permeación 22 se encuentra dentro del tubo y el lado de retención 16 está en la superficie exterior del tubo. Como se discutirá, estos tubos pueden ser de forma cilíndrica, aunque son posibles elementos huecos en forma de placa.

[0055] Aunque es posible llevar a cabo un proceso de conformidad con la presente invención en el cual los lados de retención y permeación de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno se invierten, esto sería desventajoso porque sería muy difícil quemar totalmente el gas de síntesis y requeriría que la carcasa alargada aislada del reactor 110 fuera un recipiente a presión. Además, también es posible llevar a cabo un proceso de la presente invención en el cual la corriente que contiene oxígeno 10 fuera comprimida para proporcionar parte de la fuerza impulsora para la separación de oxígeno. Esto no sería deseable porque también requeriría que la carcasa del reactor aislada alargada 110 fuera un recipiente a presión. En este sentido, la carcasa del reactor aislada alargada 110 ilustrada está diseñada para funcionar a presión atmosférica y como tal, no es un recipiente de presión.

[0056] En esta modalidad ilustrada, se introduce la corriente que contiene oxígeno 10 en la apertura 112 y la corriente de retenido caliente es descargada desde la apertura 114. En la operación, la corriente que contiene oxígeno 10 hace contacto con el lado de retención 16 de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 2 y se hace sucesivamente menos concentrada en oxígeno a medida que el oxígeno penetra al lado de permeación 22 de dichos elementos. A medida que la corriente que contiene hidrógeno 34 reacciona con el oxígeno permeado, la corriente resultante de retenido se calienta sucesivamente para transferir indirectamente el calor generado por los elementos de la membrana de transporte de oxígeno a los reactores catalíticos 3. Al mismo tiempo, los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 2 también irradian calor para suministrar también calor a los reactores catalíticos 3. De hecho, esta radiación preferiblemente constituye aproximadamente el 80 % del calor transferido. Así, el calor transferido como lo indican las flechas 41 desde los elementos de la

membrana de transporte de oxígeno 2 hacia los reactores catalíticos 3 se logra mediante tanto radiación como convección. Aunque, también hay un poco de calor transferido directamente, a través de la mezcla de la corriente de producto de combustión caliente 36 con la corriente de reactivo 38, esta transferencia de calor es mucho menor que la transferencia de calor por radiación y convección discutida anteriormente. De hecho, su importancia será insignificante en la modalidad ilustrada dado el precalentamiento de la corriente de reactivo 38.

[0057] Con referencia a la Figura 2 y con referencia adicional a la Figura 4, la integración de los reactores catalíticos 3 y 3' y los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 2 se ilustra en una carcasa del reactor aislada alargada 110' que funciona aproximadamente de la misma manera que una carcasa de reactor aislada alargada 110. La principal diferencia es que al menos uno de los reactores catalíticos 3 ha sido reemplazado por un reactor catalítico 3' que está conectado a los elementos de membrana de transporte de oxígeno 2 por un colector 116' para la introducción de la corriente que contiene hidrógeno 34' en el lado de permeación 22 del mismo. El reactor catalítico 3' se coloca de manera de también ser calentado por transferencia de calor por radiación como muestra la flecha 42b desde por lo menos uno de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 16 y además para calentarse a través de transferencia de calor indirecto proveniente del retenido caliente después de que el retenido caliente ha calentado los reactores catalíticos 3.

[0058] Con referencia a la Figura 5, se ilustra una carcasa de un reactor aislada y alargada 110" que está conectada a una carcasa del quemador del conducto 112 mediante una sección de transferencia aislada 114. La carcasa del reactor alargada aislada 110" funciona de la misma manera que una carcasa de reactor aislada alargada 110. En este sentido, los elementos de membrana de transporte de oxígeno 2 transfieren calor por radiación y conducción a los reactores catalíticos 3'. Como es evidente, sin embargo, los reactores catalíticos 3' son más largos que los reactores catalíticos 3 y las secciones alargadas de estos reactores se extienden hasta la carcasa del quemador del conducto 112 y sirven como secciones depuradoras para someter la pérdida de metano

que ocurre dentro de los reactores catalíticos 3' a reformando de metano con vapor. En este sentido, la carcasa del quemador del conducto 112 tiene una entrada 116 y una salida 118 situada frente a la entrada 116. La corriente de retenido caliente 24, mediante la sección de transferencia 114, se introduce en la entrada 116 para mantener la combustión de la corriente de combustible 28 introducida en los quemadores del conducto 26 que están situados dentro de la carcasa del quemador del conducto 112. La corriente de combustible 28 podrá, en caso necesario, contener aire adicional en la medida necesaria para mantener la combustión. El calor resultante producido por esta combustión mantendrá los requerimientos de calentamiento endotérmico de las reacciones de reformado de metano con vapor del metano sin reaccionar dentro de las secciones extendidas de los reactores catalíticos 3' que se proyectan en la carcasa del quemador del conducto 112. La corriente resultante del gas de combustión caliente 30' se descarga desde la salida 118 y la misma puede introducirse en el intercambiador de calor 12 con fines de precalentar la corriente que contiene oxígeno 10 como se describió anteriormente en relación con la Figura 1. La corriente de gas de síntesis resultante 42' contiene hidrógeno, monóxido de carbono, vapor y dióxido de carbono, pero tendrá una menor concentración de metano que la corriente de gas de síntesis 42. La corriente de gas de síntesis 42' puede ser enfriada para producir la corriente de gas de síntesis enfriada 44 y la misma puede ser procesada dentro del sistema convectivo 4 de la misma manera que se describió anteriormente.

[0059] En las modalidades de la presente invención ilustradas en las Figuras 3, 4 y 5 los elementos de la membrana de transporte de oxígeno se alternan con los reactores catalíticos 3 o 3'. Como puede apreciarse, podría haber muchos de estos elementos según la salida requerida del gas de síntesis a ser producido por el aparato 1. Dicho esto, es importante que la colocación de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 2 con respecto a los reactores catalíticos 3 esté optimizada para fines de transferencia de calor por radiación. En otras palabras, desde la perspectiva de transferencia de calor por radiación, los reactores catalíticos 3 deben estar a la "vista" de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 2. Al mismo tiempo,

prácticamente, a efectos de fiabilidad y costos de construcción, también es necesario reducir al mínimo el número de elementos de la membrana de transporte de oxígeno 2.

[0060] Con referencia a la Figura 6, esta optimización, como se ha discutido anteriormente, puede ser efectuada colocando el elemento de la membrana de transporte de oxígeno 2 y los reactores catalíticos 3 en módulos tales como el módulo del reactor 120 ilustrado. En el módulo del reactor 120, el elemento de la membrana de transporte de oxígeno 2 está formado por una pluralidad de tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 que rodean un tubo reactor central 124 que contiene un catalizador para promover la reacción de reformado de metano con vapor y forma así el reactor catalítico 3. Un conjunto de alimentación 126 tiene una entrada 128 para la corriente de reactivo caliente 38; y como se discutirá, está diseñado para mezclar esta corriente con la corriente de producto de combustión calentada producida por los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 y así formar la corriente combinada 40. Si varios de estos módulos de reactor 120 fueran utilizados, el colector 118 que se muestra en la Figura 3, por ejemplo, en parte estaría incorporado en esta estructura con un colector adicional para distribuir la corriente de reactivo 38 a la entrada 128 de cada ensamblaje de alimentación 126. Además, se proporciona una entrada 130 para introducir la corriente que contiene hidrógeno 34 en el lado de permeación de los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122. Una vez más, en el caso de varios módulos de reactor 120, el colector 116 se conectaría a cada entrada 130 de cada uno de los módulos del reactor 120. Además, los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 tienen el lado de permeación 22 dentro de los tubos y el exterior de estos tubos sirve como el lado de retención 16. La corriente del gas de síntesis 42 es descargada desde una salida 132 al tubo de reactor 124. Como se ilustra, la entrada 128 y la entrada 130 pueden ser formadas a partir de acopladores convencionales herméticos a gas que están acoplados a un tubo de alimentación externo 160 y a un tubo de alimentación interno 162 a discutirse en lo sucesivo, en un acoplamiento roscado hermético a gas conocido en el arte.

[0061] Los tubos de la membrana de transporte de oxígeno 122 incorporan preferiblemente una estructura compuesta que incorpora una capa densa, un soporte poroso y una capa porosa intermedia situada entre la capa densa y el soporte poroso. Tanto la capa densa como la capa porosa intermedia son capaces de conducir los iones de oxígeno y los electrones a una elevada temperatura operacional para separar el oxígeno. La capa de soporte poroso formaría así el lado de permeación 22. La capa densa y la capa intermedia porosa se componen de una mezcla de un material conductor iónico y un material eléctricamente conductivo para conducir los iones de oxígeno y los electrones, respectivamente. El material conductor iónico se compone de una fluorita. La capa intermedia porosa tiene una permeabilidad baja y un tamaño de poro promedio más pequeño que la capa porosa de soporte para distribuir el oxígeno separado por la capa densa hacia la capa porosa de soporte. Las partículas de catalizador o una solución que contiene los precursores de las partículas del catalizador están situadas en la capa porosa intermedia y en el soporte poroso adyacente a la capa porosa intermedia. Las partículas de catalizador contienen un catalizador seleccionado para promover la oxidación de la corriente que contiene hidrógeno 34 en presencia de oxígeno cuando se introduce en los poros del soporte poroso, en un lado del mismo frente a la capa porosa intermedia.

[0062] El catalizador puede ser óxido de cerio (IV) bañado con gadolinio. Además, se puede proporcionar una capa intercambiadora superficial porosa en contacto con la capa densa opuesta a la capa porosa intermedia. En este caso, la capa superficial intercambiadora porosa formará el lado de retención 16. La capa de soporte está formada preferiblemente con una fluorita, por ejemplo, óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio 3 % molar o 3 YSZ (por sus siglas en inglés).

[0063] En una modalidad específica, la capa intermedia porosa puede tener un espesor de entre aproximadamente 10 micrones y aproximadamente 40 micrones, una porosidad de entre aproximadamente 25 % y aproximadamente 40 % y un diámetro promedio de poros de entre aproximadamente 0,5 micrones y aproximadamente 3 micrones. La capa densa puede tener un espesor de entre aproximadamente 10 micrones y

aproximadamente 30 micrones. La capa superficial intercambiadora porosa puede suministrarse con un espesor de entre aproximadamente 10 micrones y aproximadamente 40 micrones, una porosidad de entre aproximadamente 30 % y aproximadamente 60 % y un diámetro de poro de entre aproximadamente 1 micrón y aproximadamente 4 micrones y la capa de apoyo puede tener un espesor de entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 10,0 mm, pero preferiblemente 0,9 mm y un tamaño de poro no mayor que 50 micrones. La capa porosa intermedia puede contener una mezcla de aproximadamente 60 % en peso de $(\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175})_{0,96}\text{Cr}_{0,76}\text{Fe}_{0,225}\text{V}_{0,015}\text{O}_{3-\delta}$, el resto 10Sc1YSZ, la capa densa puede estar formada por una mezcla de aproximadamente 40 % en peso de $(\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175})_{0,94}\text{Cr}_{0,72}\text{Mn}_{0,26}\text{V}_{0,02}\text{O}_{3-x}$, el resto 10Sc1YSZ y la capa superficial intercambiadora porosa puede estar formada por una mezcla de aproximadamente 50 % en peso de $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{MnO}_{3-\delta}$, el resto 10Sc1CeSZ.

[0064] Con referencia a la Figura 7, cada uno de los tubos de la membrana de transporte de oxígeno 122 consiste en una sección de entrada 134 en la cual la corriente que contiene hidrógeno 34 se introduce y una sección de salida 136 desde la cual se descarga la corriente de producto de combustión calentada. Se entiende que la reacción con el oxígeno permeado y la corriente que contiene hidrógeno 34 ocurre dentro de tanto la sección de entrada 134 como la sección de salida 136. Las secciones de entrada y salida 134 y 136 son paralelas una a la otra y el tubo reactor central 124 y están conectadas entre sí por codos de tuberías 137 que se forman a partir de material cerámico denso como YSZ o $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$. Los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 están conectados a un elemento tipo placa 138 que, de manera que será discutida, sirve como un colector de entrada para introducir la corriente que contiene hidrógeno en la sección de entrada 134 y un colector de salida para recoger la corriente de producto de combustión caliente 36 e introducir esta corriente junto con la corriente de reactivo 38 en el tubo reactor central 124.

[0065] Con referencia adicional a las Figuras 8 y 9, el elemento tipo placa 138 consta de dos secciones formadas por una primera y segunda placa 140 y 142 conectadas una a la

otra en una relación yuxtapuesta. La primera placa 140 tiene las salientes levantadas 143, cada una con ranuras circulares 144 para recibir los extremos de las secciones de entrada y salida 134 y 136 de los tubos de la membrana de transporte de oxígeno 122. Los extremos de las secciones de entrada y salida 134 y 136 están conectados a las salientes 143 por sellos de vidrio o de vidrio-cerámica tales como sellos de vidrio de óxido de bario-alúmina-silicato. En este sentido, tanto el primer como el segundo plato 140 y 142 se fabrican de una cerámica con características de expansión térmica similares a los tubos de la membrana que transporta oxígeno 122, por ejemplo, 3YSZ o $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$.

[0066] Pares de orificios axiales 146 y 148 forman los pasajes de entrada y salida, respectivamente, a las secciones de entrada y salida 134 y 136 de los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122. Una disposición radial de las ranuras 150 y 152 definidas en la superficie de la primera placa 140 forman los conductos de entrada y los conductos de salida, respectivamente. Las ranuras 150 y 152 están en comunicación con los orificios 146 y 148 que forman los pasajes de entrada y los pasajes de salida a las secciones de entrada y salida 134 y 136 de los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122. Estos elementos actúan como colectores de entrada y salida a los tubos de la membrana de transporte de oxígeno 122. Cuando la segunda placa 142 se fija a la primera placa 140, las ranuras 150 y 152 son cubiertas por esta placa y forman de tal modo los conductos de entrada y salida. La primera y la segunda placa 140 y 142 podrían estar conectadas con un sello de vidrio-cerámica del tipo indicado anteriormente o templados en conjunto con formadores de poros fugitivos para formar las ranuras 150 y 152 u otros pasajes internos de tipo colector. Alternativamente, las placas colectoras 140 y 142 podrían formarse a partir de un bloque monolítico de cerámica. De una manera que será discutida, la primera placa 140 se proporciona con aberturas de salida 154 a las ranuras 152 de las cuales se descarga la corriente de producto de combustión calentada hacia el tubo reactor central 124. Con breve referencia a la Figura 7 y de forma que también será discutida adicionalmente en lo sucesivo, la corriente que contiene hidrógeno 34 se alimenta a los pasajes de entrada

146 a través de las aberturas de entrada 156 definidas en la segunda placa 142. Las aberturas de entrada 156 están en registro dentro de las ranuras 150 cuando la primera placa 140 está fijada a la segunda placa 142. Es de tenerse en cuenta que aunque las ranuras 150 y 152 están provistas de una configuración similar a una "V", el segmento que compone estas ranuras podrían ser segmentos que no están conectados así. La desventaja de esto sería que tendrían que proporcionarse más aberturas de entrada 156 y de salida 154.

[0067] Con referencia a la Figura 10, el ensamblaje de entrada 126 tiene una cámara de entrada 158 conectada a la segunda placa 142 de una manera que será discutida. Un tubo de alimentación externo 160 está conectado con la cámara de entrada y la entrada 130 para alimentar la corriente que contiene hidrógeno 34 a la cámara de entrada 158. La cámara de entrada 158 está en comunicación con las aberturas de entrada 156 en la segunda placa 142 para alimentar la corriente que contiene hidrógeno a las ranuras 150 y por lo tanto, a las secciones de entrada 134 de los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122. Un tubo de alimentación interno 162 está colocado coaxialmente dentro del tubo de alimentación externo 160 y se extiende a través de la cámara de entrada 158 hasta una región de entrada 164 del tubo reactor central 124. Las aberturas de salida 154 están en comunicación con una región de entrada 164 del tubo reactor central 124 donde la corriente de producto de combustión caliente 36 proveniente de los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 se mezcla con la corriente de reactivo 38 para formar la corriente combinada 40 que se alimenta al catalizador de reformado de metano con vapor 168 contenido dentro del tubo reactor central 124 para reaccionar y formar la corriente de gas de síntesis 42 que es descargada desde el tubo reactor central 162. El catalizador reformador 168 puede estar en forma de esferas o monolitos tipo panel conocidos en el arte que se encuentran dentro de una porción tubular 179 del tubo reactor central 124. Preferentemente, una restricción 170 en una placa interna 172 se coloca por debajo del extremo del tubo de alimentación interno 162 y una placa perforada 174 se encuentra directamente debajo de la placa interna 172 para asegurar la

mezcla de la corriente de reactivo 38 y la corriente de producto de combustión caliente 36. La placa interna 172 está conectada a la placa perforada 174 por los postes 175.

[0068] El tubo reactor central 124 está provisto de una brida 176 que tiene los pernos roscados 178 que se conectan a la porción tubular 179 del tubo reactor central 124 que contiene el catalizador 168. Los pernos 178 pasan a través de las aberturas 180 dentro de la primera placa 140, la segunda placa 142 y una brida circular 182 conectada a la cámara 158. Las tuercas 184 roscadas en los pernos 178 mantienen el ensamblaje en su lugar. El tubo de alimentación interno 162 está conectado a una boquilla 186 por una prensa de ajuste y la boquilla 186 es a su vez ajustada a presión a través de las aberturas centrales 188 y 190 definidas en la primera placa 140 y en la segunda placa 142, respectivamente. La boquilla 186 está provista de una saliente 187 que comprime un sello tipo arandela 192 entre la saliente 187 y la primera placa 140. El sello 192 puede estar formado por un fieltro cerámico que puede ser una mezcla de vermiculita y alúmina. Esta configuración de boquilla 186 y sello 192 conecta de este modo el tubo de alimentación interno 162 al tubo reactor central 124 de manera hermética a los gases. Adicionalmente, la brida 182 de la cámara de entrada 158 es sellada a la segunda placa 142 de una manera hermética a gases mediante la provisión de un sello tipo anillo lleno de gas 194 que se comprime entre la brida 182 y la segunda placa 142. Un sello tipo anillo lleno de gas 196 similar es comprimido entre la brida 178 del tubo reactor central 124 y la primera placa 140 para sellar el tubo reactor central 124 a la primera placa 140 de manera hermética a gases.

[0069] Es de señalar que el tubo de alimentación externo 160, el tubo de alimentación interno 163 y la cámara 158 pueden ser formados con un metal que contiene cromo, por ejemplo, acero inoxidable o una superaleación con base de níquel.

[0070] La porción tubular 179 del tubo reactor central 124 también está formada preferiblemente por un metal que contiene cromo, por ejemplo, acero inoxidable o una superaleación con base de níquel. En este caso, se puede aplicar una capa que sirve como una capa de barrera para prevenir la migración y posterior volatilización de óxido de cromo (III) en la superficie del metal. Estas especies volatilizadas reaccionarán con

los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 y degradarán el rendimiento. Esta capa podría ser un revestimiento de una capa de óxido de aluminio denso o espinela ($(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_3\text{O}_4$) que proporciona resistencia a la oxidación y una barrera para el óxido de cromo en la superficie. Alternativamente, una aleación con alto contenido de aluminio con más de 3 % de aluminio formará una capa de óxido de aluminio en un ambiente a alta temperatura que contiene oxígeno. Otra posibilidad es aplicar esta capa de barrera en un proceso de difusión conocido en fase gaseosa a temperatura alta, de aluminuro de níquel (Ni_3Al). Esto crea una capa uniforme, densa y enlazada metálicamente de forma permanente sobre la superficie del metal. Cuando se encuentra en un ambiente oxidante a alta temperatura, una capa protectora de óxido de aluminio se formará en la superficie del metal.

[0071] Como se mencionó anteriormente, el tubo reformador central 124 se acopla térmicamente a los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 a través del intercambio de calor por radiación como modo dominante. La emisividad de la superficie del tubo reformador es un factor importante en la eficiencia de este acoplamiento. Cubiertas con base metálica o de óxido de aluminio tienen una emisividad superficial que son demasiado bajas. En general, se pueden utilizar revestimientos para mejorar la emisividad en una superficie. Por lo tanto, además de la cubierta de la capa de barrera, se puede aplicar también un recubrimiento estable a alta temperatura, preferiblemente una capa de óxido de cerio a la porción tubular 179 del tubo reformador central 124 que proporcionará alta emisividad en la superficie y tampoco reaccionará con los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122.

[0072] Con referencia a la Figura 11, se muestra una configuración de módulos 120 que podría colocarse dentro de la carcasa de reactor alargada aislada 110 que se muestra en la Figura 3. Cuando se utilizan los reactores catalíticos 3', tal como se muestra en la Figura 4, este reactor catalítico 3' podría estar en forma de tubos que incorporan la capa mencionada anteriormente y colocarse entre los módulos del reactor 120. Los módulos de la Figura 11 están dispuestos de tal forma que la transferencia de calor radiante entre los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 y los tubos del reformador central

124 sea suficiente para proporcionar el flujo de calor requerido por las reacciones de reformado endotérmicas que ocurren dentro del tubo reformador central 124 responsables por la pequeña cantidad de transferencia de calor convectivo que también se está produciendo. En la configuración que se muestra en la Figura 11, el factor de vista entre cada uno de los tubos del reformador central 124 y todos los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 que están frente a cada tubo particular de reformador central 124 y que irradian calor a los mismos preferentemente es mayor o igual a 0,5. Es de señalar que incluso cuando no se emplean módulos y existe una configuración de elementos de membrana de transporte de oxígeno y reactores catalíticos, la configuración debe incorporar preferiblemente este factor de vista a fin de emplear la presente invención en un entorno industrial. Si no se emplea este factor de vista, entonces un reactor resultante de conformidad con la presente invención, aunque sea capaz de fabricar un gas de síntesis, con toda probabilidad, no será capaz de producir el gas de síntesis con una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono y metano sin reaccionar adecuados para un determinado proceso aguas abajo.

[0073] Es de señalar que el término "factor de vista" es la cantidad conocida en el arte que define la fracción de la energía total que deja una superficie y alcanza otra superficie. El factor de vista es empleado en una ecuación que se utiliza para determinar la transferencia de calor radiante. Esta ecuación, conocida en el arte, es:

$$q_{12} = \epsilon \sigma A_2 F_{21} (T_1^4 - T_2^4);$$

donde q_{12} es la transferencia de calor radiante entre la superficie 1 y 2, ϵ es la emisividad, σ es la constante de Stefan Boltzmann, A_2 es el área de la superficie 2, F_{21} es el factor de vista desde la superficie 2 a la superficie 1, T_1 es la temperatura absoluta de la superficie 1 y T_2 es la temperatura absoluta de la superficie 2.

[0074] Aunque la presente invención se ha descrito en relación con las modalidades preferidas, como se les ocurrirá a aquellos expertos en el arte, numerosas adiciones, cambios y modificaciones correspondientes se pueden hacer sin apartarse del espíritu y el alcance de la presente invención como se expone más adelante en las reivindicaciones anexas.

Reivindicaciones

1. Un método para producir un producto de gas de síntesis que comprende:

poner en contacto el lado de permeación y el lado de retención de al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno configurado para separar el oxígeno mediante el transporte de iones de oxígeno con una corriente que contiene hidrógeno formada a partir de un gas de síntesis y una corriente que contiene oxígeno, respectivamente;

hacer reaccionar la corriente que contiene hidrógeno con el oxígeno transportado a través del al menos un elemento de membrana de transporte de oxígeno, de tal modo de generar calor, una corriente de producto de reacción caliente y una corriente de retenido;

combinar la corriente de producto de reacción caliente con una corriente de reactivo para formar una corriente combinada compuesta por hidrocarburos aportados por la corriente de reactivo y vapor aportado al menos por la corriente de producto de reacción caliente;

hacer reaccionar los hidrocarburos y el vapor contenidos en la corriente combinada en al menos un reactor catalítico para producir una corriente de gas de síntesis;

transferir el calor generado por el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno al por lo menos un reactor catalítico por radiación desde el al menos un elemento de membrana de transporte de oxígeno para ayudar a mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico de la reacción de reformado de metano con vapor; y

producir el producto de gas de síntesis a partir de al menos parte de la corriente del gas de síntesis.

2. El método de la reivindicación 1, en donde se introduce una corriente de dióxido de carbono en al menos uno de la corriente de producto de reacción caliente, la corriente de reactivo, la corriente que contiene hidrógeno y la corriente combinada.

3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la corriente de retenido es una corriente de retenido caliente y el paso de transferir el calor generado por el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno hacia el al menos un reactor catalítico comprende también la transferencia de calor indirecto desde la corriente de retenido caliente hasta el al menos un reactor catalítico.
4. El método de las reivindicaciones 1 o 3, en donde la corriente de retenido es una corriente de retenido caliente y en donde la corriente que contiene oxígeno es precalentada a través de intercambio de calor indirecto con la corriente de retenido caliente antes de ser introducida al lado de retención de la al menos una membrana de transporte de oxígeno.
5. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de gas de síntesis se divide de tal forma que el producto de gas de síntesis se forma por la parte de la corriente del gas de síntesis y la corriente que contiene hidrógeno se forma de otra parte de la corriente del gas de síntesis que se recicla al lado de permeación del al menos un elemento de membrana de transporte de oxígeno.
6. El método de la reivindicación 5, en donde la corriente de gas de síntesis se enfría al menos en parte mediante la adición de agua o vapor a la corriente de gas de síntesis antes de dividir la corriente del gas de síntesis.
7. El método de las reivindicaciones 1 o 6, en donde una corriente de vapor suplementaria se introduce en al menos una de la corriente que contiene hidrógeno y la corriente de reactivo.
8. El método de las reivindicaciones 1 o 3, en donde el al menos un reactor catalítico tiene una sección depuradora calentada por un quemador auxiliar que funciona con un combustible aumentando así la temperatura de equilibrio a la salida del al menos un reactor catalítico y reduciendo la pérdida de metano del al menos un reactor catalítico; y en donde la corriente de retenido es una corriente de retenido caliente que mantiene la combustión del combustible en el quemador auxiliar.
9. El método de las reivindicaciones 1 o 3, en donde un primer reactor catalítico produce la corriente de gas de síntesis y un segundo reactor catalítico forma, al menos

en parte, la corriente que contiene hidrógeno haciendo reaccionar hidrocarburos adicionales con vapor; y en donde el calor generado por el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno también es transferido al segundo reactor catalítico.

10. Un aparato para producir un producto de gas de síntesis que comprende:

al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno configurado para separar el oxígeno proveniente de la corriente que contiene oxígeno en contacto con un lado de retención del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno y para quemar una corriente que contiene hidrógeno, formada a partir de un gas de síntesis en un lado de permeación del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno en presencia de oxígeno permeado para así generar calor, una corriente de producto de reacción caliente y una corriente de retenido caliente;

al menos un reactor catalítico configurado para hacer reaccionar los hidrocarburos y el vapor a fin de producir una corriente de gas de síntesis, para así producir al menos en parte el producto de gas de síntesis;

el al menos un reactor catalítico conectado al por lo menos un elemento de separación de oxígeno tal que la corriente de producto de reacción caliente se combina con una corriente de reactivo que contiene los hidrocarburos para formar una corriente combinada que comprende los hidrocarburos aportados por la corriente de reactivo y vapor aportado al menos por la corriente de producto de reacción caliente y la corriente combinada se introduce en el al menos un reactor catalítico; y

el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno y el al menos un reactor catalítico posicionados uno con respecto al otro y dentro de una carcasa alargada aislada tal que el calor se irradia desde el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno al por lo menos un reactor catalítico para mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico de la reacción de reformado de metano con vapor.

11. El aparato de la reivindicación 10, en donde el calor se transfiere indirectamente desde la corriente de retenido caliente hasta el al menos un reactor catalítico para ayudar a mantener los requerimientos de calentamiento endotérmico de la reacción de

reformado de metano con vapor o el calor proveniente de la corriente de retenido caliente se usa para precalentar la corriente que contiene oxígeno.

12. El aparato de las reivindicaciones 10 u 11, en donde:

el al menos un elemento de separación de oxígeno también está en comunicación fluida con el al menos un reactor catalítico tal que el producto de gas de síntesis se forma a partir de una primera parte de la corriente de gas de síntesis y la corriente que contiene hidrógeno se forma a partir de una segunda parte de la corriente de gas de síntesis; y

se proporcionan los medios para la refrigeración de la corriente de gas de síntesis y para reciclar la segunda parte de la corriente de gas de síntesis al lado de permeación del al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno.

13. El aparato de la reivindicación 12, en donde los medios de enfriamiento y reciclo comprenden:

una red de intercambio de calor convectivo, que tiene una serie de intercambiadores de calor en comunicación de flujo con el al menos un reactor catalítico y configurada para enfriar la corriente de gas de síntesis a través de intercambio de calor indirecto con: la segunda parte de la corriente de gas de síntesis; la corriente de reactivo; una corriente que contiene hidrocarburos compuesta por los hidrocarburos; agua de alimentación de la caldera, para de ese modo producir vapor sobrecalentado y una corriente de vapor de enfriamiento; y agua de refrigeración;

una red de flujo asociada a la red de intercambio de calor convectivo para introducir la corriente de vapor de enfriamiento en la corriente de gas de síntesis antes de la serie de intercambiadores de calor, para introducir al menos parte del vapor sobrecalentado en la corriente que contiene hidrocarburos después de haber sido calentada, para así formar la corriente de reactivo y para dividir la corriente de gas de síntesis después de haber intercambiado calor indirectamente con la corriente que contiene hidrocarburos y el agua de alimentación de la caldera en la primera y la segunda parte de de la corriente de gas de síntesis;

un ventilador de reciclo conectado a la red de flujo para reciclar la segunda parte de la corriente de gas de síntesis al lado de permeación de la al menos una membrana de transporte de oxígeno; y

un tambor separador conectado a la red de intercambio de calor convectivo para eliminar el condensado de la corriente de gas de síntesis después de haber sido enfriada, para producir de ese modo el producto de gas de síntesis.

14. El aparato de las reivindicaciones 10 u 11, en donde el al menos un reactor catalítico tiene una sección depuradora situada dentro de un quemador de conducto que funciona con combustible aumentando así la temperatura de equilibrio a la salida del al menos un reactor catalítico y reduciendo la pérdida de metano del por lo menos un reactor catalítico; y el quemador del conducto se coloca entre el dispositivo de separación de oxígeno y el intercambiador de calor de tal modo que el retenido caliente mantiene la combustión del combustible dentro del quemador del conducto antes de precalentar la corriente que contiene oxígeno en el intercambiador de calor.

15. El aparato de las reivindicaciones 10 u 11, en donde el al menos un reactor catalítico comprende también al menos un primer reactor catalítico que produce la corriente de gas de síntesis y al menos un segundo reactor catalítico conectado con el lado de permeación del por lo menos un elemento de membrana de transporte de oxígeno que forma, al menos en parte, la corriente que contiene hidrógeno haciendo reaccionar hidrocarburos adicionales con vapor; y en donde el calor generado por el al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno es también transferido al segundo reactor catalítico.

MÉTODO Y APARATO PARA PRODUCIR GAS DE SÍNTESIS

RESUMEN

Un método y aparato para producir un producto de gas de síntesis con uno o más elementos de membrana de transporte de oxígeno térmicamente acoplados a uno o más reactores catalíticos de tal forma que el calor generado a partir del elemento de la membrana de transporte de oxígeno suministra los requerimientos de calentamiento endotérmico para reacciones de reformado de metano con vapor que ocurren dentro del reactor catalítico a través de transferencia de calor por radiación y convección. Una corriente que contiene hidrógeno que contiene preferiblemente no más del 20 % de metano es quemado dentro del elemento de la membrana de transporte de oxígeno para producir el calor y una corriente de producto de combustión calentada. La corriente de producto de combustión caliente se combina con una corriente de reactivo para formar una corriente combinada que se somete al reformado dentro del reactor catalítico. El aparato puede incluir módulos en los cuales los elementos de membrana tubular rodean un tubo reactor central.

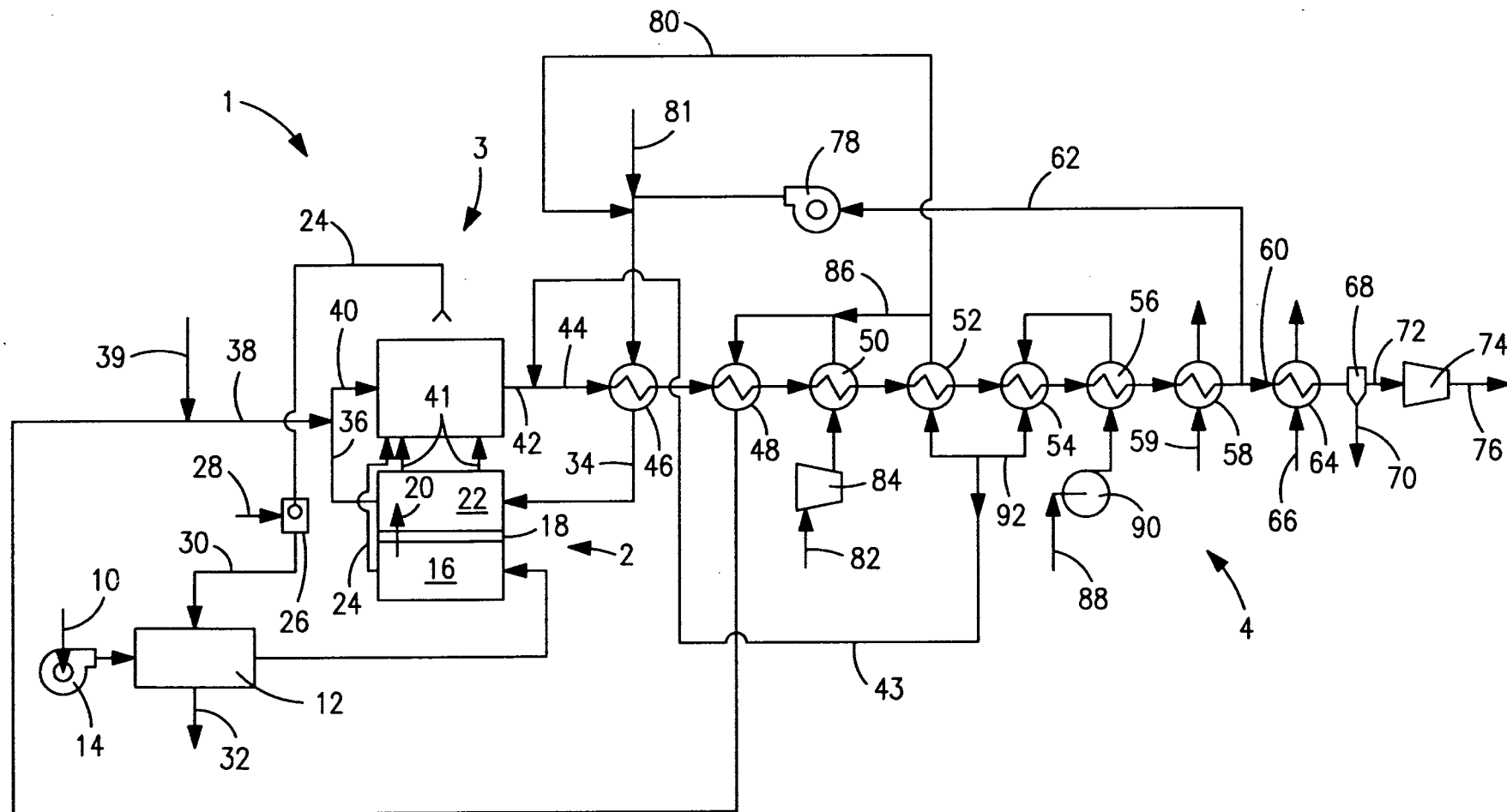


FIG. 1

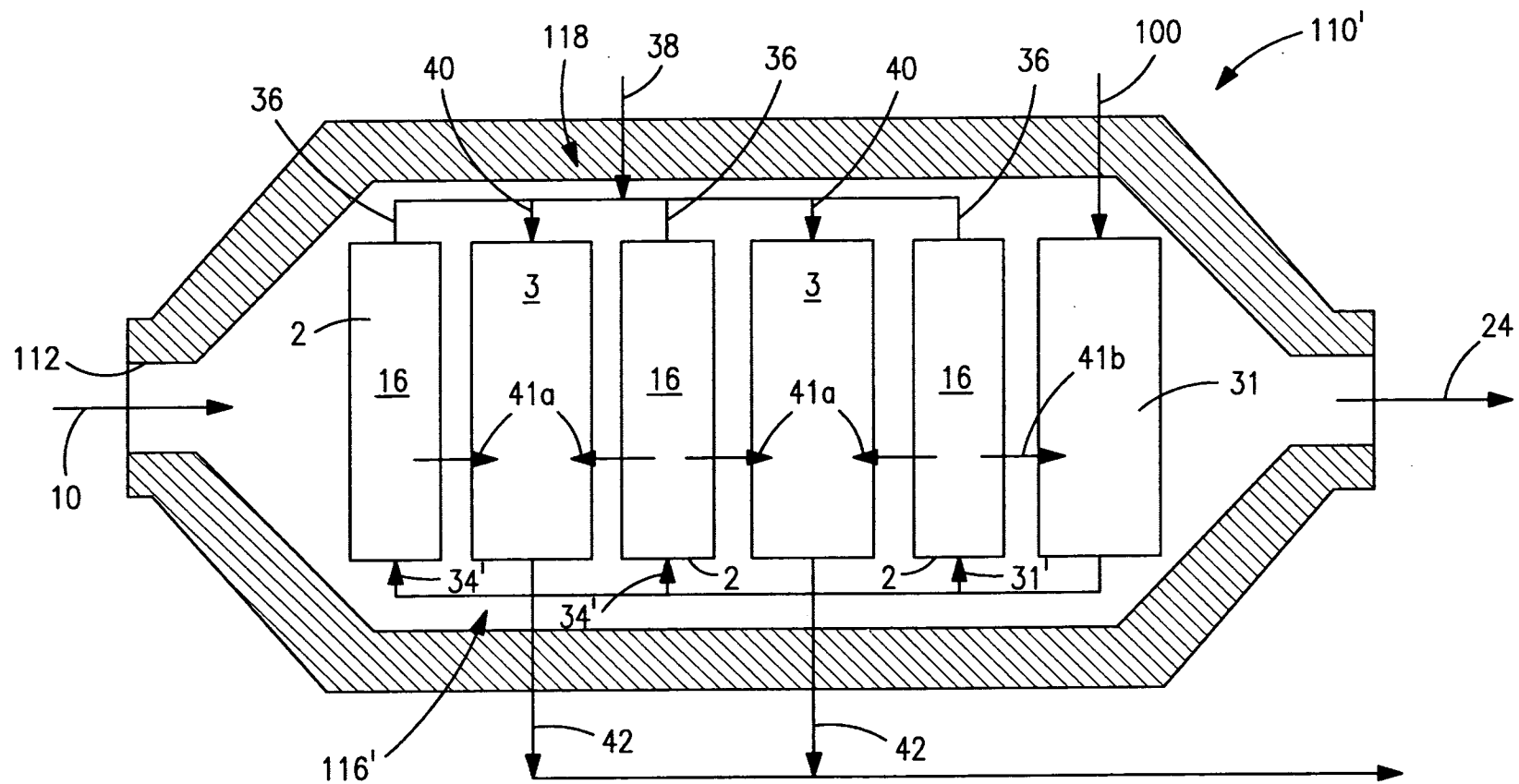


FIG. 4



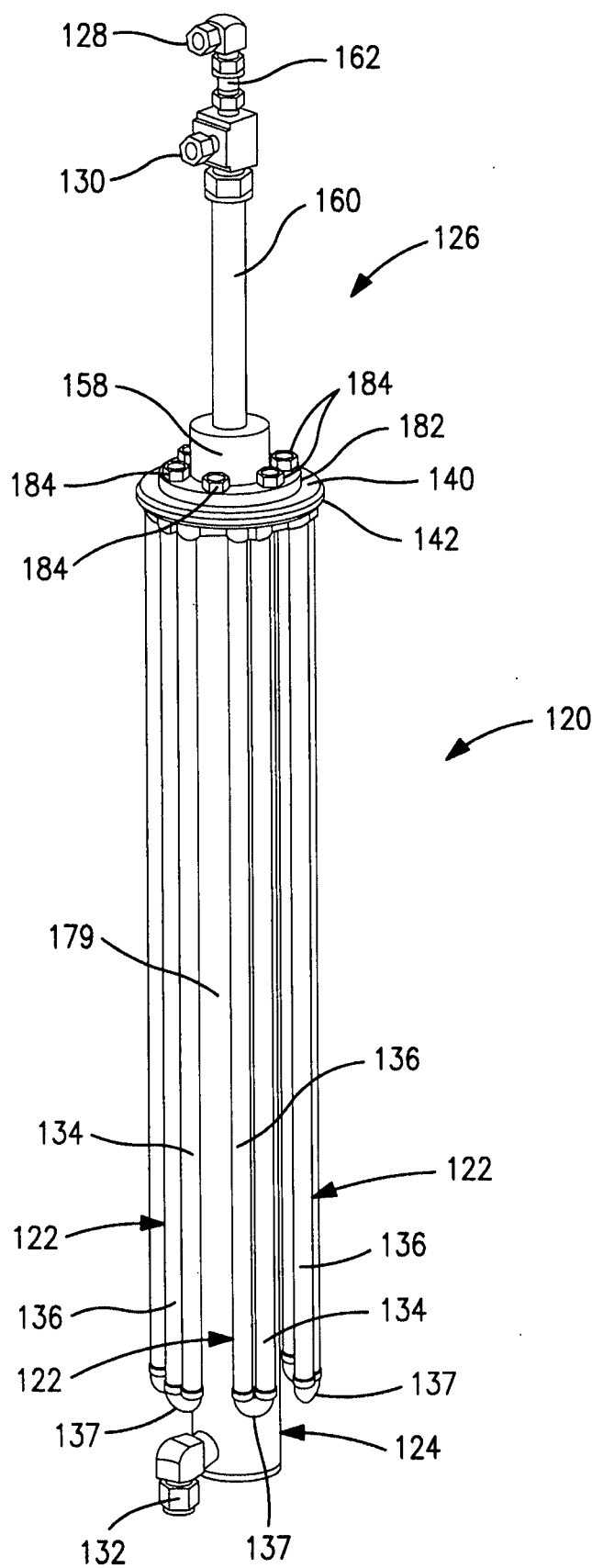


FIG. 6

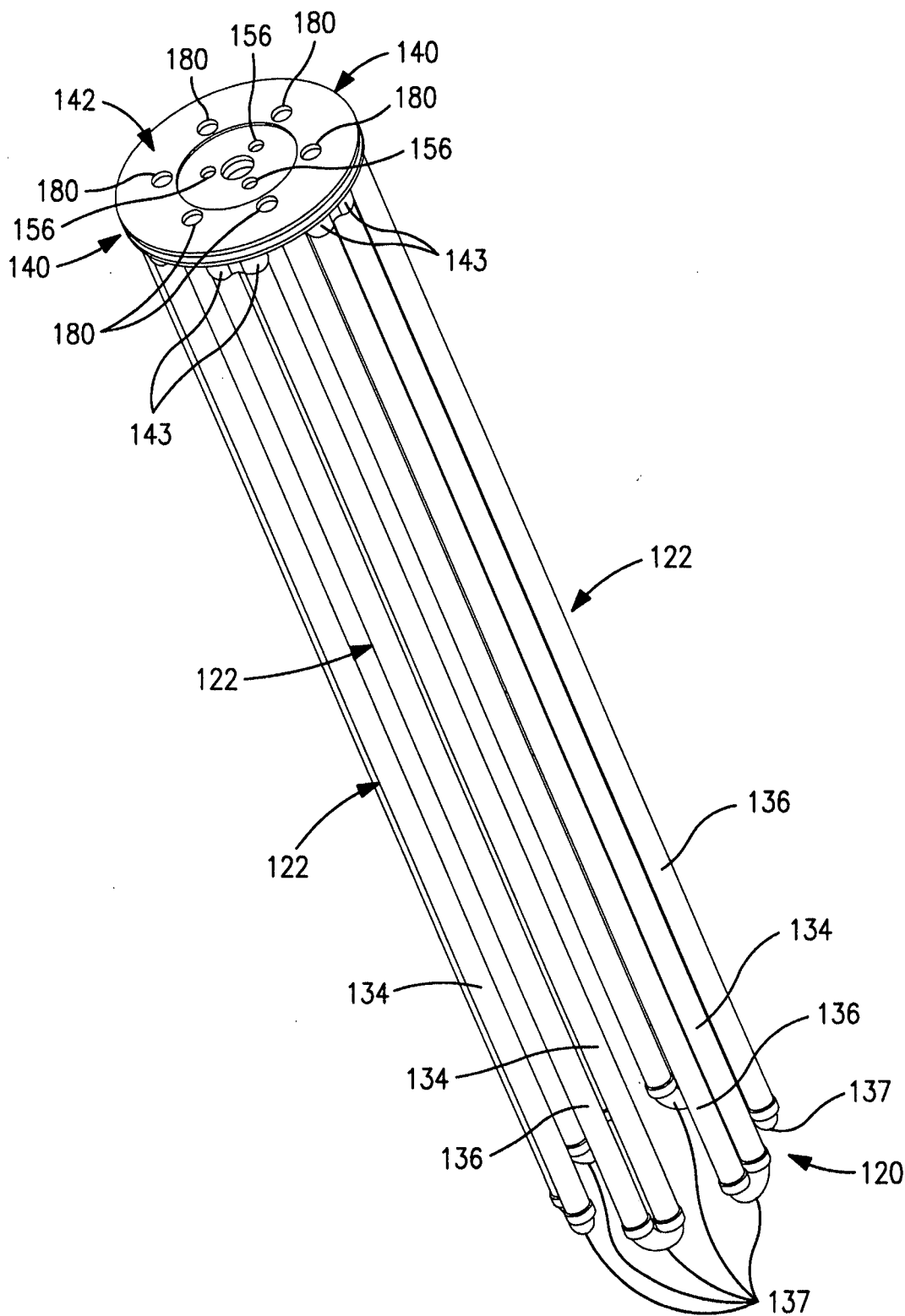


FIG. 7

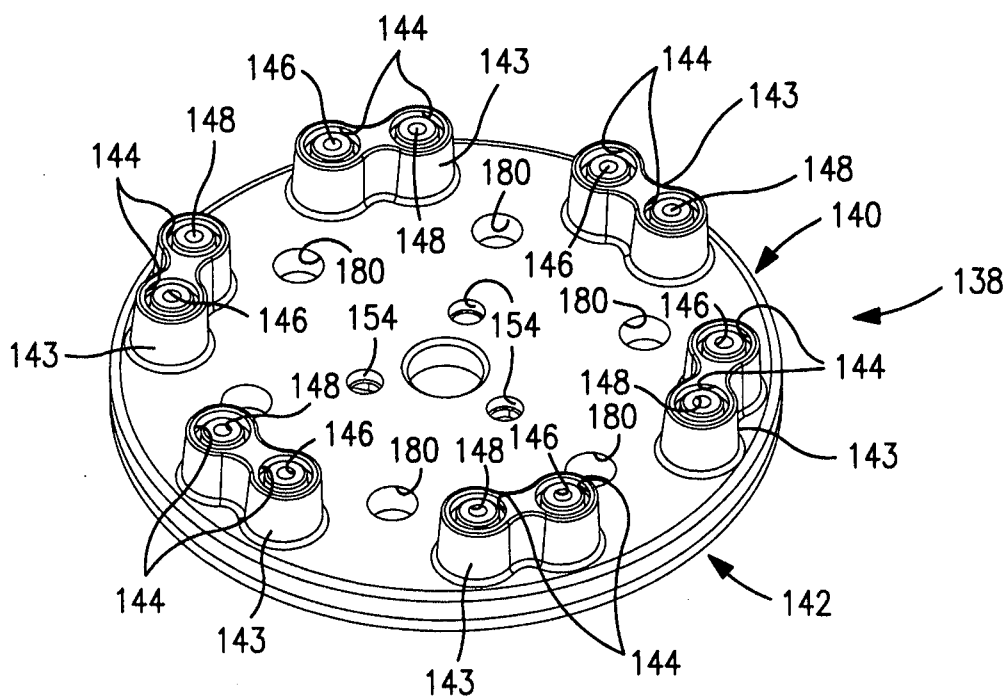


FIG. 8

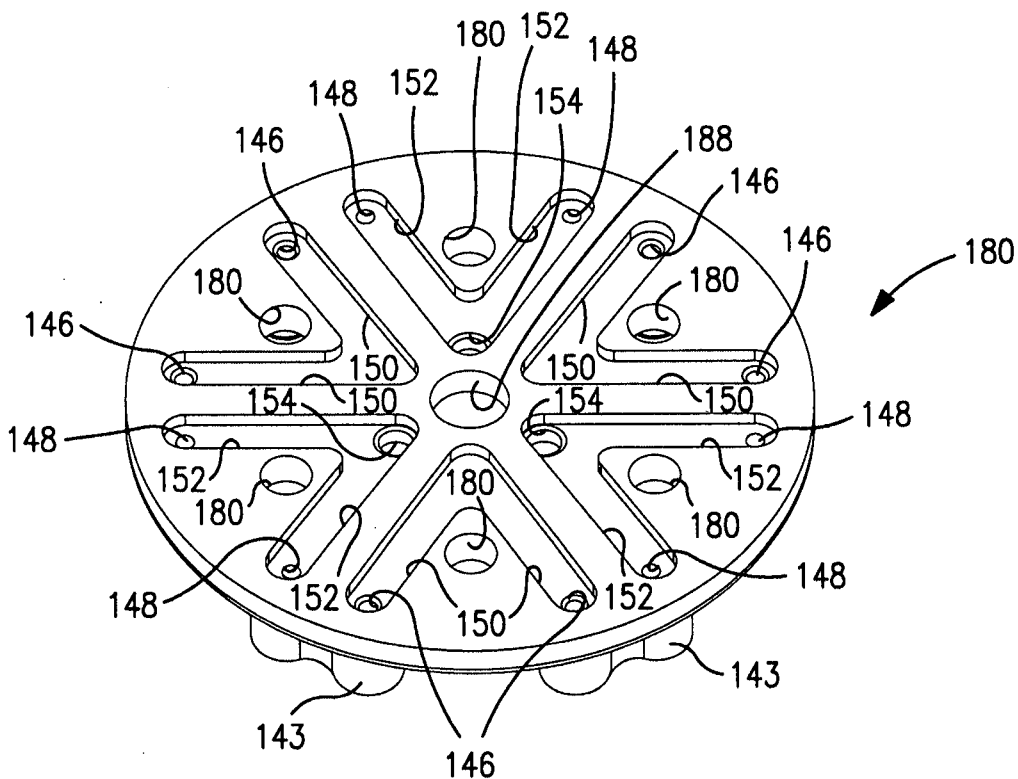
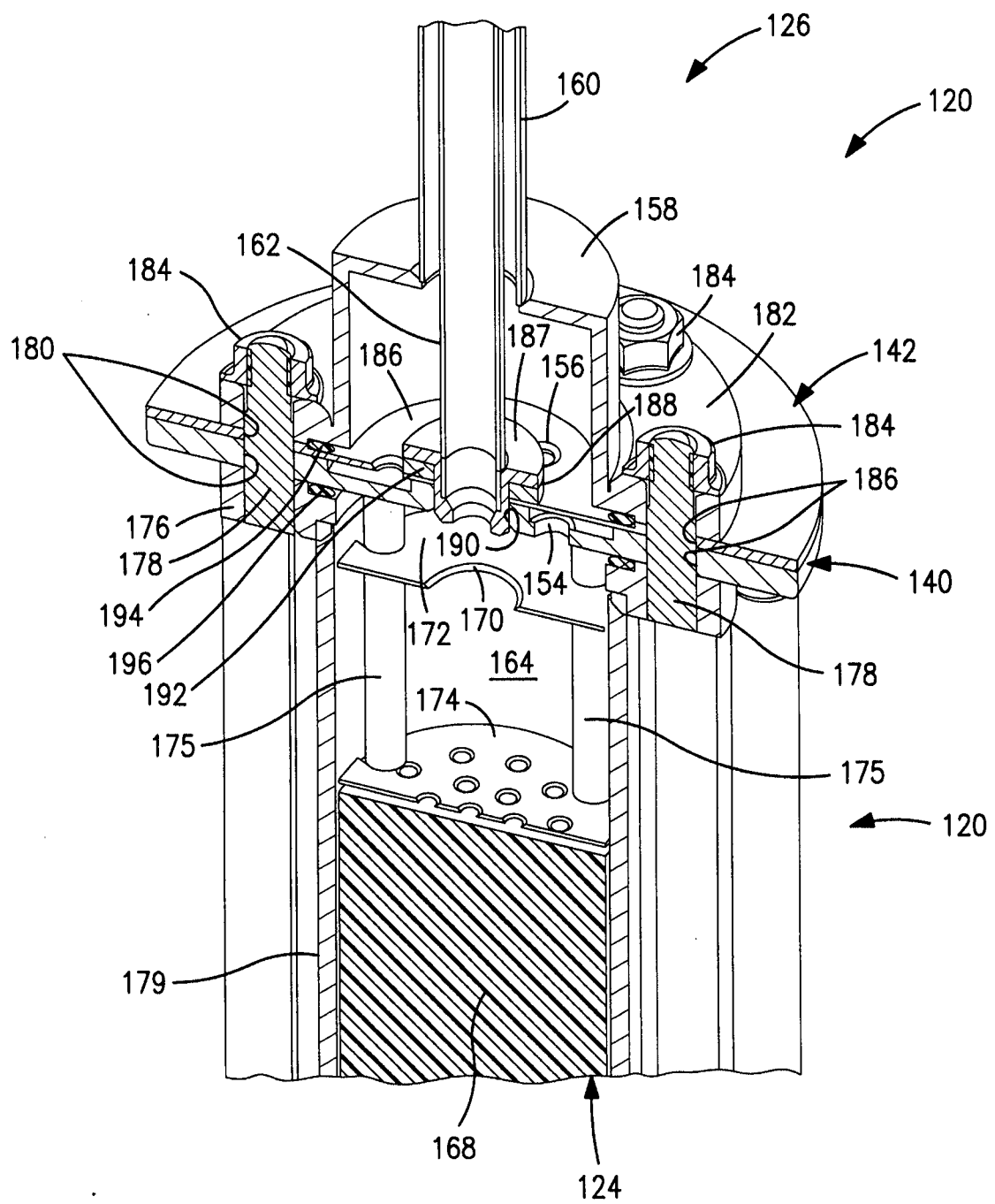
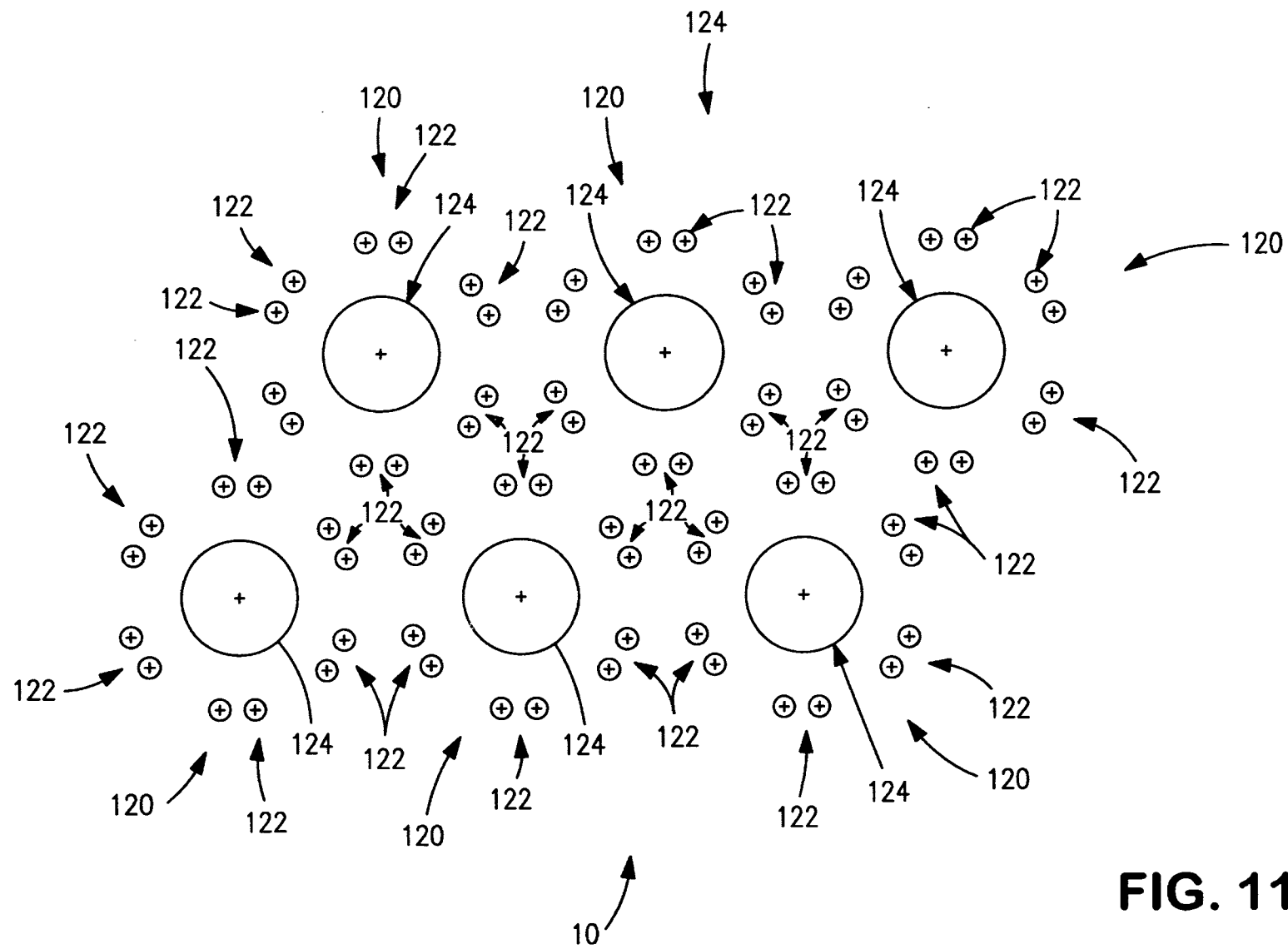


FIG. 9

**FIG. 10**



51

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
17 January 2013 (17.01.2013)



(10) International Publication Number
WO 2013/009559 A1

(51) International Patent Classification:
C01B 3/38 (2006.01) B01J 8/06 (2006.01)
C01B 13/02 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2012/045515

(22) International Filing Date:
5 July 2012 (05.07.2012)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
13/179,279 8 July 2011 (08.07.2011) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. [US/US]; 39 Old
Ridgebury Road, Danbury, CT 06810 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): KELLY, Sean, M.
[US/US]; 108 Caversham Woods, Pittsford, NY 14534
(US). KROMER, Brian, R. [US/US]; 154 Sanders Rd.,
Apt. 6, Buffalo, NY 14216 (US). LITWIN, Michael, M.
[US/US]; 346 George Urban Blvd., Cheektowaga, NY
14225 (US). ROSEN, Lee, J. [US/US]; 176 Crescent
Ave., Buffalo, NY 14214 (US). CHRISTIE, Gervase,
Maxwell [GB/US]; 186 Meadowview Lane, Amherst, NY
14221 (US). WILSON, Jamie, R. [US/US]; 9 Apple
Ridge, Unit 2, Maynard, MA 01754 (US). KOSOWSKI,
Lawrence, W. [US/US]; 9640 Darien Rd., Colden, NY

14170 (US). ROBINSON, Charles [US/US]; 2184 Main
St., Lawtons, NY 14091 (US).

(74) Agents: DALAL, Nilay et al.; PRAXAIR, INC., 39 Old
Ridgebury Road, Danbury, CT 06810 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(ii))

[Continued on next page]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING SYNTHESIS GAS

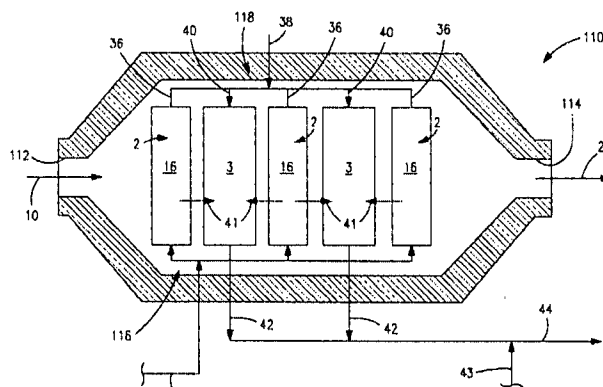


FIG. 3

(57) Abstract: A method and apparatus for producing a synthesis gas product having one or more oxygen transport membrane elements (2) thermally coupled to one or more catalytic reactors (3) such that heat generated from the oxygen transport membrane element supplies endothermic heating requirements for steam methane reforming reactions occurring within the catalytic reactor through radiation and convention heat transfer. A hydrogen containing stream (34) preferably containing no more than 20 percent methane is combusted within the oxygen transport membrane element to produce the heat and a heated combustion product stream (36). The heated combustion product stream (36) is combined with a reactant stream (38) to form a combined stream (40) that is subjected to the reforming within the catalytic reactor (3). The apparatus may include modules in which tubular membrane elements surround a central reactor tube.

WO 2013/009559 A1



— *as to the applicant's entitlement to claim the priority of
the earlier application (Rule 4.17(iii))*

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 000343

Bogotá D.C., Enero 03 de 2014 - 09:46:21

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

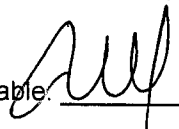
*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	569012824	02/01/2014	18.481.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr UNDITARIO	Vr CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1. TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				<u>\$515.000.00</u>

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-001679- -00000-0000

Fecha: 2014-01-07 14:47:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 55

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 3 de 2014 - 09:46:28

SA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 000598

Bogotá D.C., Enero 07 de 2014 - 14:41:27

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 83.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	587	07/01/2014		1.940.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
5	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	155.000.00
				\$155.000.00

SON: **CIENTO CINCUENTA Y CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-001679- -00000-0000

Fecha: 2014-01-07 14:47:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 55

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 7 de 2014 - 14:41:29

85

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
 - ☐ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-001679- -00000-0000

Fecha: 2014-01-07 14:47:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 55

(2009-11-18)