

Sm

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-002505-00000-0000

Fecha: 2014-01-08 15:05:11

Tra. 11 PATENTE IYI

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 57

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: SISTEMA DE MEMBRANA DE TRANSPORTE DE OXIGENO Y MÉTODO DE TRANSFERENCIA DE CALOR A REACTORES CATALÍTICOS/DE PROCESO

51. CLASIFICACION INTRNACIONAL C01B 13/02

71. SOLICITANTE: PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.

DOMICILIO: Connecticut, Estados Unidos de América

74. APODERADO SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

22. BOGOTÁ, D.C.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 14-002505- -00000-0000 Fecha: 2014-01-08 15:05:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 57
--	---

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/US2012/045519	Fecha 05 de Julio de 2012
	Publicación Internacional No.	WO 2013/009560 A1	Fecha 17 de Enero de 2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
	SISTEMA DE MEMBRANA DE TRANSPORTE DE OXÍGENO Y MÉTODO DE TRANSFERENCIA DE CALOR A REACTORES CATALÍTICOS/DE PROCESO		
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) C01B 13/02		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
	PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.		
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
	DIRECCIÓN: 39 Old Ridgebury Road, Danbury,		No. TELÉFONO:
	CIUDAD: Connecticut 06810,		CORREO ELECTRONICO:
	PAÍS DE RESIDENCIA: Estados Unidos de América		LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Estados Unidos de América
7	INVENTOR (ES) VER HOJA INFORMACION COMPLEMENTARIA		
	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	NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
	LÓPEZ DÍAZ	SILVANA MARIA	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	13/179.279
			(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	Nº 14-000344// 14-000 //	Fecha 03/01/2014 08/01/2014
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 2. ☒ Reivindicaciones 3. ☒ Dibujos y/o figuras 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.		9. ☒ Poderes, si fuera el caso y sustitución 10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. Regla 4.17 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ 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, New York 14534, Estados Unidos de América);
- 2.) **KROMER, Brian, R.**
(154 Sanders Rd, Apt 6, Buffalo New York 14216, Estados Unidos de América);
- 3.) **LITWIN, Michael, M.**
(346 George Urban Blvd, Cheektowaga, New York 14225, Estados Unidos de América);
- 4.) **ROSEN, Lee, J.**
(176 Crescent Ave, Buffalo, New York 14214, Estados Unidos de América);
- 5.) **CHRISTIE, Gervase, Maxwell**
(186 Meadowview Lane, Amherst, New York 14221, Estados Unidos de América);
- 6.) **WILSON, Jamie, R.**
(9 Apple Ridge, Unit 2, Maynard, Massachusetts 01754, Estados Unidos de América);
- 7.) **KOSOWSKI, Lawrence, W.**
(9640 Darien Rd, Colden, New York 14170, Estados Unidos de América);
- 8.) **ROBINSON, Charles**
(2184 Main St., Lawtons, New York 14091, Estados Unidos de América);

SISTEMA DE MEMBRANA DE TRANSPORTE DE OXÍGENO Y MÉTODO DE TRANSFERENCIA DE CALOR A REACTORES CATALÍTICOS/DE PROCESO

Campo de la Invención

[0001] La presente invención proporciona un método y aparato para producir calor radiante utilizado en un proceso de producción de gas de síntesis u otro proceso de reactor catalítico y más particularmente, para uso en la producción de gas sintético para un proceso de producción de metanol o proceso de producción de combustible sintético. Más específicamente, el presente método y aparato utilizan una pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno dispuestos en la proximidad o rodeando un reactor de reformado catalítico donde el oxígeno permeado es quemado con una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno que entra en contacto con el lado de permeación de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno generando de ese modo calor radiante suficiente para promover la reacción catalítica deseada para producir gas sintético.

Antecedentes

[0002] Gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono es producido para una variedad de aplicaciones industriales, por ejemplo, la producción de hidrógeno, productos químicos y la producción de combustible sintético. Convencionalmente, se produce el gas de síntesis en un reformador a fuego directo en el cual gas natural y vapor se reforman al gas de síntesis en tubos de reformado llenos de catalizador. Los requerimientos de calentamiento endotérmico para reacciones de reformado de metano con vapor que ocurren dentro de los tubos del reformador son proporcionados por quemadores que calientan el horno y que son alimentados por parte del gas natural. Para aumentar el contenido de hidrógeno del 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 de reactivo, para así producir el gas de síntesis con una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 3 o superior. Esto no

000003

es óptimo para la producción de gas de síntesis para producir combustibles sintéticos tales como en la síntesis de Fisher-Tropsch o metanol donde la proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de 1,8 a 2,0 en el gas de síntesis es más deseable. 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 está 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 adicional y calor 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 puede apreciarse, los métodos convencionales para producir un gas de síntesis tales como los que se han mencionado 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 elevada temperatura operacional 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 de permeación 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 de reactivo se combina con vapor. La alimentación de gas de reactivo puede ser gas natural, nafta u otro gas que contenga hidrocarburos. Esta corriente de alimentación combinada se calienta a continuación y se introduce en 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 resultante de reactivo es entonces introducida con aire en los lados reactivo y oxidante, respectivamente, de un reformador de membrana

000004

de transporte de oxígeno. El reformador de membrana de transporte de oxígeno tiene una membrana de transporte de oxígeno que separa el lado reactivo del lado oxidante del reformador. El gas de reactivo reacciona con el 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 a por lo menos 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 previene la degradación de hidrocarburos de orden superior presentes en la corriente de alimentación de reactivo y la deposición de carbono resultante que de lo contrario se produciría si los hidrocarburos de orden superior fueran alimentados directamente al reactor. Esta deposición de carbono degradará el catalizador de reformado utilizado en conexión 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 conducto de reacción separado de un conducto de aire por una membrana de transporte de oxígeno. Un gas reactivo, por ejemplo, metano, que fluye a través del conducto de reacción es quemado con oxígeno permeado para 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 conducto de combustión. Alternativamente, una membrana de transporte de oxígeno puede situarse entre un conducto de aire y un conducto de combustión y una barrera se encuentra entre el conducto de combustión y el conducto de reacción. En tal caso, la membrana de transporte de oxígeno suministra oxígeno permeado para mantener la combustión de un combustible en un conducto de combustión para generar calor que se transfiere al conducto de reacción.

[0008] La solicitud de patente en serie de EE.UU. No. 2008/0302013 divulga un sistema de reactor por etapas con una configuración secuencial de las etapas del reactor para producir

000015

un producto de gas de síntesis. Cada una de las etapas del reactor tiene un lado oxidante separado por una membrana de transporte de oxígeno de un lado reactivo. Los lados reactivos están unidos entre sí de modo que una corriente de reactivo que contiene metano y vapor se introduce en el sistema y reacciona secuencialmente con oxígeno que permea a través de la membrana para producir un producto de gas de síntesis a utilizarse en un reactor aguas abajo tal como un reactor de Fischer-Tropsch. Se pueden colocar lechos de catalizador en el lado reactivo de las etapas del reactor o pueden situarse entre las etapas del reactor. Tanto vapor como un gas reactivo proveniente de un proceso aguas abajo que utiliza 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 sea controlada para evitar que la membrana de transporte de oxígeno se degrade y controlar la deposición de hollín a través de todo el sistema de membrana.

[0009] La solicitud de patente en serie de EE.UU. 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 contenga oxígeno alimentada a cada una de las etapas puede ser controlada a fin de 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 anteriormente identificados es que una membrana de transporte de oxígeno opera a altas temperaturas de aproximadamente 900 °C a 1100 °C. Cuando hidrocarburos tales como metano y otros hidrocarburos de orden superior son sometidos a estas temperaturas se producirá formación de carbono. Además, cuando se suministra oxígeno por medio de una membrana de transporte de oxígeno directamente al reactor, la superficie 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 agravado de formación de carbono 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 este tipo de reactor sea mayor y ello incrementará el costo y la complejidad de un reactor o sistema de este tipo. 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 metano y vapor de la alimentación de reactivo, sino por el contrario, para generar el calor necesario para 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 puede ser caracterizada como un módulo de membrana de transporte de oxígeno para producir calor utilizado en un proceso de producción de gas de síntesis. El módulo comprende una pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno cada uno con un lado de permeación situado en una superficie externa y un lado de retención ubicado en una superficie interna del elemento tubular de la membrana de transporte de oxígeno. Los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno están configurados o adaptados para separar oxígeno de una corriente que contiene oxígeno que entra en contacto con el lado de retención de los elementos de la membrana y producen el oxígeno en el lado de permeación de los elementos de la membrana. El oxígeno permeado es quemado con una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno que entra en contacto con el lado de permeación de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno generando así calor radiante, una corriente de producto de reacción y una corriente de retenido. El presente módulo también incluye por lo menos un reactor catalítico situado cerca de la pluralidad de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno. Preferentemente, el reactor central comprende al menos un tubo reactor que contiene un catalizador para promover la reacción de reformado de metano con vapor y el tubo reactor central está rodeado por la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno. El reactor catalítico o los tubos reactores están configurados o adaptados para recibir la corriente de producto de reacción, una corriente de reactivo que contiene hidrocarburos y el calor radiante y para

hacer reaccionar la corriente de producto de reacción con la corriente de reactivo que contiene hidrocarburos en presencia del calor radiante para producir una corriente de gas de síntesis. El factor de vista entre el reactor catalítico y la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno que irradian calor al reactor catalítico es mayor o igual a 0,5.

[0013] En una modalidad de la invención, el módulo también comprende: al menos un colector o múltiple de entrada conectado a uno o más de la pluralidad de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno, al menos un colector o múltiple de salida conectado a uno o más de la pluralidad de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno. Los colectores o múltiples de entrada están configurados o adaptados para introducir la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno al lado de permeación de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno y la corriente que contiene oxígeno al lado de retención de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno mientras que los colectores o múltiples de salida están configurados para recibir la corriente de producto de reacción que contiene vapor; y en donde los colectores o múltiples de salida están conectados a la entrada del al menos un tubo reactor para entregar la corriente de producto de reacción al tubo reactor. En esta modalidad, los colectores de salida están también acoplados de forma fluida con la corriente que contiene hidrocarburos para mezclarla con la corriente de producto de reacción y opcionalmente vapor para formar una corriente combinada que es entregada al tubo reactor para ser sometida a la reacción de reformado de metano con vapor.

[0014] En otro aspecto, la presente invención puede ser caracterizada como un método para producir un gas de síntesis que comprende los pasos de: (i) separar oxígeno de una corriente que contiene oxígeno con una pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno donde cada uno tiene un lado de permeación situado sobre una superficie exterior y un lado de retención situado en una superficie interior del elemento tubular de la membrana de transporte de oxígeno, la corriente que contiene oxígeno entra en contacto con el lado de retención de los elementos de la membrana y produce el oxígeno separado en el lado de permeación; (ii) quemar el oxígeno permeado con una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno que entra en contacto con el lado de permeación de los elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno para generar calor radiante,

una corriente de producto de reacción y una corriente de retenido; (iii) combinar la corriente de producto de reacción con una corriente de reactivo que contiene hidrocarburos y agregar vapor a la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno, la corriente de producto de reacción o la corriente combinada para formar una corriente combinada que contiene vapor; (iv) hacer reaccionar la corriente combinada que contiene vapor en por lo menos un reactor catalítico en presencia de calor radiante para producir una corriente de gas de síntesis, preferiblemente en donde el calor radiante mantiene la temperatura de la reacción en el reactor catalítico entre aproximadamente 900 °C y aproximadamente 1100 °C; y (v) reciclar una porción del gas de síntesis producido para formar la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno. El reactor catalítico se sitúa cercano a la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno de tal modo que el factor de vista entre el reactor catalítico y la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno que irradian calor al reactor catalítico es mayor o igual a 0,5. Opcionalmente, el presente método también puede incluir el paso de agregar una introducción de dióxido de carbono a la corriente de reactivo o a la corriente combinada que contiene vapor.

[0015] En una modalidad del método divulgado, el gas de síntesis se utiliza en un proceso de producción de metanol en el cual la corriente combinada tiene una proporción de vapor a carbono de entre aproximadamente 0,5 y 0,6 y el gas de síntesis tiene una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de entre aproximadamente 1,8 a 2,0. Por otra parte, el gas de síntesis se utiliza en un proceso de producción de combustible sintético (por ejemplo, proceso de Fischer-Tropsch), en donde la corriente combinada tiene una proporción de vapor a carbono de entre aproximadamente 0,5 y 0,6 y el gas de síntesis tiene una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de entre aproximadamente 1,8 a 2,0. El control de la proporción de vapor a carbono de la corriente combinada y la proporción de hidrógeno a monóxido de carbono del gas de síntesis se logra preferentemente mediante el ajuste de la adición de vapor y/o dióxido de carbono a las distintas corrientes, como se describe en este documento.

[0016] Por ejemplo, una corriente suplementaria de vapor puede introducirse en al menos una de la corriente que contiene hidrógeno y la corriente de reactivo. Del mismo modo, puede introducirse una corriente de dióxido de carbono en al menos una de la corriente de

producto de reacción caliente, la corriente de reactivo, la corriente que contiene hidrógeno y la corriente combinada para obtener algo de reformado en seco dentro del reactor catalítico.

[0017] El paso de reciclar una porción del gas de síntesis producido para formar la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno puede lograrse dividiendo el producto del gas de síntesis en una primera parte para ser utilizado en procesos posteriores tales como una producción de metanol o la producción de combustibles sintéticos y una segunda parte de la corriente de gas de síntesis que se recicla hacia el lado de permeación de los elementos de membrana de transporte de oxígeno. Alternativamente, como la presente invención contempla múltiples reactores catalíticos, se pueden utilizar reactores catalíticos diferentes para producir la primera porción del gas de síntesis a ser utilizado en los procesos posteriores y la segunda porción del gas sintético para ser reciclado hacia el lado de permeación de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno.

[0018] Una característica importante de los presentes inventos es que la corriente de retenido se calienta a partir de la combustión del oxígeno permeado con la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno y el calor proveniente de la corriente caliente de retenido se transfiere indirectamente al por lo menos un reactor catalítico y más preferentemente, se utiliza para precalentar la corriente que contiene oxígeno entrante. Por ejemplo, para calentar indirectamente la corriente que contiene oxígeno entrante, un intercambiador de calor puede configurarse de tal modo que la corriente que contiene oxígeno es precalentada a través de intercambio de calor indirecto con la corriente caliente de retenido antes de ser introducida al lado de retención de al menos un elemento de la membrana de transporte de oxígeno.

[0019] 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

000010

reformado de metano con vapor. En consecuencia, un sistema reactivo de conformidad con la presente invención puede usar mucha menos área de membrana de transporte de oxígeno que un reactor del arte previo. Esto se traduce en un sistema reactivo de conformidad 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 un componente separado dentro del sistema o módulo, el catalizador puede ser reemplazado más fácilmente que en sistemas del arte previo en los cuales el catalizador se incorpora directamente en un elemento de la membrana de transporte de oxígeno.

Breve Descripción de las Figuras

[0021] Aunque la especificación concluye con las reivindicaciones que claramente señalan el contenido que los solicitantes consideran de su invención, se cree que la invención se entenderá mejor cuando se toma en conexión con los dibujos adjuntos en los cuales:

[0022] La Figura 1 es una ilustración esquemática de un aparato diseñado para llevar a cabo un método de conformidad con la presente invención;

[0023] 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;

[0024] 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;

[0025] 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;

[0026] La Figura 5 es una modalidad alternativa de la Fig. 3;

[0027] 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;

[0028] 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 Fig. 6;

[0029] La Figura 8 es una vista en perspectiva del fondo de un elemento tipo placa utilizado en el módulo que se muestra en la Fig. 6;

000011

[0030] La Figura 9 es una vista superior de una primera placa utilizada en el elemento de tipo placa que se muestra en la Fig. 8;

[0031] La Fig.10 es una vista en perspectiva fragmentaria de la Fig. 6 con porciones explotadas para mostrar las características internas del módulo de la Fig. 6;

[0032] La Fig.11 es una ilustración esquemática, seccional de una configuración de módulos de reactor que se muestran en la Figura 6 empleados en una carcasa aislada alargada de reactor que se muestra en la Fig. 3.

[0033] La Figura 12 es un gráfico que muestra el flujo de calor, las temperaturas, las relaciones de área y los factores de vista para diversas configuraciones del módulo; y

[0034] Las Figuras 13A, 13B y 13C muestran ilustraciones esquemáticas de la membrana de transporte de oxígeno térmicamente integrada y los módulos de reactor de proceso/catalítico de conformidad con un aspecto de la presente invención.

[0035] En aras de evitar la repetición, algunos de los elementos comunes en las diversas figuras utilizan los mismos números donde la explicación de tales elementos no cambiará de una figura a otra.

Descripción Detallada

[0036] 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 abastecer los requerimientos de calentamiento endotérmico de un reactor catalítico 3 dentro del cual los hidrocarburos y el vapor se hacen reaccionar 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 se conoce 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 calor suministrado al reactor catalítico. El dióxido de carbono también reaccionará con metano en reacciones denominadas 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 refrigerado y comprimido dentro de una sección convectiva 4 para producir el producto de gas de síntesis y una corriente de reciclaje que se alimenta al dispositivo de membrana de transporte de oxígeno 2 para su combustión con oxígeno permeado a fin de generar el calor necesario.

[0037] 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 generales de calentamiento endotérmico del reformador de metano con vapor. Dicho esto, la combustión que ocurre dentro del dispositivo de membrana de transporte de oxígeno 2 estará típicamente completa por lo menos en un 50 % así que no hay prácticamente nada de oxígeno molecular que quedará 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 necesarios de calentamiento endotérmico 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 intentara una operación dentro del aparato 1 en la cual los hidrocarburos contenidos en el reactivo fueran quemados dentro del dispositivo de membrana de transporte de oxígeno 2, esta reacción sería típicamente tan lenta que sería impráctico sino imposible generar el calor necesario para el posterior reformado de metano con vapor endotérmico porque los hidrocarburos no reaccionarían de forma apreciable dentro de una membrana de transporte de oxígeno. La presente invención aprovecha el hecho de que la oxidación del hidrógeno y 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 se sigue permitiendo una tasa razonable de producción del producto de gas de síntesis desde el aparato 1.

000013

[0038] Más específicamente, una corriente que contiene oxígeno 10 puede ser introducida por medio de un soplador 14 en un intercambiador de calor 12 con el fin 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 de tipo cíclico regenerador de alta eficiencia. La corriente que contiene oxígeno 10 puede ser aire del ambiente o posiblemente una corriente purgada desde 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 las caídas de presión producidas por las tuberías y similares. La corriente que contiene oxígeno calentada 10 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 un elemento de membrana de transporte de oxígeno 18 de este tipo, 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 podrían ser los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 incorporados en un módulo 120 a discutirse en lo sucesivo. Como también será discutido, el elemento de la 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 la 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.

[0039] Como resultado de la separación del oxígeno y de 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 la transferencia de calor al reactor catalítico 3, se puede opcionalmente introducir en un quemador de conducto 26 y utilizarse para mantener la combustión de una corriente 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 de intercambio de calor indirecto. La corriente de gas de combustión refrigerado resultante 32 se descarga del

000014

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 no se utiliza el quemador de conducto 26 y la corriente de retenido se introduce directamente en el intercambiador de calor 12 con el fin de precalentar la corriente que contiene oxígeno 10. En este sentido, la corriente que contiene oxígeno 10 puede contactar el lado de retención 16 de la membrana de transporte de oxígeno 18 a temperatura ambiente y sin precalentarse. Sin embargo, esto no sería térmicamente eficiente.

[0040] Una corriente que contiene hidrógeno 34 se introduce en el lado de permeación 22 del elemento de la membrana de transporte de oxígeno 18 que es oxidada 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 esta 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 sólo 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, añadir 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, una corriente de dióxido de carbono 39 puede agregarse opcionalmente 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 con el fin de mejorar el reformado seco que ocurre dentro del reactor catalítico 3.

[0041] La combustión de la corriente que contiene hidrógeno 34 produce calor que a través de radiación como lo indican generalmente las flechas 41, junto con la transferencia de calor convectivo proporcionado por la corriente caliente de retenido 24 que entra en contacto con el reactor catalítico 3, calienta el reactor catalítico 3 para al menos ayudar a suministrar los requerimientos de calentamiento endotérmico de las reacciones de

000015

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 que queman parte de la corriente de reactivo 38 y calientan el reactor catalítico 3.

[0042] 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 posible 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 en un soplador de reciclo 78. La sección convectiva 4 también está diseñada de modo que al enfriar la corriente del gas de síntesis, varias corrientes de alimentación son precalentadas y se genera vapor de proceso.

[0043] 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 para el 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.

[0044] La corriente de gas de síntesis enfriada 44 es sucesivamente refrigerada aún más en una red de intercambio de calor por convección que incluye los intercambiadores de calor 46, 48, 50, 52, 54 y 56 y los intercambiadores de calor refrigerados por agua 58 y 64. La corriente de gas de síntesis enfriada 44 después de haber sido enfriada en el intercambiador de calor refrigerado por agua 58 por una corriente de agua de enfriamiento 59, se divide en una primera parte 60 y una segunda parte 62. La primera parte 60 es enfriada adicionalmente dentro del intercambiador de calor refrigerado por agua 64 por la corriente de agua de enfriamiento 66 y la corriente resultante se introduce en un tambor separador 68 desde el cual se drena una corriente de agua de condensación 70 para producir una corriente de gas de síntesis refrigerada 72. La corriente de gas de síntesis refrigerada 72 se comprime opcionalmente 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

000016

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 suplementaria 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.

[0045] 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 a 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 deberá 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 en 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 del 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 la segunda corriente de vapor suplementaria 80 y 86.

000017

[0046] 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 por agua solos o preferentemente en combinación con la corriente de vapor 43 u otra corriente de enfriamiento.

[0047] 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' sería un reactor catalítico diseñado para hacer reaccionar los hidrocarburos y el vapor en suficiente medida para que la corriente que contiene hidrógeno 34' sea un gas de síntesis que contiene 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 se hace reaccionar con vapor para reducir el contenido de metano por debajo de 20 % en volumen.

[0048] El reactor 3' podría estar integrado térmicamente con el elemento de la membrana de transporte de oxígeno 2 y por lo tanto, se irradia calor desde el elemento de la membrana de transporte de oxígeno 2 tanto al reactor 3 como al reactor 3' según lo indican las flechas 41a y 41b, respectivamente. Transferencia de calor convectivo adicional se produce a través de la transferencia de calor indirecto producida por el contacto de la corriente caliente de retenido 24 con los reactores catalíticos 3 y 3'. Sin embargo, son posibles modalidades de la presente invención en la cuales el reactor 3' no está térmicamente integrado con el reactor 3. La corriente de gas de síntesis 42 luego puede ser procesada adicionalmente en el sistema convectivo 4 o podría ser utilizada potencialmente en un proceso que requiriera la corriente de 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 con el fin de reducir la temperatura de dicha corriente. Además, también es posible integrar el aparato 1' con la recirculación de parte del gas de síntesis producido por

000016

el reactor 3 mediante el uso, por ejemplo, de un sistema convectivo tal como el sistema convectivo 4. También debe observarse que cuando existe una corriente que contiene hidrógeno 34' adecuada, tal como una corriente de producto de hidrógeno proveniente de un reformador convencional de metano con vapor, la misma podría introducirse en el lado de permeación 22 de un elemento de la membrana de transporte de oxígeno 2 sin el uso del reactor 3' y la corriente de reactivo secundaria 3'. Sin embargo, como se indicó anteriormente, la corriente que contiene hidrógeno 34 o 34' o cualquier corriente que contenga hidrógeno utilizada para tal fin es un gas de síntesis que ha sido lo suficientemente procesado para contener no más del 20 % en volumen de metano. Cualquier aumento de metano más allá de este punto es desfavorable porque no reaccionará a tasas elevadas en comparación con hidrógeno y monóxido de carbono, y esto generalmente se traducirá en una reducción global de transporte de oxígeno. Adicionalmente, se pueden presentar problemas con la coquización.

[0049] 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 para el control de estos aparatos. Por ejemplo, una proporción 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 de Fisher-Tropsch. Hay 3 manijas de control que afectarán la relación de hidrógeno a carbono del proceso y aparato que se han discutido anteriormente. Suponiendo una entrada fija de carbono y una entrada de hidrógeno proveniente del combustible, se pueden ajustar el vapor de entrada, el oxígeno de entrada y el carbono de entrada (no en el combustible) para a la vez controlar 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 al proceso y por lo tanto, al minimizar el vapor se reduce la proporción 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 entrada de oxígeno proveniente de estas fuentes, con excepción de vapor, generalmente reducirá la proporción de monóxido de carbono a hidrógeno del producto de gas de síntesis. La entrada de hidrógeno proviene del vapor y del hidrógeno contenido en la corriente de reactivo 38. La disminución del vapor y la

000019

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.

[0050] El diseño del proceso incorporado en el aparato 1 o 1' permite reducir la entrada de vapor mientras que mantiene el margen sobre formación de coque dentro del proceso. Si se puede aumentar el contenido de carbono en la corriente de reactivo 38, entonces se puede reducir 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 para reducir 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 reciclado 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.

[0051] 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 aberturas opuestas 112 y 114 en extremos opuestos de la misma. La carcasa aislada alargada del reactor 110 aloja el elemento de la membrana de transporte de oxígeno 2 y el reactor catalítico 3 para que estén uno frente al otro con el fin de transferir 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 introducir 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 formar la corriente combinada 40 para introducirse en los reactores catalíticos 3. En la Figura 3, aunque se ilustran tres elementos de membrana de transporte de oxígeno 2 y tres reactores 3 de este tipo, como se mencionó anteriormente, podría haber

000020

muchos más de tales elementos y reactores dependiendo de la necesidad industrial. Sin embargo, preferentemente, los elementos de membrana de transporte de oxígeno 2 están todos en forma de un tubo en los cuales el lado de permeación 22 se localiza dentro del tubo y el lado de retención 16 es la superficie exterior del tubo. Como se discutirá, estos tubos pueden adoptar una forma cilíndrica, aunque son posibles elementos huecos tipo placa.

[0052] 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 están invertidos, esto sería desventajoso ya que 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 sería 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 aislada alargada del reactor 110 fuese un recipiente a presión. En este sentido, la carcasa aislada alargada del reactor ilustrada 110 está diseñada para funcionar a presión atmosférica y como tal, no es un recipiente de presión.

[0053] En esta modalidad ilustrada, se introduce la corriente que contiene oxígeno 10 en la abertura 112 y la corriente caliente de retenido es descargada desde la abertura 114. En la operación, la corriente que contiene oxígeno 10 entra en 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 hacia el 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 va calentando sucesivamente para transferir indirectamente el calor generado por los elementos de membrana de transporte de oxígeno a los reactores catalíticos 3. Al mismo tiempo, los elementos de membrana de transporte de oxígeno 2 también irradian calor para suministrar calor también a los reactores catalíticos 3. De hecho, esta radiación preferiblemente constituye aproximadamente el 80 % del calor transferido. Por lo tanto, el calor transferido según lo indican las flechas 41 desde los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 2 hacia los reactores catalíticos 3 se logra tanto por radiación como por

000021

convección. Aunque, también hay un poco de calor transferido directamente, a través del mezclado 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 convección y radiación discutidas anteriormente. De hecho, su importancia será insignificante en la modalidad ilustrada dado el precalentamiento de la corriente de reactivo 38.

[0054] 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 membrana de transporte de oxígeno 2 se ilustra en una carcasa aislada alargada del reactor 110' que funciona de manera muy similar a la carcasa aislada alargada del reactor 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 o múltiple 116' para introducir la corriente que contiene hidrógeno 34' en el lado de permeación 22 del mismo. El reactor catalítico 3' se coloca para también ser calentado mediante transferencia de calor por radiación como se muestra por la flecha 42b a partir de por lo menos uno de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 16 y además, para ser calentado a través de transferencia de calor indirecto desde el retenido caliente después de que el retenido caliente ha calentado los reactores catalíticos 3.

[0055] Con referencia a la Figura 5, se ilustra una carcasa aislada alargada de reactor 110" que está conectada a la carcasa de un quemador de conducto 112 mediante una sección de transferencia aislada 114. La carcasa aislada alargada del reactor 110" funciona de la misma manera que la carcasa aislada alargada del reactor 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 hacia la carcasa del quemador de conducto 112 y sirven como secciones depuradoras para someter al metano sin reaccionar que se produce dentro de los reactores catalíticos 3' a reformado de metano con vapor. En este sentido, la carcasa del quemador de conducto 112 tiene una entrada 116 y una salida 118 situada frente a la entrada 116. La corriente caliente de retenido 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 de conducto 26 que se encuentran ubicados dentro de la carcasa del

quemador de conducto 112. La corriente de combustible 28 podrá contener, de ser necesario, 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 hacia la carcasa del quemador de conducto 112. La corriente resultante de gas de combustión caliente 30' se descarga desde la salida 118 y la misma puede introducirse en el intercambiador de calor 12 con el fin 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 manera que se ha descrito anteriormente.

[0056] 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 dependiendo de 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 el punto de vista de transferencia de calor por radiación, los reactores catalíticos 3 deben estar a la "vista" de los elementos de membrana de transporte de oxígeno 2. Al mismo tiempo, prácticamente, a efectos de la fiabilidad y costos de construcción, también es necesario reducir al mínimo el número de elementos de membrana de transporte de oxígeno 2.

[0057] Con referencia a la Figura 6, esta optimización, como se ha discutido anteriormente, puede ser efectuada colocando el elemento de membrana de transporte de oxígeno 2 y los reactores catalíticos 3 en módulos tales como el módulo del reactor ilustrado 120. En el módulo de reactor 120, el elemento de 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 montaje de alimentación 126 tiene una entrada 128 para la corriente caliente de reactivo 38; y como se discutirá, está diseñado para mezclar esta corriente con la corriente de producto de combustión caliente producida por los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 y formar de tal modo 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, se incorporaría en parte 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 de 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 de gas de síntesis 42 es descargada desde una salida 132 hacia el tubo de reactor 124. Como se ilustra, la entrada 128 y la entrada 130 pueden estar formadas con acoplamientos convencionales herméticos a gas que se acoplan a un tubo de alimentación externo 160 y a un tubo de alimentación interior 162 a discutirse en lo sucesivo, en un acoplamiento roscado hermético a gas conocido en el arte.

[0058] Los tubos de 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 iones de oxígeno y electrones a una elevada temperatura operacional para separar el oxígeno. La capa de soporte porosa formará así el lado de permeación 22. La capa densa y la capa porosa intermedia comprenden una mezcla de un material conductor iónico y un material eléctricamente conductor para conducir iones oxígeno y electrones, respectivamente. El material conductor iónico está compuesto por una fluorita. La capa intermedia porosa tiene una permeabilidad baja y un tamaño de poro promedio más pequeño que la capa de soporte porosa para distribuir el oxígeno separado por la capa densa hacia la capa de soporte porosa. Por ejemplo, en una modalidad, el elemento de la membrana de transporte de oxígeno es una capa de separación cerámica densa conductora de iones de oxígeno de fase

mezclada compuesta por una mezcla de una fase conductora de iones de oxígeno con base de óxido de zirconio y una fase de perovskita de conducción predominantemente electrónica. Esta capa de separación fina, densa está implementada sobre un soporte inerte, poroso más grueso.

[0059] 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 de poros promedio 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 soporte 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 a 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 de 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 de 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 de 10Sc1CeSZ.

[0060] Las partículas de catalizador o una solución que contiene precursores de las partículas de catalizador se sitúan opcionalmente en la capa intermedia porosa y en el soporte poroso inerte más grueso, 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 opuesto a la capa porosa intermedia. El catalizador puede ser óxido de cerio bañado en gadolinio. Además, se puede proporcionar una capa superficial intercambiadora 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 preferentemente por una fluorita, por ejemplo, óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio 3 % molar o 3YSZ.

[0061] Con referencia a la Figura 7, cada uno de los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 consiste en una sección de entrada 134 en la cual se introduce la corriente que contiene hidrógeno 34 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 al tubo reactor central 124 y están conectadas entre sí por los codos de tubería 137 que están formados 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.

[0062] Con referencia adicional a las Figuras 8 y 9, el elemento tipo placa 138 consta de dos secciones formadas por una primera y una 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 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 vitrocerámica tales como sellos de vidrio de óxido de bario-alúmina-silicato. En este sentido, tanto la primera como la segunda placa 140 y 142 se fabrican con una cerámica que tiene características de expansión térmica similares a los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122, por ejemplo, 3YSZ o $\text{Mgo-MgAl}_2\text{O}_4$.

[0063] Los pares de orificios axiales 146 y 148 forman los conductos 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 configuración radial de los surcos 150 y 152 definidos en la superficie de la primera placa 140 forman los conductos de entrada y los conductos de salida, respectivamente. Los surcos 150 y 152 están en comunicación con los orificios 146 y 148 que forman los conductos de entrada y los conductos 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 membrana de transporte de oxígeno 122. Cuando la segunda placa 142 se fija a la primera placa 140, los surcos 150 y 152 son cubiertos por esta placa y forman de ese modo los conductos de entrada y salida. La primera y la segunda placa 140 y 142 podrían estar conectadas con un sello de vitrocerámica del tipo indicado anteriormente o templado en conjunto con formadores de poros fugitivos para formar los surcos 150 y 152 u otros conductos internos de tipo colector. Alternativamente las placas colectoras 140 y 142 podrían formarse a partir de un bloque monolítico de cerámica. De forma que será discutida, la primera placa 140 se proporciona con aberturas de salida 154 hacia los surcos 152 desde los cuales se descarga la corriente de producto de combustión calentada al tubo reactor central 124. Con una breve referencia a la Figura 7 y de una manera que también será discutida en más detalle en lo sucesivo, la corriente que contiene hidrógeno 34 se alimenta a los conductos 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 los surcos 150 cuando la primera placa 140 se fija a la segunda placa 142. Es de tenerse en cuenta que aunque los surcos 150 y 152 están provistos con una configuración similar a un cheurón (en forma de V), el segmento que conforma estos surcos podría ser segmentos que no estén conectados así. La desventaja de esto sería que tendrían que proporcionarse más aberturas de entrada 156 y más aberturas de salida 154.

[0064] 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 a 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 los surcos 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 panal 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.

[0065] 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 ese 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 los gases.

000028

[0066] 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.

[0067] 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 reaccionan con los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 y degradan el rendimiento. Esta capa podría ser un revestimiento de una capa densa de óxido de aluminio o espinela ($(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_3\text{O}_4$) que proporciona tanto resistencia a la oxidación como una barrera de 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 contenga oxígeno. Otra posibilidad es aplicar esta capa de barrera en un proceso de difusión en fase gaseosa conocido a altas temperaturas, 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.

[0068] Como se mencionó anteriormente, el tubo reformador central 124 se acopla térmicamente a los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122 a través de 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. Las cubiertas con base metálica o de óxido de aluminio tienen una emisividad superficial que es demasiado baja. 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 altas temperaturas, 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 además no reaccionará con los tubos de membrana de transporte de oxígeno 122.

[0069] Con referencia a la Figura 11, se muestra una configuración de módulos 120 que podría colocarse dentro de la carcasa alargada, aislada del reactor 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 estar colocado entre los módulos reactores 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.

[0070] Además de los factores de vista preferidos, como se describe anteriormente y se muestra gráficamente en la Figura 12, otro parámetro clave de diseño del sistema es la proporción del área. La proporción del área, expresada como el área de la carga (por ejemplo, tubo reformador central) al área de los elementos de membrana de transporte de oxígeno radiantes preferiblemente debe ser igual a o mayor que 0,60 y más preferentemente, igual a o mayor que 0,75 e incluso más preferentemente, aproximadamente 1,0 (ver Figura 12).

[0071] Es de señalarse 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 y proporción del área a fin de emplear la presente invención en un entorno industrial. Si no se emplea este factor de vista y proporción del área, entonces un reactor resultante de conformidad con la presente invención, aunque sea capaz de producir un gas de síntesis, con toda probabilidad, no será capaz de producir el calor radiante deseado suficiente para operar la reacción de reformado con vapor a las temperaturas apuntadas de manera 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.

[0072] 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

000030

factor de vista se emplea en una ecuación que se utiliza para determinar la transferencia de calor radiante. Esta ecuación, conocida en el arte, es:

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

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.

[0073] En un sentido amplio, la presente invención también puede ser caracterizada como un sistema y método para integrar térmicamente una membrana de transporte de oxígeno y un reactor catalítico/de proceso. Como se muestra en la Figura 13, un sistema de membrana de transporte de oxígeno 202, configurado preferentemente como una pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno para separar oxígeno de una corriente que contiene oxígeno tal como aire 210 entra en contacto con el lado de retención 216 de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 218 210 y produce el oxígeno en el lado de permeación 222 de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 218. El oxígeno permeado es quemado con una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno 234 que también entra en contacto con el lado de permeación 222 de los elementos de la membrana de transporte de oxígeno 218 generando de ese modo calor radiante 241, una corriente de producto de reacción 236 y una corriente de retenido caliente 224.

[0074] En todas las modalidades ilustradas, la corriente de retenido caliente 224 es una corriente mermada en oxígeno y se usa para precalentar la corriente que contiene oxígeno entrante 210 aguas arriba de la membrana de transporte de oxígeno 202 en un intercambiador de calor 212 y producir una corriente mermada en oxígeno refrigerada 232.

[0075] El calor radiante 241 es proporcionado o dirigido a un reactor catalítico o de proceso 203, 204, 205 dispuesto en una relación cercana o próxima con el sistema de membrana de transporte de oxígeno 202. Como se muestra en la Figura 13, ejemplos de reactores catalíticos o de proceso incluyen: (i) un reactor catalítico de reformado con vapor 202 configurado para recibir una corriente combinada 240 que consiste en la corriente de producto de reacción 236, una corriente de reactivo que contiene hidrocarburos 238 y vapor 243 en presencia de calor radiante 241 para producir una corriente de gas de síntesis 242;

(ii) un calentador de proceso 204 configurado para calentar u oxidar parcialmente una alimentación de gas sintético 250 en presencia de calor radiante 241 para producir una corriente de gas sintético calentada 252; y (iii) una caldera o tubo de vapor 205 configurado para convertir el agua de alimentación de la caldera 260 en una corriente de vapor 262 en presencia de calor radiante 241.

[0076] Como se comentó anteriormente en referencia a la Figura 12, el factor de vista y la proporción del área entre el reactor catalítico o de proceso (por ejemplo, tubo de proceso central) y la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno que irradian calor al tubo o reactor de proceso son parámetros de diseño importantes. El factor de vista es preferentemente mayor o igual a 0,5 mientras que la proporción del área, preferiblemente debe ser igual a o mayor que 0,60 y más preferentemente, igual a o mayor que 0,75 y aún más preferentemente, aproximadamente 1,0 dependiendo del reactor de proceso que recibe el calor radiante.

[0077] Una característica importante de los elementos de membrana de transporte de oxígeno utilizados en la presente invención es que están compuestos por una fase conductora de iones de oxígeno de fase mezclada y una fase de perovskita conductora de electrones. Más específicamente, el elemento de la membrana de transporte de oxígeno es una capa de separación cerámica densa conductora de iones de oxígeno de fase mezclada que comprende una mezcla de una fase conductora de iones de oxígeno con base de óxido de zirconio y una fase de perovskita predominantemente conductora de electrones situadas sobre una capa de soporte refractaria, porosa, inerte.

[0078] Aunque la presente invención ha sido caracterizada de diversas formas y se ha descrito con relación a las modalidades preferidas, como se les ocurrirá a aquellos especializados en el arte, se pueden realizar numerosas adiciones, cambios y modificaciones correspondientes sin apartarse del espíritu y el alcance de la presente invención como se expone más adelante en las reivindicaciones anexas.

Reivindicaciones

1. Un módulo de membrana de transporte de oxígeno para producir calor utilizado en un proceso de producción de gas de síntesis, el módulo comprende:

una pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno cada uno con un lado de permeación ubicado en una superficie externa de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno y un lado de retención situado sobre una superficie interna del elemento tubular de membrana de transporte de oxígeno, los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno están configurados para separar oxígeno de una corriente que contiene oxígeno al entrar en contacto con el lado de retención de la pluralidad de elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno y producir el oxígeno en el lado de permeación de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno y quemar el oxígeno permeado con una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno que entra en contacto con el lado de permeación de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno generando de ese modo calor radiante, una corriente de producto de reacción que contiene vapor y una corriente de retenido;

por lo menos un reactor catalítico situado cerca de la pluralidad de elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno y configurado para recibir la corriente de producto de reacción que contiene vapor, una corriente de reactivo que contiene hidrocarburos y el calor radiante y hacer reaccionar la corriente de producto de reacción que contiene vapor con la corriente de reactivo que contiene hidrocarburos en presencia de calor radiante para producir una corriente de gas de síntesis;

donde el factor de vista entre el al menos un reactor catalítico y la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno que irradian calor al por lo menos un reactor catalítico es mayor que o igual a 0,5.

2. El módulo de la reivindicación 1, en donde el por lo menos un reactor catalítico comprende también al menos un tubo reactor que contiene un catalizador para promover la reacción de reformado con vapor, donde cada tubo reactor tiene una entrada en un extremo de cada tubo de reactor para recibir la corriente de producto de reacción que contiene vapor y la corriente de reactivo que contiene hidrocarburos y una salida en el otro extremo de cada tubo reactor para descargar la corriente del gas de síntesis.

000033

3. El módulo de la reivindicación 2, en donde la pluralidad de elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno están posicionados de manera de rodear los tubos del reactor.

4. El módulo de la reivindicación 1 que además comprende:

al menos un colector o múltiple de entrada conectado a uno o más de la pluralidad de los elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno, el colector de entrada está configurado para introducir la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno hacia el lado de permeación de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno y la corriente que contiene oxígeno al lado de retención de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno;

al menos un colector o múltiple de salida conectado a uno o más de la pluralidad de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno, los colectores de salida están configurados para recibir la corriente de producto de reacción que contiene vapor; y

en donde el al menos un colector o múltiple de salida está conectado a la entrada del por lo menos un reactor catalítico para entregar la corriente de producto de reacción que contiene vapor al reactor catalítico.

5. El módulo de la reivindicación 4, en donde el al menos un colector de salida está acoplado además fluidamente a la corriente que contiene hidrocarburos para mezclarla con la corriente de producto de reacción que contiene vapor y entregar la corriente combinada al reactor catalítico formando de ese modo una corriente combinada que será sometida a la reacción de reformado con vapor.

6. El módulo de la reivindicación 4, en donde la corriente de retenido se calienta a partir de la combustión del oxígeno permeado con la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno y el calor proveniente de la corriente caliente de retenido se transfiere indirectamente al por lo menos un reactor catalítico.

7. El módulo de la reivindicación 4, en donde la corriente de retenido se calienta por la combustión del oxígeno permeado con la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno y el calor proveniente de la corriente caliente de retenido se usa para precalentar la corriente que contiene oxígeno.

8. Un método para producir un gas de síntesis que comprende los pasos de:

000034

separar oxígeno de una corriente que contiene oxígeno con una pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno cada uno con un lado de permeación ubicado en una superficie externa de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno y un lado de retención situado sobre una superficie interna del elemento tubular de membrana de transporte de oxígeno, la corriente que contiene oxígeno entra en contacto con el lado de retención de la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno y produce el oxígeno separado en el lado de permeación de los elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno;

quemar el oxígeno permeado con una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno al entrar en contacto con el lado de permeación de los elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno para generar calor radiante, la corriente de producto de reacción y una corriente de retenido;

combinar la corriente de producto de reacción con una corriente de reactivo que contiene hidrocarburos y agregar vapor a la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno, la corriente de producto de reacción o la corriente combinada para formar una corriente combinada que contiene vapor;

hacer reaccionar la corriente combinada que contiene vapor en por lo menos un reactor catalítico en presencia de calor radiante para producir una corriente de gas de síntesis; y

reciclar una porción del gas de síntesis producido para formar la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno;

en donde el al menos un reactor catalítico está ubicado cerca de la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno y en donde el factor de vista entre el por lo menos un reactor catalítico y la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno que irradian calor al por lo menos un reactor catalítico es mayor que o igual a 0,5.

9. El método de la reivindicación 8 que además comprende el paso de agregar una entrada de dióxido de carbono en la corriente de reactivo o la corriente combinada que contiene vapor.

000035

10. El método de la reivindicación 8, en donde el calor radiante mantiene la temperatura de la reacción en el reactor catalítico entre aproximadamente 850 °C y aproximadamente 1100 °C.
11. El método de la reivindicación 8 o 9, en donde el gas de síntesis se utiliza en un proceso de producción de metanol y en donde la corriente combinada tiene una proporción de vapor a carbono de entre aproximadamente 0,5 y 0,6.
12. El método de la reivindicación 8 o 9, en donde el gas de síntesis se utiliza en un proceso de producción de metanol y en donde el gas de síntesis tiene una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de entre aproximadamente 1,8 a 2,0.
13. El método de la reivindicación 8 o 9, en donde el gas de síntesis se utiliza en un proceso de producción de combustible sintético y en donde la corriente combinada tiene una proporción de vapor a carbono de entre aproximadamente 0,5 y 0,6.
14. El método de la reivindicación 8 o 9, en donde el gas de síntesis se utiliza en un proceso de producción de combustible sintético y en donde el gas de síntesis tiene una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de entre aproximadamente 1,8 a 2,0.
15. El método de la reivindicación 8, en donde la corriente de retenido se calienta a partir de la combustión del oxígeno permeado con la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno y el calor proveniente de la corriente caliente de retenido se transfiere indirectamente al por lo menos un reactor catalítico.
16. El método de la reivindicación 8, en donde la corriente de retenido se calienta a partir de la combustión del oxígeno permeado con la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno y el calor proveniente de la corriente caliente de retenido se usa para precalentar la corriente que contiene oxígeno.
17. Una membrana de transporte de oxígeno térmicamente integrada y un módulo de reactor catalítico/de proceso que comprende:

una pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno cada uno con un lado de permeación ubicado en una superficie externa del elemento tubular de la membrana de transporte de oxígeno y un lado de retención situado sobre una superficie interna del elemento tubular; de membrana de transporte de oxígeno, los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno están configurados para separar oxígeno de una corriente que contiene oxígeno que entra en contacto con el lado de retención de la

pluralidad de elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno y producir el oxígeno en el lado de permeación de los elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno y quemar el oxígeno permeado con una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno que entra en contacto con el lado de permeación de los elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno generando de ese modo calor radiante, una corriente de producto de reacción y una corriente caliente de retenido;

al menos un tubo o reactor de proceso situado cerca de la pluralidad de los elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno y configurado para recibir el calor radiante en donde el factor de vista entre el al menos un tubo de proceso y la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno que irradian calor al por lo menos un tubo o reactor de proceso es mayor o igual a 0,5 y la proporción del área es mayor que aproximadamente 0,60;

en donde la corriente caliente de retenido se utiliza para precalentar la corriente que contiene oxígeno;

en donde el elemento de membrana de transporte de oxígeno comprende una capa de separación cerámica densa conductora de iones de oxígeno de fase mezclada que comprende una mezcla de una fase conductora de iones de oxígeno con base de óxido de zirconio y una fase de perovskita predominantemente conductora de electrones situadas sobre una capa de soporte refractaria, inerte, porosa.

18. El módulo de la reivindicación 17, en donde se agrega vapor a la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno o a la corriente de producto de reacción y el al menos un tubo o reactor de proceso es un reactor catalítico de reformado con vapor ubicado cerca de la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno y configurado para recibir la corriente de producto de reacción, la corriente de reactivo que contiene hidrocarburos y el calor radiante y hacer reaccionar la corriente de producto de reacción con la corriente de reactivo que contiene hidrocarburos en presencia del calor radiante para producir una corriente de gas de síntesis.

19. El módulo de la reivindicación 17, en donde el por lo menos un tubo o reactor de proceso es un calentador de proceso ubicado cerca de la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno y está configurado para calentar u oxidar

parcialmente una alimentación de gas sintético en presencia de calor radiante para producir una corriente de gas sintético caliente.

20. El módulo de la reivindicación 17, en donde el tubo o reactor de proceso es un tubo de vapor ubicado cerca de la pluralidad de elementos de la membrana y está configurado para convertir el agua de alimentación de la caldera en una corriente de vapor en presencia de calor radiante.

21. Un método para integrar térmicamente una membrana de transporte de oxígeno con un reactor catalítico/de proceso que comprende los pasos de:

separar oxígeno de una corriente que contiene oxígeno con una pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno cada uno con un lado de permeación ubicado en una superficie externa del elemento tubular de la membrana de transporte de oxígeno y un lado de retención situado sobre una superficie interna del elemento tubular de membrana de transporte de oxígeno, la corriente que contiene oxígeno entra en contacto con el lado de retención de la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno y produce el oxígeno separado en el lado de permeación de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno;

quemar el oxígeno permeado con una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno que entra en contacto con el lado de permeación de los elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno para generar calor radiante, una corriente de producto de reacción y una corriente caliente de retenido;

dirigir el calor radiante hacia por lo menos un tubo o reactor de proceso ubicado cerca de la pluralidad de elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno, en donde el factor de vista entre el al menos un tubo o reactor de proceso y la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno es mayor que o igual a 0,5 y la proporción del área es mayor que aproximadamente 0,60; y

dirigir la corriente caliente de retenido a un intercambiador de calor para precalentar la corriente que contiene oxígeno;

en donde el elemento de membrana de transporte de oxígeno se compone de una capa de separación cerámica densa conductora de iones de oxígeno de fase mezclada que comprende una mezcla de una fase conductora de iones de oxígeno con base de óxido de

000038

zirconio y una fase de perovskita predominantemente conductora de electrones situada sobre una capa de soporte refractaria, inerte, porosa.

22. El método de la reivindicación 21, en donde el por lo menos un tubo o reactor de proceso es un reactor de reformado con vapor y el método comprende también los pasos de:

combinar la corriente de producto de reacción con una corriente de reactivo que contiene hidrocarburos y agregar vapor a la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno, la corriente de producto de reacción o la corriente combinada para formar una corriente combinada que contiene vapor;

hacer reaccionar la corriente combinada que contiene vapor en al menos un reactor catalítico en presencia del calor radiante para producir una corriente de gas de síntesis; y

reciclar una porción del gas de síntesis producido para formar la corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno.

23. El método de la reivindicación 21, en donde el al menos un tubo o reactor de proceso es un calentador de proceso situado cerca de la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno y el método comprende también el paso de calentar u oxidar parcialmente una alimentación de gas sintético en el calentador de proceso para producir una corriente de gas sintético caliente.

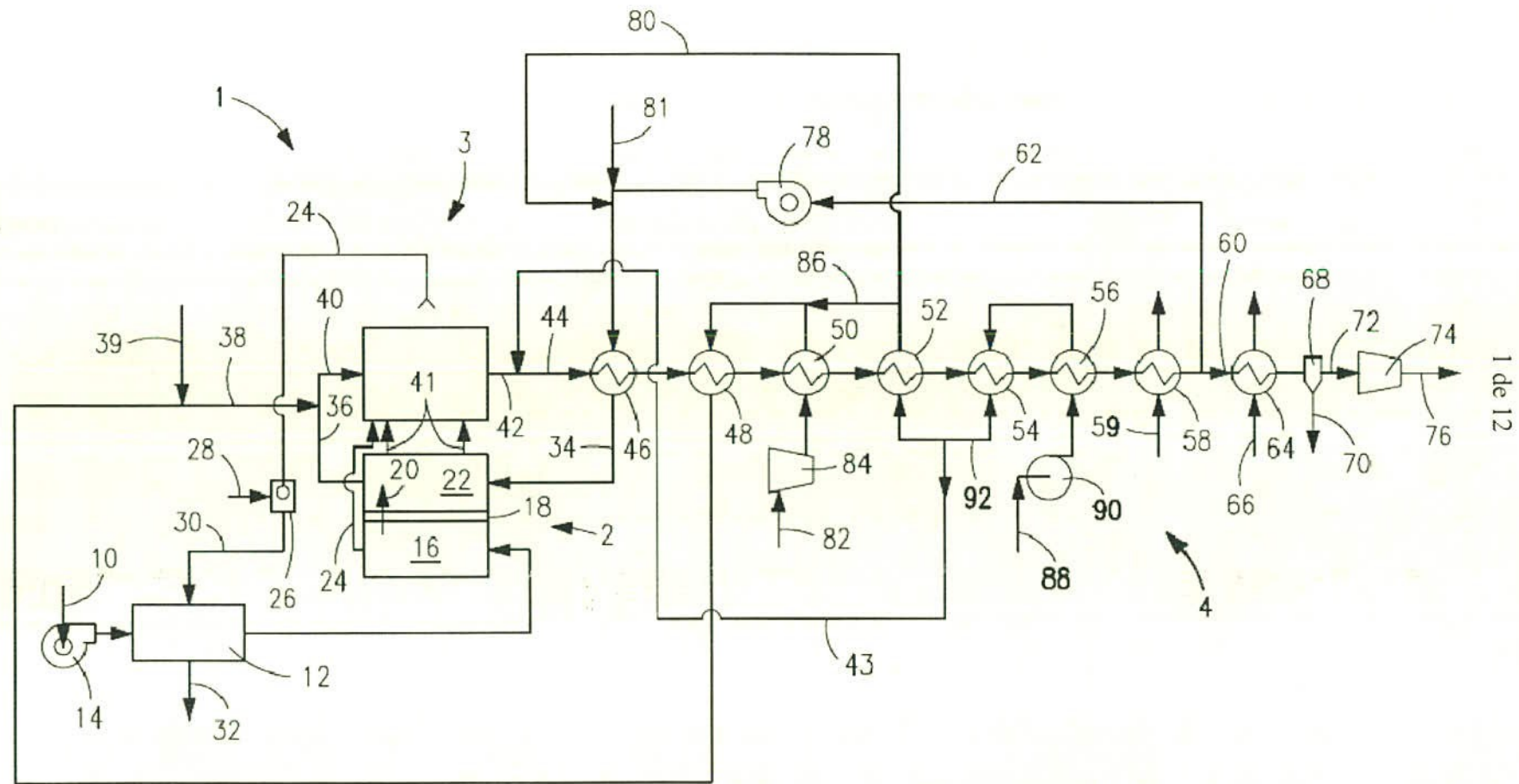
24. El método de la reivindicación 21, en donde el al menos un tubo o reactor de proceso es un tubo de vapor ubicado cerca de la pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno y el método comprende también el paso de convertir el agua de alimentación de la caldera en presencia de calor radiante para producir una corriente de vapor en el tubo de vapor.

SISTEMA DE MEMBRANA DE TRANSPORTE DE OXÍGENO Y MÉTODO DE
TRANSFERENCIA DE CALOR A REACTORES CATALÍTICOS/DE PROCESO

RESUMEN

Se proporciona un método y aparato para producir calor utilizado en un proceso de producción de gas de síntesis. El método y aparato divulgados incluyen una pluralidad de elementos tubulares de membrana de transporte de oxígeno adaptados para separar oxígeno de una corriente que contiene oxígeno que entra en contacto con el lado de retención de los elementos de la membrana. El oxígeno permeado es quemado con una corriente de gas de síntesis que contiene hidrógeno que entra en contacto con el lado de permeación de los elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno generando así una corriente de producto de reacción y calor radiante. El presente método y aparato también incluyen al menos un reactor catalítico que contiene un catalizador para promover la reacción de reformado con vapor donde el reactor catalítico está rodeado por la pluralidad de elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno. El factor de vista entre el reactor catalítico y la pluralidad de elementos tubulares de la membrana de transporte de oxígeno que irradian calor al reactor catalítico es mayor o igual a 0,5.

000040



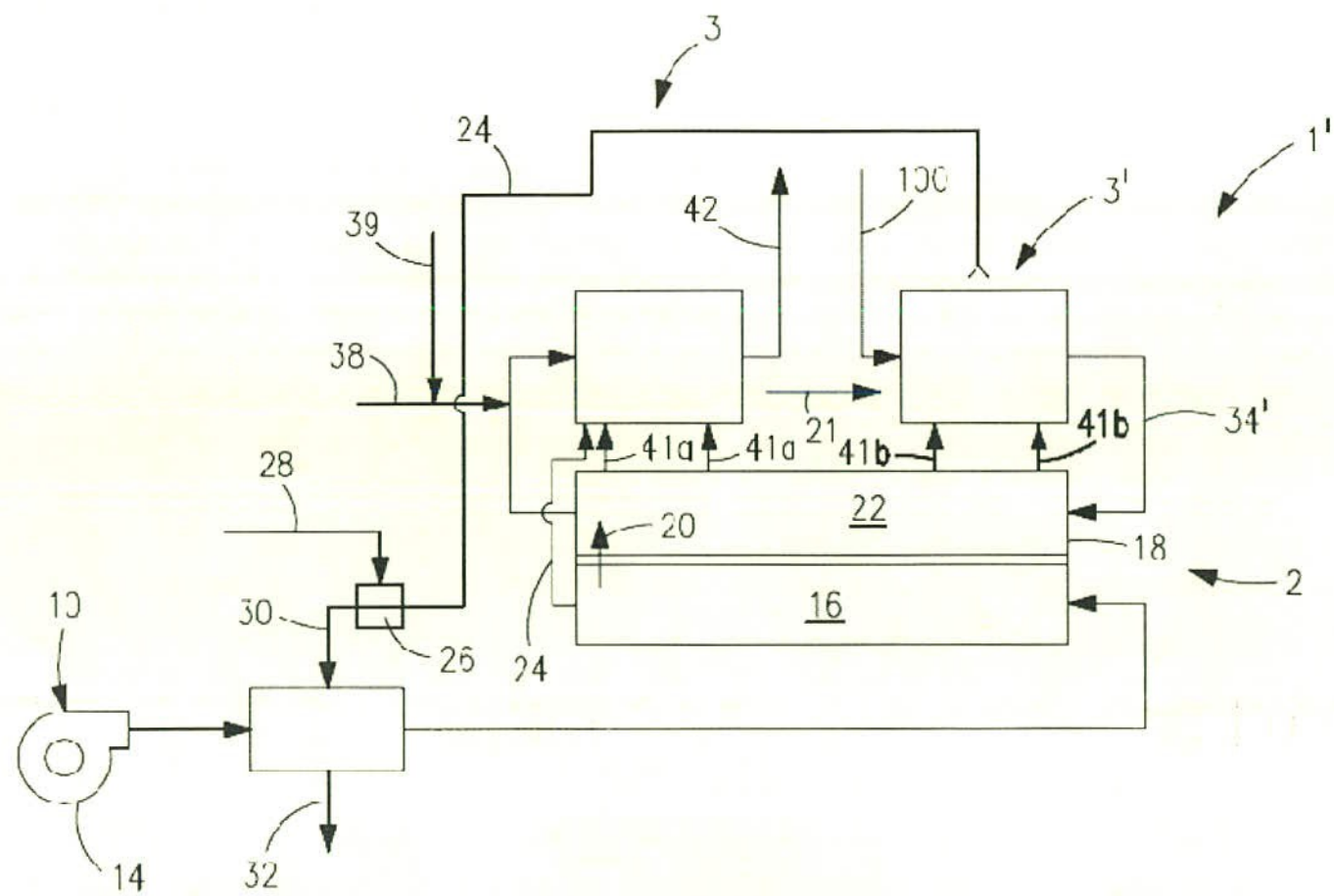


FIG. 2

000043

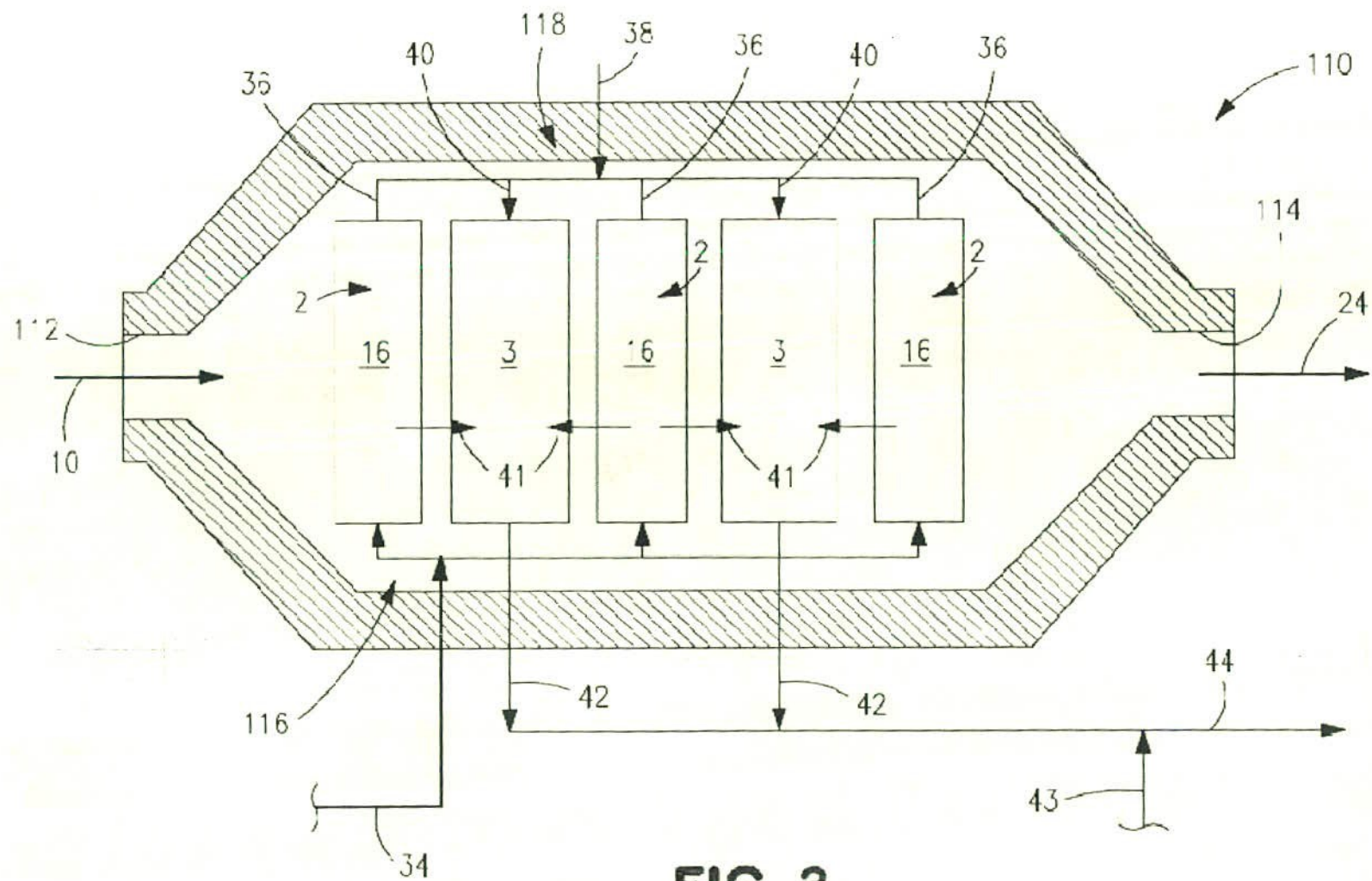


FIG. 3

000044

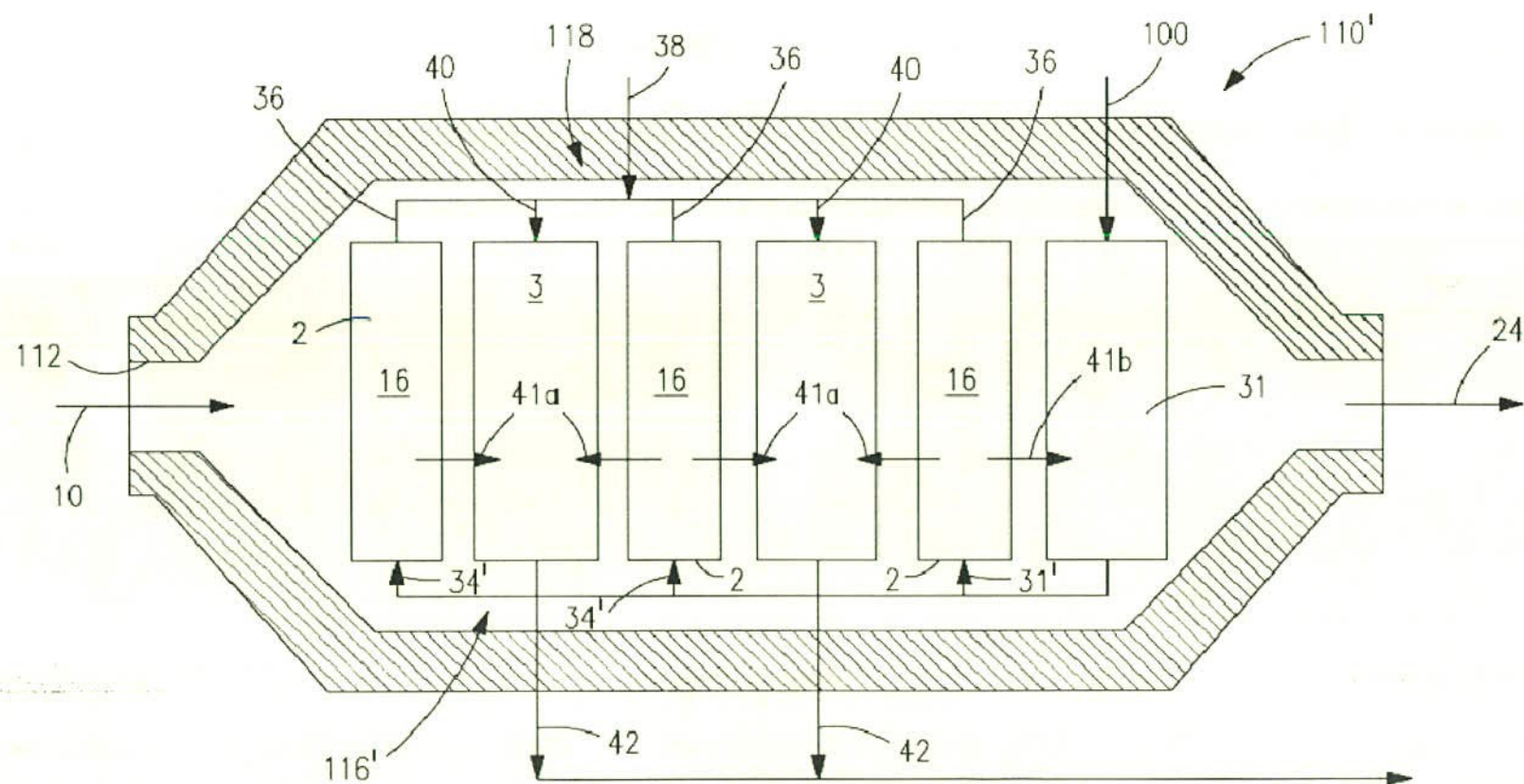


FIG. 4

000045

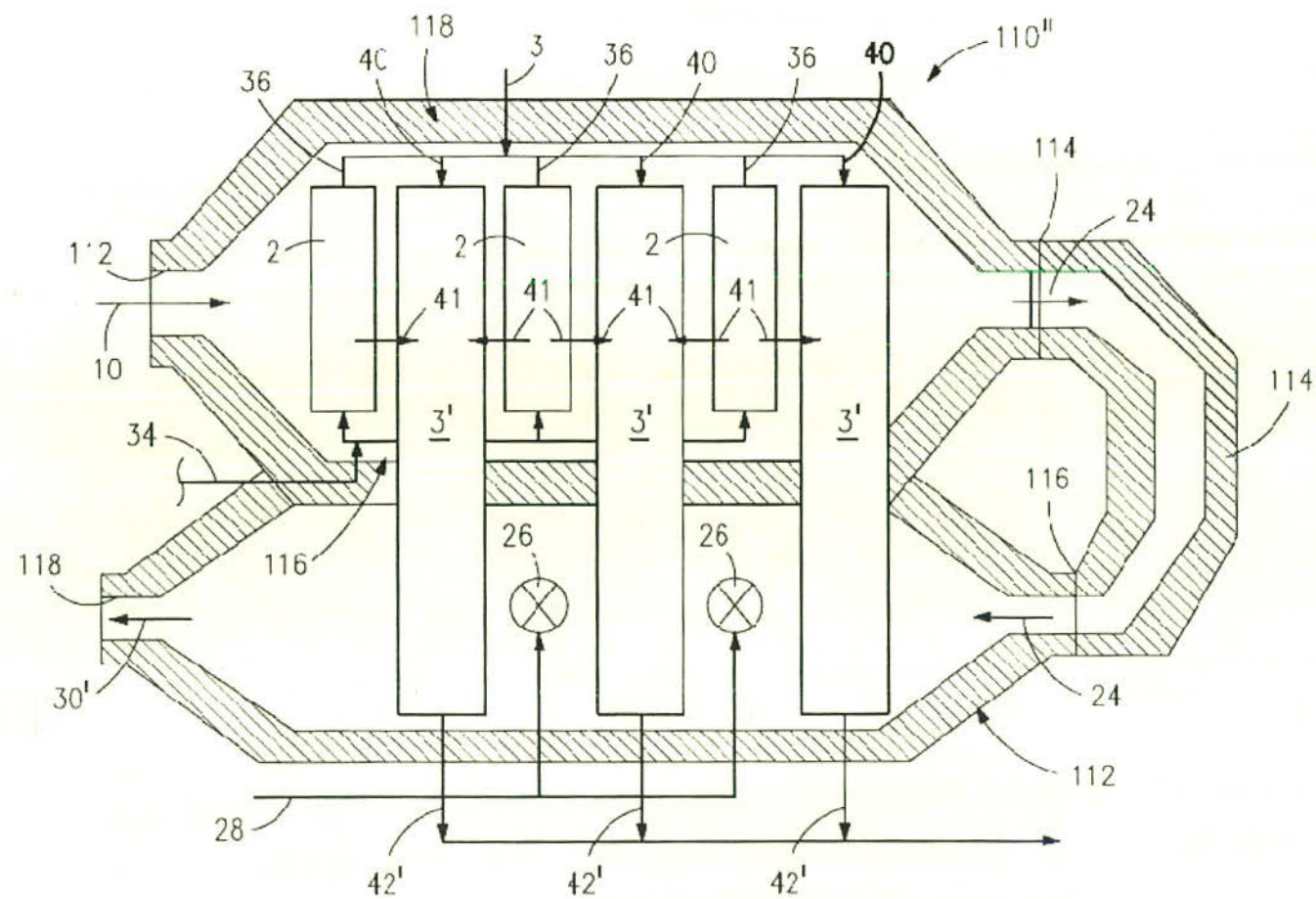
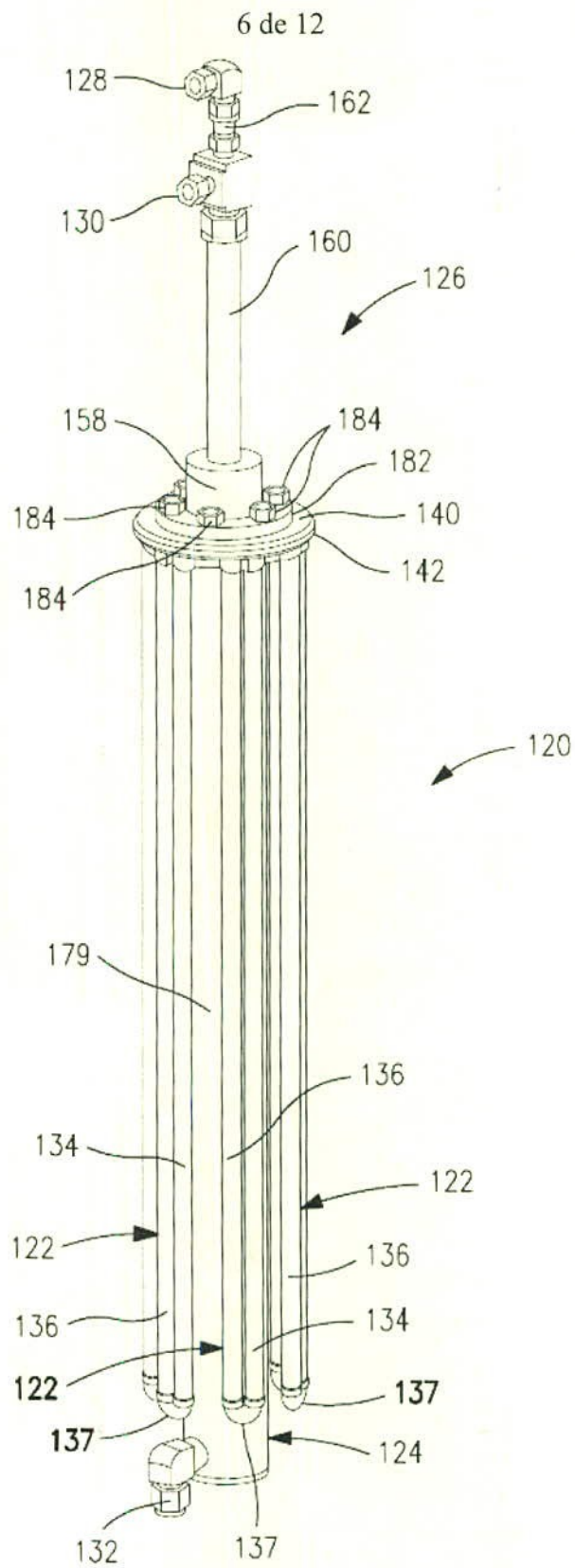
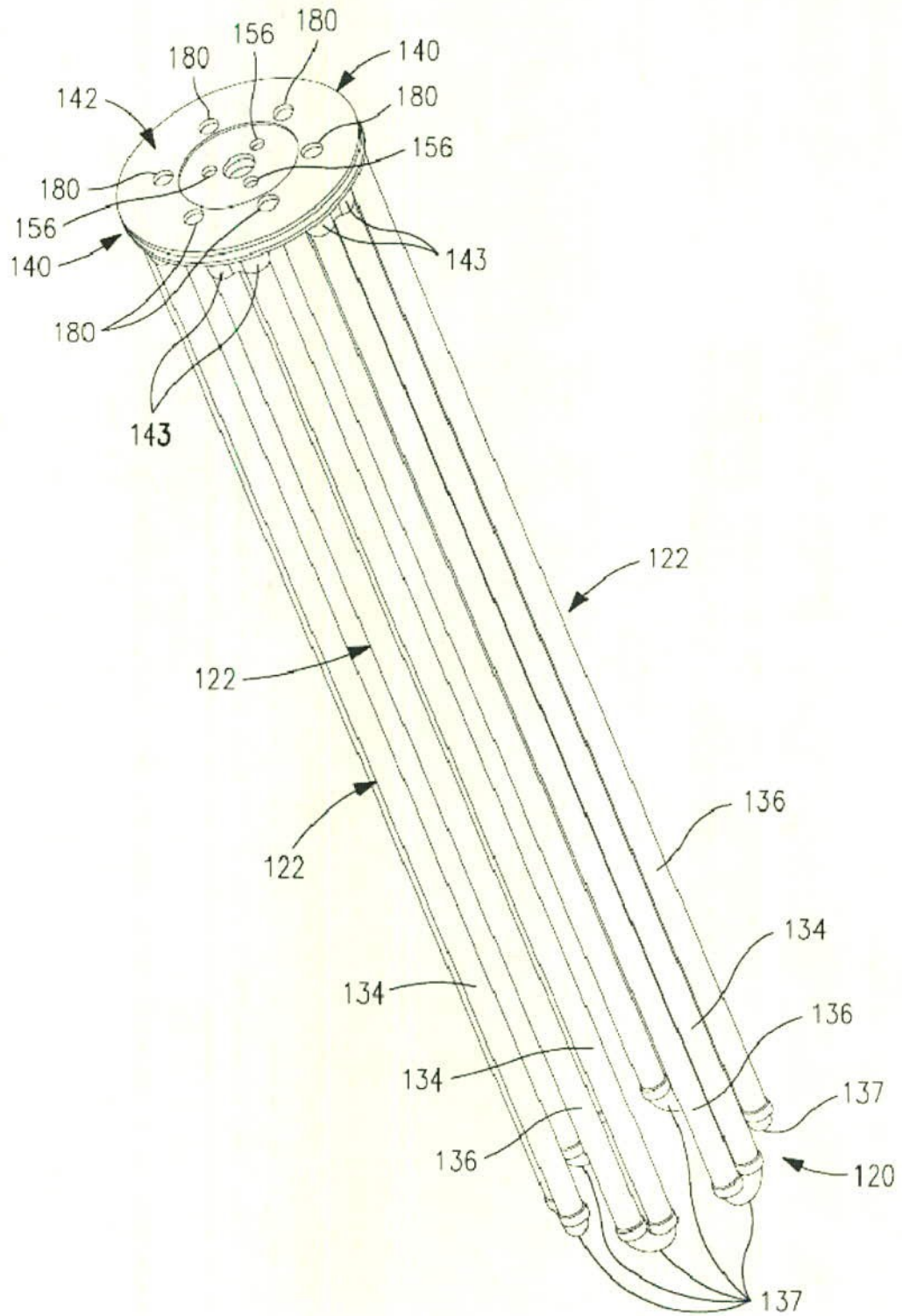


FIG. 5

**FIG. 6**

000046

**FIG. 7**

8 de 12

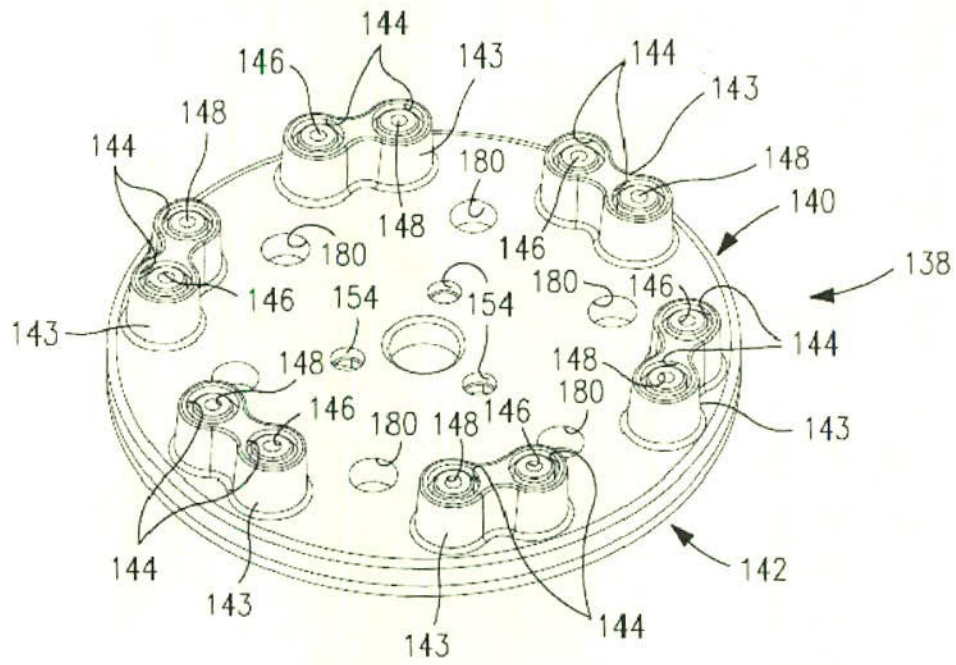


FIG. 8

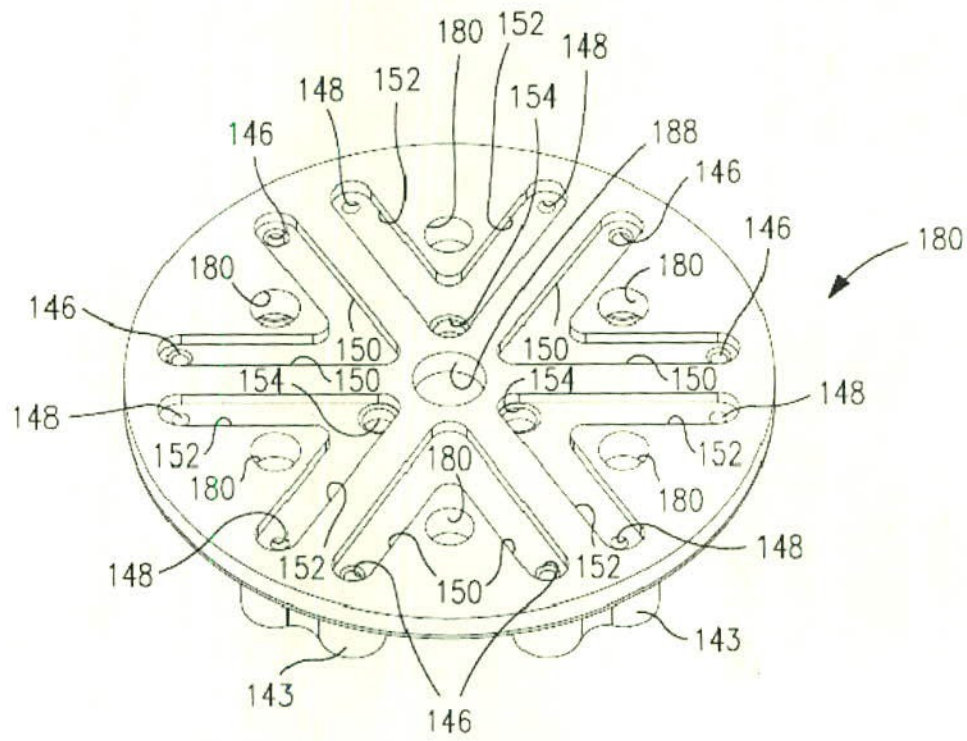


FIG. 9

000048

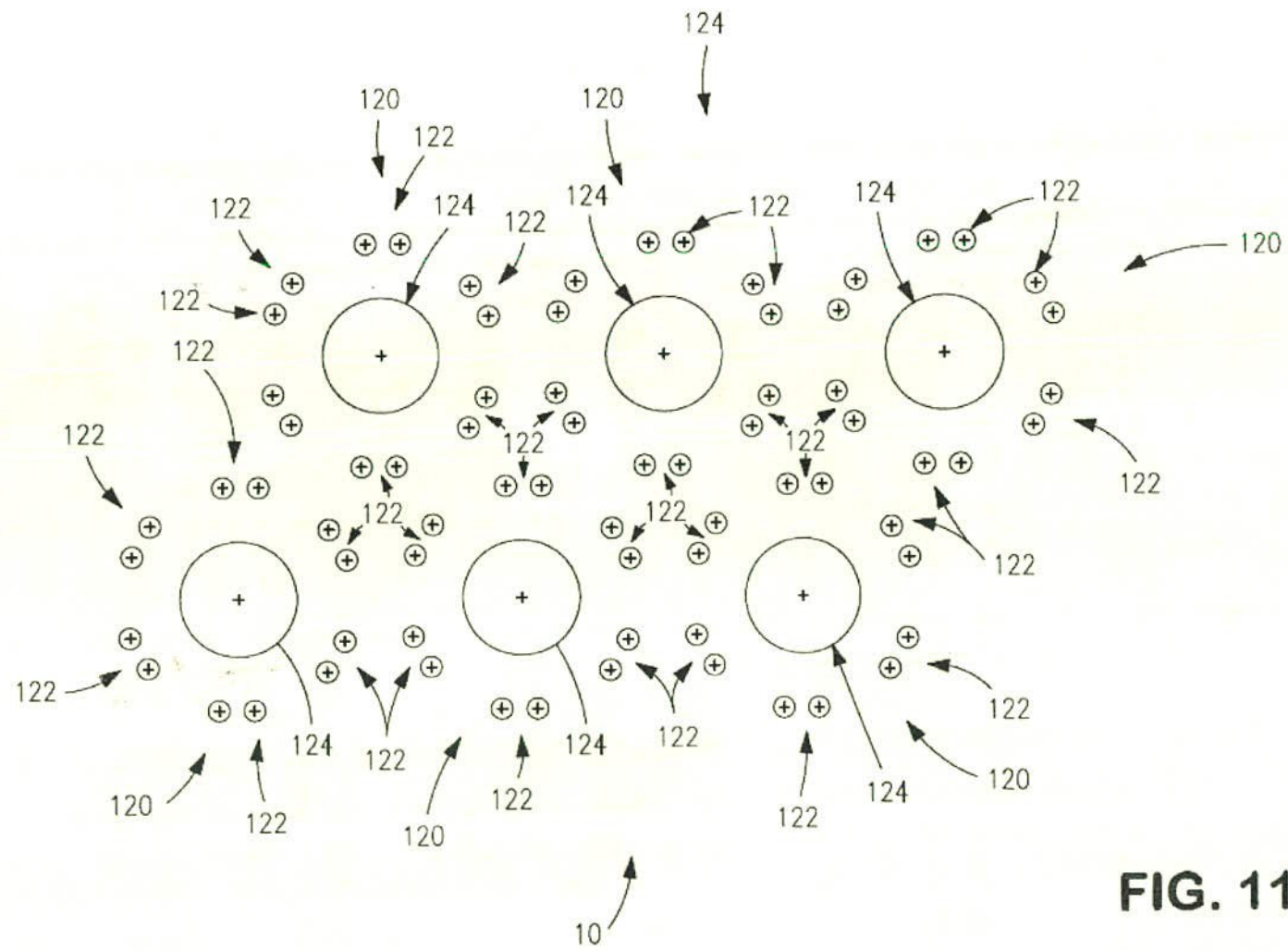


FIG. 11

000051

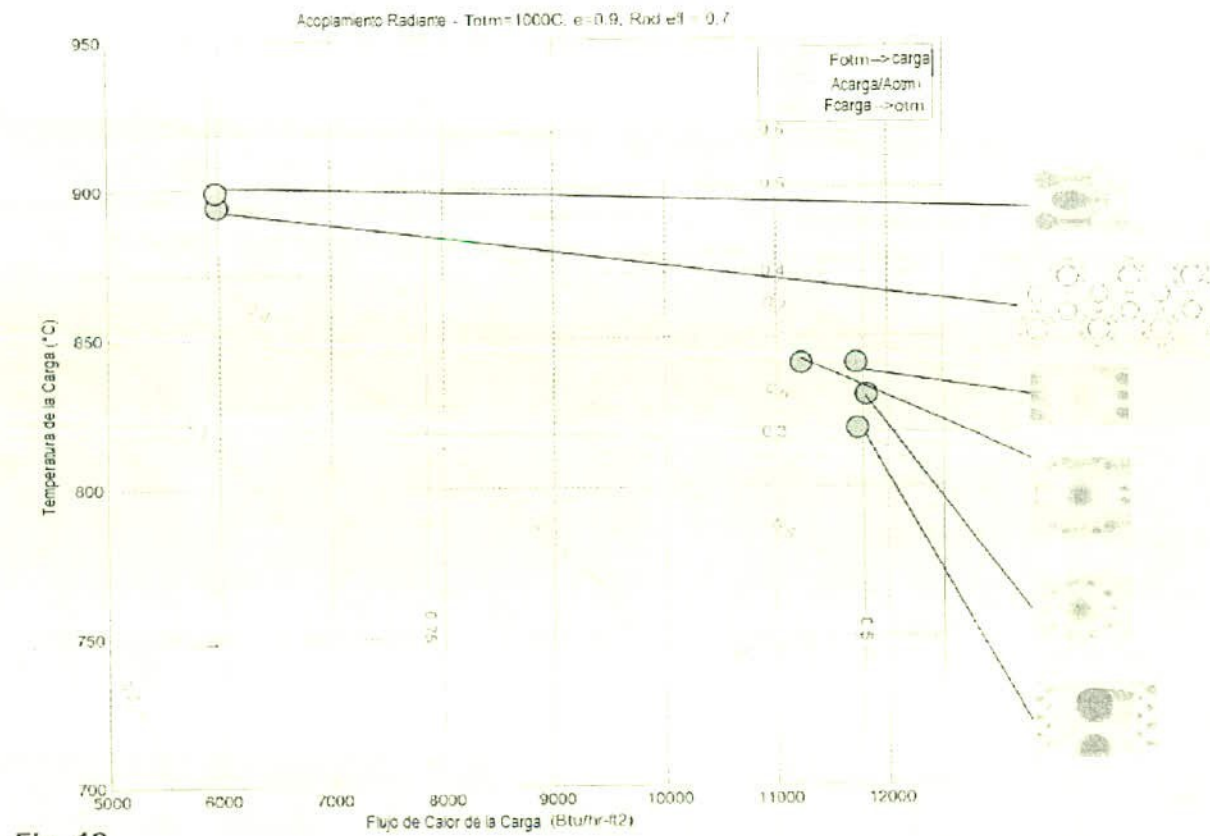


Fig. 12

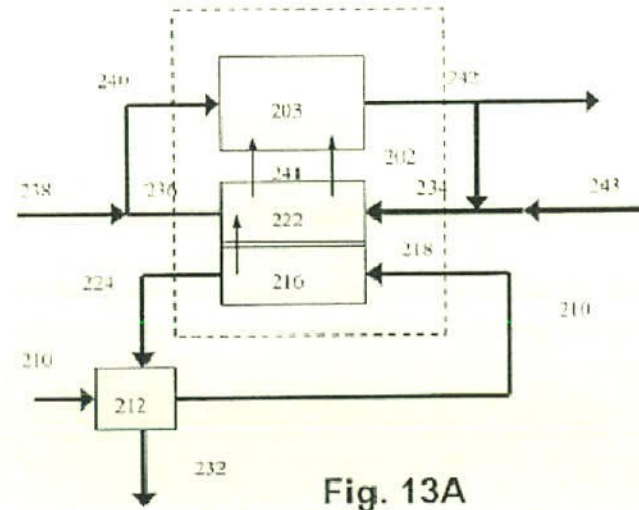


Fig. 13A

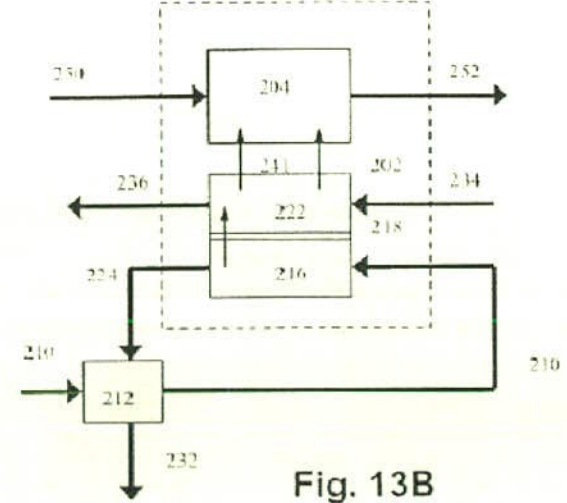


Fig. 13B

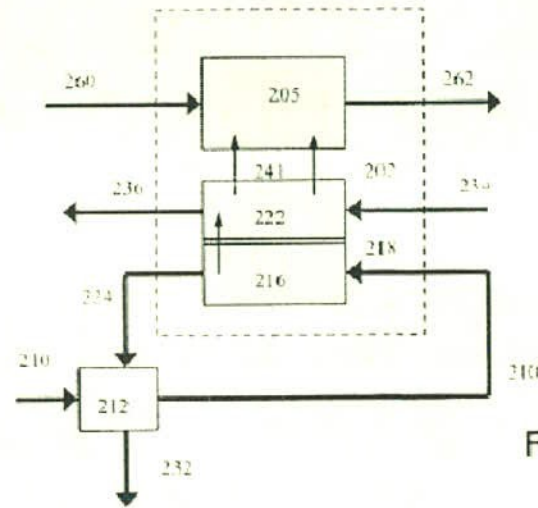


Fig. 13C

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



WIPO | PCT



(10) International Publication Number
WO 2013/009560 A1

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

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

(21) International Application Number:
PCT/US2012/045519

(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 Blyd., 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: HAMPSCH, Robert, J. 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))

— 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))



WO 2013/009560 A1

(54) Title: OXYGEN TRANSPORT MEMBRANE SYSTEM AND METHOD FOR TRANSFERRING HEAT TO
CATALYTIC/PROCESS REACTORS

(57) Abstract: A method and apparatus for producing heat used in a synthesis gas production process is provided. The disclosed method and apparatus include a plurality of tubular oxygen transport membrane elements adapted to separate oxygen from an oxygen containing stream contacting the retentate side of the membrane elements. The permeated oxygen is combusted with a hydrogen containing synthesis gas stream contacting the permeate side of the tubular oxygen transport membrane elements thereby generating a reaction product stream and radiant heat. The present method and apparatus also includes at least one catalytic reactor containing a catalyst to promote the steam reforming reaction wherein the catalytic reactor is surrounded by the plurality of tubular oxygen transport membrane elements. The view factor between the catalytic reactor and the plurality of tubular oxygen transport membrane elements radiating heat to the catalytic reactor is greater than or equal to 0.5.

000053

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned Flora W. Feng, Attorney-in-Fact

legal representative(s) of Praxair Technology, Inc.

an organization existing under the laws of State of Delaware

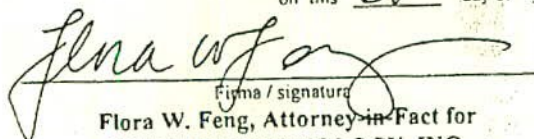
and in present execution of its business activity, domiciled at 39 Old Ridgebury Road, Danbury, Connecticut 06804 USA

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at Danbury, Connecticut USA

on this 29th day of October of 2008


Flora W. Feng, Attorney-in-Fact for
PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.

000054

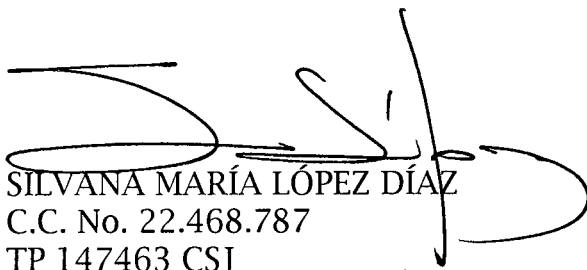
Yo, **DILIA RODRÍGUEZ D´ALEMAN**, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en Bogotá, Colombia, atentamente informo a usted que sustituyo el poder con que obro a la doctora **SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ**, domiciliada en Bogotá, identificada con la Cédula de Ciudadanía No. 22.468.787 y portadora de la tarjeta profesional No. 147.463 del CSJ, con las mismas facultades con que me fueron conferidas para este caso.

Señor Superintendente,



DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
TP 20824 CSJ

Acepto sustitución



SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ
C.C. No. 22.468.787
TP 147463 CSJ

00055

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el
NOTARIO ONCE (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C.
personalmente por **D. ALFONSO RODRIGUEZ**

D. ALEMAN
quien exhibió la c.c. **41654832**
y Tarjeta Profesional No. **200824** C.S.J. **20 SEP 2013**

Firma

Fecha

Nelson J. Sánchez García
NOTARIO (E)



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 000344

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
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-002505- -00000-0000

Fecha: 2014-01-08 15:05:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 57

000056

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 000800

Bogotá D.C., Enero 08 de 2014 - 14:52:26

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	799	08/01/2014		776.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
14	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	434.000.00
				\$434.000.00

SON: **CUATROCIENTOS TREINTA Y CUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-002505- -00000-0000

Fecha: 2014-01-08 15:05:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 57

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

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

Enero 8 de 2014 - 14:52:26

57



No. 14-002505-00000-0000

Fecha: 2014-01-08 15:05:11

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 57

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILID. ☐

☐

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 ☐