

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 966**

51 Int. Cl.:

B01J 12/00 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

C01B 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2006 E 06829277 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 1968738**

54 Título: **Reactor de oxidación y procedimiento de oxidación**

30 Prioridad:

14.12.2005 DE 102005060171

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.03.2013

73 Titular/es:

THYSSENKRUPP UHDE GMBH (50.0%)

Friedrich-Uhde-Strasse 15

44141 DORTMUND, DE y

BORSIG PROCESS HEAT EXCHANGER GMBH

(50.0%)

72 Inventor/es:

WERTH, STEFFEN;

LANGANKE, BERND;

KLEINSCHMIDT, RALPH y

HOTING, BJÖRN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 397 966 T3

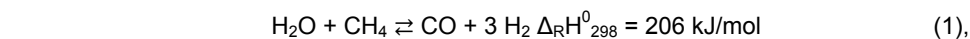
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

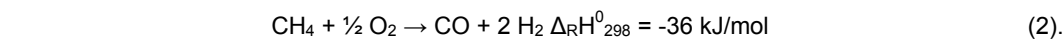
Reactor de oxidación y procedimiento de oxidación

5 El invento se orienta a un reactor de oxidación y a un procedimiento para el empleo de este reactor, en el que están dispuestos en gran número unos elementos de membranas que conducen oxígeno y son impermeables a los gases, cuyas superficies externas están dispuestas por el lado de un recinto de reacción rellenable con un catalizador, y los elementos de membranas atravesables por un gas que contiene oxígeno, constituyen la unión espacial entre el recinto distribuidor y un recinto colector y/o una salida del reactor. El reactor está caracterizado porque mediante uno o varios elementos distanciadores se asegura una definida distancia mínima entre la superficie externa de un elemento de membrana y el catalizador del recinto de reacción.

15 Un gas de síntesis, es decir unas mezclas gaseosas con los componentes principales CO y H₂ (así como eventualmente, según sean la preparación y las etapas de purificación, con otros componentes adicionales tales como p.ej. CO₂, H₂, N₂ y componentes inertes), se prepara, como consecuencia del estado actual de la técnica, principalmente por medio de dos rutas: la reformación endotérmica con vapor de agua (en inglés "steam reforming") de hidrocarburos (p.ej. metano) o de compuestos derivados de éste según la ecuación



así como la reacción directa de estos compuestos con oxígeno en una oxidación parcial - por lo menos formal - según la ecuación



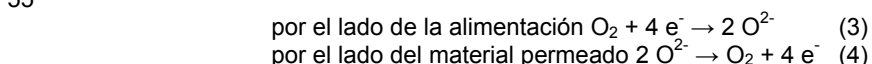
El oxígeno requerido para la oxidación parcial puede proceder en este caso por ejemplo de una instalación de descomposición criogénica del aire.

30 En el caso de la reformación con vapor de agua usual en el estado de la técnica para la preparación de un gas de síntesis, son desventajosos en particular los altos costes de inversión así como la gran cantidad de calor residual que se libera. En el caso de la oxidación parcial según (2), por el contrario, se ha de valorar como desventajosa entre otras cosas, la necesidad de emplear el caro oxígeno, que es puesto a disposición mediante una instalación separada de descomposición del aire. Puesto que, por lo general, el nitrógeno es indeseado en el posterior gas de síntesis, no se puede efectuar ninguna adición directa de aire como medio de oxidación.

35 Desde un punto de vista económico sería muy ventajoso que se pudiese incorporar en un reactor de oxidación el oxígeno requerido en el caso de la preparación de un gas de síntesis, sin ninguna etapa adicional de procedimiento, directamente mediante una membrana que conduce de manera mixta, y que se pudiese aprovechar para esto como suministrador de O₂ incluso el aire.

40 A este fin, a la escala de laboratorio, se conocen ciertos procedimientos, que para la preparación de un gas de síntesis emplean unos reactores con unas denominadas membranas que conducen de manera mixta. Estos materiales que conducen de manera mixta y que se encuentran todavía en el estadio de desarrollo, destinados a la puesta a disposición del oxígeno, son unos compuestos, que en condiciones adecuadas de funcionamiento tienen la capacidad para la conducción de electrones y para la conducción de iones de oxígeno en cada caso en una medida significativa. Presentan una importancia secundaria además los materiales que conducen exclusivamente iones de oxígeno sin la capacidad para la conducción de electrones, en cuyos casos se tiene que garantizar la necesaria compensación de las cargas eléctricas a través de un circuito externo adicional de corriente eléctrica.

50 Si tales materiales que conducen de manera mixta son elaborados para dar unas membranas impermeables a los gases o casi impermeables a los gases, y son calentados a la temperatura de funcionamiento, entonces, en el caso de la presencia de un gradiente de presiones parciales de oxígeno entre los dos lados de la membrana, mediando aprovechamiento de sitios defectuosos en el retículo, resulta un flujo de oxígeno a través de la membrana de una manera correspondiente a los gradientes de presiones parciales presentes



60 Para cada molécula de O₂ entregada al recinto de reacción por el lado del material permeado se libera la carga eléctrica de 4 e⁻, que es transportada hacia el lado de la alimentación, en contra de la dirección del flujo de oxígeno.

65 El transporte del oxígeno se efectúa en este caso en una forma iónica, es decir que se establece una selectividad teórica infinita de una membrana impermeable en lo que respecta al oxígeno. En el caso de una membrana exenta de defectos, por ejemplo en el caso del empleo de aire como medio suministrador de oxígeno, se hace posible por consiguiente una separación del oxígeno con respecto de los restantes componentes del aire, tales como el nitrógeno.

Tal como se ha mencionado precedentemente, en el estado de la técnica se conoce el recurso de llevar a cabo unas reacciones de oxidación mediando aprovechamiento de unos materiales que conducen oxígeno, empleándose un reactor, que está subdividido en dos recintos o zonas por medio de una membrana que conduce de manera mixta. En funcionamiento, por un lado de la membrana o del módulo de membrana se dispone previamente un gas o una mezcla gaseosa que suministra oxígeno, mientras que por el lado opuesto de la membrana, que en lo sucesivo se designará como la superficie externa o el lado del material permeado, se dispone previamente un medio que se debe de oxidar. Un reactor de membrana de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento de patente de los EE.UU. US 5.820.655 A. Los gases que suministran oxígeno son en este caso frecuentemente vapor de agua, CO₂ o de manera preferida aire. En funcionamiento, el oxígeno, viniendo del lado con la más alta presión parcial de oxígeno, permea a través de la membrana y reacciona con el medio oxidable que se encuentra en el lado opuesto. En el caso de la preparación de un gas de síntesis, el medio oxidable es de manera preferida un hidrocarburo tal como, por ejemplo, metano o un gas natural con una alta proporción de metano, al que se le añade típicamente vapor de agua para la evitación de una posible coquificación.

Puesto que el oxígeno se consume por reacción constantemente por el lado del material permeado, la presión parcial de oxígeno por el lado del material permeado está situada por debajo de la presión parcial de oxígeno por el lado de la alimentación, de tal manera que el oxígeno sigue permeando. Por lo tanto, por ejemplo, por el lado de la alimentación se puede emplear un aire con una presión más o menos arbitraria, mientras que, al mismo tiempo, en el lado del material permeado reina una presión manifiestamente aumentada. Como límite inferior para la presión por el lado de la alimentación es válido el hecho de que la presión parcial de oxígeno por el lado de la alimentación tiene que estar situada por encima de la presión parcial de oxígeno por el lado del material permeado.

Con el fin de conseguir, por ejemplo en el caso de la preparación de un gas de síntesis, unas aceptables velocidades de reacción y por consiguiente también unas selectividades integrales por el lado del material permeado, en el recinto de reacción del reactor se emplea típicamente un catalizador adecuado. Ejemplos de éste se encuentran, por ejemplo, en los documentos de solicitudes de patentes europeas EP 0 999 180 A2, EP 1 035 072 A1 y en los documentos de patentes de los EE.UU. US 6.077.323 o US 6.695.983. En las condiciones de funcionamiento, el oxígeno, viniendo del lado de la alimentación, permea a través de la membrana y se hace reaccionar en el lado del material permeado situado opuestamente. La fuerza impulsora para esta permeación es la diferencia de presiones parciales de oxígeno entre los dos lados de la membrana. Puesto que ésta es mantenida constantemente por medio del consumo por reacción del oxígeno, en el caso de la preparación del gas de síntesis con aire por el lado de la alimentación, y con una mezcla de hidrocarburos y vapor de agua por el lado del material permeado, el aire se puede emplear con la presión del entorno o con una presión sólo ligeramente aumentada.

En el caso de los materiales que conducen de manera mixta se trata típicamente de unos materiales cerámicos, que debido a una estructura con defecto de oxígeno, en el caso de unas adecuadas condiciones de funcionamiento disponen de la capacidad para la conducción de iones de oxígeno. Unas adecuadas condiciones de funcionamiento son en este caso una temperatura suficientemente alta, situada típicamente por encima de 600°C, así como una diferencia de presiones parciales de oxígeno a través del material cerámico. Tales materiales pueden proceder por ejemplo del conjunto de las estructuras de perovskita (ABO₃) o respectivamente de estructuras emparentadas con la de la perovskita, de las estructuras de fluorita (AO₂), de las estructuras del tipo de Aurivillius ([Bi₂O₂][A_{n-1}B_nO_x]) o de las estructuras de brownmillerita (A₂B₂O₅). Asimismo son concebibles unos materiales compuestos a base de materiales que conducen iones y de materiales que conducen electrones. Ejemplos típicos de unos sistemas expuestos en la bibliografía como materiales o respectivamente clases de materiales que conducen oxígeno, son La_{1-x}(Ca,Sr,Ba)_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}, Ba(Sr)Co_{1-x}Fe_xO_{3-δ}, Sr(Ba)Ti(Zr)_{1-x-y}, Co_yFe_xO_{3-δ}, La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Fe_yO_{3-δ}, La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-δ}, LaFe(Ni)O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-δ} ó BaCo_xFe_yZr_{1-x-y}O_{3-δ}. (A. Thursfield, I. S. Metcalfe, J. Mat. Sci., 2004, 14, 275-2485).

Además, pueden pasar a emplearse unos materiales compuestos de múltiples fases. Unos materiales útiles para un empleo técnico son los que tienen una permeancia para el oxígeno lo más alta que sea posible. Unos valores típicos se sitúan en este caso en el orden de magnitud de > 0,1 Nm³/(m²h) de oxígeno.

Sin embargo, es problemática la estabilidad química y mecánica de las membranas. Así, por un experto en la especialidad se puede calcular que la presión parcial de oxígeno en equilibrio en una corriente de gas de síntesis con una composición habitual a 900°C y 30 bares de presión total es de menos que 10⁻¹⁶ bares.

Por otra parte, los materiales empleados como membranas que conducen de manera mixta son por lo general unos materiales cerámicos oxidicos, que por debajo de una presión parcial de oxígeno que es dependiente de los componentes de la membrana, tienden a la reducción y por ello a la destrucción de la estructura cristalina. Por un experto en la especialidad se puede calcular fácilmente, por ejemplo, que el CoO, que se presenta frecuentemente en tales materiales, es reducido a una temperatura de 900°C y a la mencionada presión parcial de oxígeno situada por debajo de 10⁻¹⁶ bares, para dar Co elemental. Esta estimación teórica se puede respaldar también experimentalmente, como se muestra en el Ejemplo comparativo.

Un peligro adicional de unos gradientes tan altos de presiones parciales de oxígeno se establece a partir de unas tensiones inducidas químicamente que tan altamente aparecen. En dependencia de la magnitud de la respectiva presión parcial de oxígeno, por los dos lados de la membrana se forman diferentes estructuras con defecto de

oxígeno dentro del retículo cristalino de la membrana. Esto da lugar a unas diferentes constantes de retículo del retículo cristalino situado por el lado de la alimentación y del situado por el lado del material permeado. La carga mecánica inducida de esta manera, que también es designada como tensión inducida químicamente, da lugar en determinadas circunstancias a una destrucción de la membrana.

5

Ejemplo comparativo 1

Unas muestras del material $\text{Ba}(\text{Co,Fe,Zr})\text{O}_{3-\delta}$, que es adecuado para unas membranas que conducen de manera mixta, que es designado en lo sucesivo como BCFZ (Journal of Membrane Science, 2005, 258, 1-4), se sometieron a 850°C y a una presión de 1 bar a una atmósfera de gas de síntesis con la siguiente composición:

10

CO_2	7 Vol.-%
CO	24 Vol.-%
H_2	56 Vol.-%
H_2O	7 Vol.-%
CH_4	6 Vol.-%

15

20

A continuación, mediante difracción de rayos X (XRD, acrónimo del inglés "X-Ray Diffraction") se determinó la estructura cristalina de las muestras en dependencia del período de tiempo de permanencia. La Fig. 1 muestra los resultados del Ejemplo comparativo. En esta representación, para los seis períodos de tiempo de permanencia de la membrana que se escogieron, se registró la intensidad relativa en función del ángulo de difracción (theta). Los nuevos picos de la intensidad relativa, que aparecieron en comparación con la evolución a las 0 h, en el caso de unos más largos períodos de tiempo de funcionamiento, apuntan, entre otras cosas, a la formación de Co elemental así como de diferentes fases oxídicas autónomas. Simultáneamente desaparecen los picos de la fase de perovskita, que es decisiva para la permeación del oxígeno. Es evidente que ya en el caso de unos períodos de tiempo de permanencia de sólo 50 h aparece una significativa degradación de la estructura cristalina, que está vinculada con una pérdida de la capacidad de la membrana para funcionar conforme a las estipulaciones, que da lugar por lo tanto a una descomposición local.

25

30

Adicionalmente a esta destrucción de la membrana, en el caso de la presencia de aire por un lado de la membrana, se puede observar una formación de diferentes constantes de retículo por ambos lados de la membrana, con la consecuencia de la aparición de unas cargas mecánicas como consecuencia de unas tensiones inducidas químicamente (F. Boroomand, E. Wessel, H. Bausinger, K. Hilpert, Solid State Ionics [Propiedades iónicas en el estado sólido], 2000, 129, 251-258; S. B. Adler, J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84, 2117-2119)

35

Como consecuencia, tanto sobre una base experimental como también sobre una base teórica, se ha de temer que una membrana cerámica con la composición BCFZ sea destruida en el caso de su uso para la preparación de un gas de síntesis, de tal manera que a pesar de la propiedad del material fundamentalmente adecuada, hasta ahora no apareció como posible ninguna utilización industrial.

40

45

50

Además, en el caso de una deposición directa de un material de catalizador junto a la membrana, se ha de temer que, a la temperatura requerida de por encima de 800°C, tengan lugar unas reacciones químicas de materiales sólidos en la zona de contacto de las superficies, que pueden dar lugar asimismo al deterioro o a la destrucción local de la membrana.

Una posibilidad para la evitación de esta destrucción se divulga en el documento EP 0.999.180 A2. Una parte constituyente de este documento es la adición deliberada de compuestos oxigenados tales como CO_2 o vapor de agua por el lado del material permeado de la membrana. De esta manera, la presión parcial de oxígeno en equilibrio por el lado del material permeado de la membrana aumenta hasta un valor, que está situado por encima de la presión parcial de oxígeno que da lugar a la reducción de la membrana. En este caso es problemático, sin embargo, el gasto aumentado en lo que respecta a los costes de inversión y funcionamiento debido a la necesaria devolución del gas dentro de la instalación así como a la limitada amplitud de variación de la presión parcial de oxígeno en equilibrio. En el caso de las presiones parciales de oxígeno en equilibrio por el lado del material permeado, de aproximadamente 10^{-10} bares, que se pueden conseguir típicamente mediante la elevación, los usuales materiales de membranas ciertamente ya no son reducidos, pero siguen apareciendo unas tensiones inducidas químicamente. Esta devolución de compuestos oxigenados no es adecuada, por lo tanto, de un modo general, para mejorar, junto a la estabilidad frente a la reducción de la membrana cerámica, también su estabilidad mecánica, y se empeora naturalmente también la rentabilidad de un tal procedimiento.

55

60

Una posibilidad adicional, para evitar la destrucción reductiva de la membrana se describe en el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2003/0218991 A1. La enseñanza divulga un reactor como dispositivo para la realización de una reacción química, en el que un gas que contiene oxígeno se conduce a través de un tubo a base de una membrana que contiene oxígeno, que está rodeado por un material catalíticamente activo, y este material catalíticamente activo está rodeado por otro material poroso inerte, con lo que se mantiene físicamente estable a la disposición, y se protege a la membrana contra la destrucción por el gas de reacción reductor. La membrana y el

material catalíticamente activo están constituidas/os de tal manera que en las condiciones de reacción no reaccionen entre sí, o que estén separados/as entre sí físicamente, por ejemplo por medio de unos denominados "espaciadores". El material catalíticamente activo se puede presentar en una forma geométrica arbitraria, mencionándose como ejemplos unos discos, unos tubos o unos tubos cerrados. Ejemplos de posibles reacciones son la oxidación parcial de metano, de un gas natural, o de hidrocarburos ligeros, con o sin dióxido de carbono llevado consigo, y la descomposición de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno por medio de oxígeno.

El documento US 5573737 describe un tubo hueco de reacción como un reactor para la oxidación parcial de hidrocarburos, que está constituido por varias capas, componiéndose el tubo externo de una perovskita permeable al oxígeno, componiéndose el tubo interno de un óxido de zirconio dopado, y teniendo el tubo central, que está situado entre éstos, junto a la capa de transición hacia el tubo externo, un exceso de perovskita, y teniendo junto a la capa de transición hacia el tubo interno un exceso de dióxido de zirconio, siendo conducido el gas que contiene oxígeno en un reactor junto a la capa externa del tubo de reacción, y siendo conducido el gas de reacción reductor a través del tubo hueco. Mediante la incorporación del tubo intermedio central se garantiza la estabilidad del tubo interno a base de perovskita. El tubo interno a base del material de perovskita toma a su cargo en este caso la función de la permeación de oxígeno desde el gas que contiene oxígeno hasta el gas de reacción.

A partir del estado de la técnica se establece, por consiguiente, la misión de desarrollar un reactor de oxidación con una membrana que conduce oxígeno, teniendo la membrana una alta estabilidad frente a la reducción y una alta estabilidad mecánica.

El presente invento resuelve el problema planteado por esta misión mediante un reactor de oxidación de acuerdo con la reivindicación 1, que abarca una conducción de aportación para un gas que contiene oxígeno, que conduce a un recinto distribuidor o a un elemento distribuidor. Además, el reactor de oxidación abarca una conducción de aportación para un gas en bruto que debe de ser total o parcialmente oxidado, que conduce a un recinto de reacción, estando dispuestos en el recinto de reacción en gran número unos elementos de membranas que conducen oxígeno y son impermeables a los gases. El presente invento resuelve el problema planteado por esta misión, además, mediante un reactor, en el que los elementos de membranas son utilizables en forma de un haz o conjunto de elementos de membranas paralelos entretejidos o retorcidos unos con otros.

Los elementos de membranas tienen, referido al transporte de oxígeno, una superficie de entrada y una superficie de salida, siendo definida la superficie de salida como una superficie externa, que está dispuesta por el lado del recinto de reacción. Los elementos de membranas constituyen la unión espacial entre el recinto distribuidor y el recinto colector y/o una salida. El gas que contiene oxígeno, durante el funcionamiento del reactor puede atravesar a éste en el siguiente orden de sucesión: la entrada, el recinto distribuidor, los elementos de membranas, el recinto colector y/o la salida, siendo rellenable el recinto de reacción con un catalizador.

En este caso, mediante uno o varios elementos distanciadores se asegura una distancia mínima definida entre la superficie externa de una asociación de elementos de membranas con respecto al catalizador introducible por relleno. La asociación puede ser en este caso un haz o conjunto de elementos de membranas paralelos o entretejidos o retorcidos unos con otros.

Ventajosamente, los elementos distanciadores del reactor conforme al invento son unos cuerpos moldeados inertes, que envuelven a los elementos de membranas como un haz o conjunto, o que están antepuestos en dirección al recinto de reacción. Los cuerpos moldeados pueden presentarse en este caso como una carga a granel y/o estar conformados como un elemento individual, tal como, por ejemplo, un tubo de envoltura. El material inerte tiene, en este caso, un volumen de poros o una perforación, que es más pequeño/a que la porción de grano fino del catalizador introducible como relleno.

Los elementos distanciadores pueden estar formados, en otra forma adicional de realización, a base de uno o varios materiales inertes, que se adhieren directamente sobre la superficie externa de la membrana. Los elementos distanciadores con una tal forma, mediante una adecuada estructura de poros, que es más pequeña que la porción fina de la carga a granel de catalizador, mantendrían al catalizador apartado del contacto directo con los elementos de membranas que conducen oxígeno.

Una retención comparable se puede conseguir cuando los elementos distanciadores son unos cuerpos moldeados catalíticamente activos, que son oxidados e inertizados de esta manera en el caso de un funcionamiento del reactor conforme a las estipulaciones en aquellas zonas, que están dispuestas en frente de la superficie de salida de la membrana y/o tocándola.

La conformación de los elementos distanciadores en el reactor de oxidación conforme al invento o bien es en este caso regular, o tiene una estructura irregular. Los elementos distanciadores se pueden mejorar además mediante el recurso de que estos tienen una o varias superficies catalíticamente activas. Idealmente, los elementos distanciadores están conformados de tal manera que las superficies orientadas hacia el recinto de reacción estén revestidas con un material catalíticamente activo o sean formadas a base de un material catalíticamente activo.

En una ventajosa forma de realización, los elementos de membranas de los dos reactores de oxidación precedentemente mencionados están formados a base de uno o varios de los materiales, que proceden del conjunto de las perovskitas (ABO_3), de las estructuras emparentadas con la de la perovskita, de las estructuras de fluorita (AO_2), de las estructuras del tipo Aurivillius ($[Bi_2O_2][A_{n-1}B_nO_x]$) o de las estructuras de brownmillerita ($A_2B_2O_5$). Especialmente adecuados para el transporte de O_2 y por consiguiente para el uso en el reactor de oxidación conforme al invento son unos elementos de membranas, que se componen de uno o varios materiales, que se pueden describir por las siguientes fórmulas estructurales generales: $La_{1-x}(Ca,Sr,Ba)_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, $Ba(Sr)Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, $Sr(Ba)Ti(Zr)_{1-x-y}Co_yFe_xO_{3-\delta}$, $BaCO_xFe_yZr_{1-x-y}O_{3-\delta}$, $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, $La_2Ni_xFe_yO_{4-\delta}$, $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$, $LaFe(Ni)O_{3-\delta}$ ó $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$.

Idealmente, los elementos de membranas tienen en este caso una permeancia para el oxígeno que, a $950^\circ C$ y con una diferencia de presiones parciales de oxígeno de $> 0,1$ bares entre las fases gaseosas libres que se encuentran por los dos lados de los elementos de membranas, es en promedio igual a, o mayor que $0,1 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2\text{h})$.

Por el invento está abarcado además un procedimiento para la oxidación de sustancias, en el que se emplea un reactor de oxidación según una de las precedentes formas de realización, cuyo recinto de reacción está relleno con un catalizador y

- se conduce oxígeno o un gas que contiene oxígeno a través de la entrada en el recinto distribuidor del reactor de oxidación,
- dentro del recinto de reacción se conduce un gas o una mezcla gaseosa que se debe de oxidar,
- estando situada la temperatura en el recinto de reacción entre 200 y $1.200^\circ C$, de manera preferida entre 500 y $1.000^\circ C$ e idealmente entre 700 y $900^\circ C$ y además
- estando situada la presión entre 1 y 200 bares, de manera preferida entre 10 y 70 bares y siendo idealmente de 30 a 60 bares.

Una ventajosa forma de realización del procedimiento de oxidación prevé que el gas que debe de ser oxidado sea preferiblemente metano o un gas natural con una alta proporción de metano, que puede contener también unos componentes no oxidables.

Además, el invento abarca también la utilización del procedimiento de oxidación precedentemente mencionado en una de las formas de realización para la preparación de un gas de síntesis con los componentes principales H_2 y CO . También está abarcado por el invento el empleo del procedimiento de oxidación conforme al invento para la deshidrogenación oxidativa de alcanos, el acoplamiento oxidativo de metano, la oxidación parcial de hidrocarburos de más alto orden y/o de derivados de hidrocarburos, o la oxidación selectiva de componentes individuales de mezclas gaseosas.

Con ayuda del siguiente Ejemplo se exponen las ventajas del reactor de oxidación y del procedimiento conformes al invento.

Ejemplo

Para la preparación de un gas de síntesis, a partir del material BCFZ, que es termodinámicamente inestable en las condiciones que se han de esperar, se produjeron unas fibras huecas con las siguientes dimensiones (Journal of Membrane Science, 2005, 258, 1-4):

- longitud 30 cm
- diámetro externo aproximadamente $1,5 \text{ mm}$
- espesor de la pared aproximadamente $200 \mu\text{m}$

Pasó a emplearse un reactor de oxidación descrito seguidamente de manera más detallada y esbozado esquemáticamente en la Fig. 2, que no representa el invento. Una membrana 1 conformada como fibras huecas, en lo sucesivo llamada también módulo de membrana, a base del material precedentemente mencionado, se incorporó en un recinto de reacción 2, estando rodeada la membrana 1 por unos fragmentos con una longitud de aproximadamente $1,5 \text{ cm}$ de un tubo poroso de Al_2O_3 3 con un diámetro de 3 mm . Por el lado exterior de este tubo de Al_2O_3 3 se aplicó un catalizador de níquel 4 representado como una superficie punteada. El catalizador de níquel 4 es un usual catalizador de oxidación para la reformación con vapor de agua o para la oxidación de metano. En funcionamiento, la membrana 1 era atravesada por el lado interior de las fibras huecas por un aire 5 con una presión de 1 bar , mientras que en el recinto de reacción 2 por fuera de la membrana 1 se introducía conjuntamente metano 6 bajo una presión de 1 bar . La corriente de salida 7 empobrecida con respecto al oxígeno y la corriente de producto 8 son evacuadas. Las corrientes gaseosas individuales son añadidas por separado al reactor de oxidación o respectivamente son retiradas de éste por separado, sin que tenga lugar una mezcladura de estas corrientes.

Todo el reactor se hizo funcionar a $850^\circ C$ continuamente durante varios cientos de horas. Durante el funcionamiento, el oxígeno, viniendo del lado del aire, permea a través de la membrana y se hizo reaccionar con metano por el lado del material permeado para dar un gas de síntesis. La Fig. 3 muestra un diagrama ejemplificativo

de la composición del gas de producto. Es evidente que la composición de la fase de gas de síntesis, añadida en el caso de este ensayo, corresponde de modo aproximado a la composición del Ejemplo comparativo.

Después de haberse terminado el ensayo, la membrana se sometió a un análisis por XRD, que se comparó con un correspondiente análisis por XRD de la membrana de nueva aportación. El resultado mostrado en la Fig. 4, a través de la identidad de las evoluciones de las curvas de la membrana de nueva aportación y de la membrana después de un empleo durante 600 horas, pone de manifiesto que, en contra de las esperanzas teóricas y de los resultados experimentales representados en la Fig. 1 del Ejemplo comparativo, también a lo largo de un período de tiempo de varios cientos de horas, no se presentó ninguna modificación de la estructura cristalina, es decir que la membrana era de manera sorprendente estable en estas circunstancias en el presente sistema de reactor. Junto a esto, en la Fig. 3 se puede observar, con una creciente duración de uso, incluso un ligero aumento de las cantidades de H₂ y CO en el gas de síntesis.

La causa de esta inesperada estabilidad podría ser la formación de una capa protectora de oxígeno sobre la membrana en el descrito sistema de reactor. Se supone que, debido al tubo poroso de Al₂O₃ dispuesto alrededor de la membrana, se constituye una resistencia aumentada al transporte de materia del oxígeno desde la superficie de la membrana situada por el lado del material permeado hasta el catalizador. Por consiguiente, se forma un valor máximo local de la concentración de oxígeno directamente junto a la superficie de la membrana que está situada por el lado del material permeado, con lo que ésta es protegida contra una destrucción.

Mediante la variación del espesor, de la estructura de poros y de la disposición de los elementos distanciadores así como de las condiciones de circulación en el módulo de membrana y en particular en el recinto de reacción, se puede desarrollar por consiguiente un reactor adecuado que está adaptado al respectivo material de la membrana.

Mediante el empleo de unos elementos distanciadores entre la superficie externa de la membrana y el catalizador, se puede ajustar por consiguiente el grado de la inhibición del transporte de materia del oxígeno por el lado del material permeado, de tal manera que se forme una capa protectora de oxígeno local con la intensidad deseada sobre la superficie de la membrana. En este caso es decisiva la evacuación deliberada del oxígeno desde el lado del material permeado de la membrana, para que sea frenada la subsiguiente reacción del oxígeno en presencia del catalizador. Por el contrario, no es decisivo el transporte de materia de los medios reactivos, tal como en el presente caso del metano o respectivamente del hidrógeno, hacia la membrana, puesto que la protección de la membrana no es establecida por una pequeña concentración del componente reactivo junto a la superficie de la membrana que está situada por el lado del material permeado. La protección se establece más bien por el hecho de que una evacuación suficientemente lenta del oxígeno es acoplada con una permeación suficientemente alta del oxígeno a través de la membrana. En consecuencia, junto a la superficie de la membrana situada por el lado del material permeado se presenta localmente una cantidad significativa de oxígeno libre.

La Fig. 5 muestra en una representación esquemática, a modo de ejemplo, una estructura constructiva del reactor de oxidación conforme al invento para el empleo industrial. En este caso, la membrana 1, que está conformada como un haz de fibras huecas de membrana, es rodeada por un tubo 3 permeable a los gases. Por fuera del tubo 3 está dispuesta una carga a granel del catalizador 9, que es indicada por la superficie punteada. Los extremos de las fibras huecas individuales de la membrana son conducidos en el tubo 3 a través de unos elementos de unión 10 y están fijados en éstos. Estos elementos de unión 10 sirven simultáneamente para

- la conducción de la circulación del aire 5 o de otro medio que suministra O₂ en los módulos de membrana individuales que se indican mediante trazos,
- la circulación de salida del aire 7 empobrecido en O₂ fuera del haz y
- una barrera impermeable a los gases entre las corrientes gaseosas 5 y 6.

Los tubos 3 permeables a los gases, que envuelven a los haces individuales de la membrana 1, están fijados por su parte por ambos extremos a los fondos 11 de los tubos. Los haces de los módulos de membrana 1 sobresalen con uno de los lados de la abertura dentro del recinto distribuidor 12 y con el otro lado en el recinto colector 13 del reactor de oxidación.

Estos elementos de unión 10 pueden ser, por ejemplo, unas planchas perforadas de acero, en las que se pegan los módulos de membranas individuales. El haz a base de fibras de membranas puede estar dispuesto, tal como se indica en la Fig. 5, como un gran número de fibras individuales paralelas, o puede presentarse también en forma de haces de fibras unidos unos con otros de acuerdo con el documento de solicitud de patente alemana DE 10 2005 005 464.1.

En funcionamiento, la corriente 5 suministradora de oxígeno atraviesa a las fibras y entrega una parte o la totalidad del oxígeno contenido a través de los elementos de membranas al espacio intermedio entre fibras. A continuación, la corriente residual 7 empobrecida en cuanto al oxígeno, abandona el haz de fibras. La carga a granel de catalizador 9 es atravesada por la corriente 6 que debe de ser oxidada, siendo ésta convertida químicamente, por reacción con el oxígeno permeado a través de la membrana 1 así como eventualmente mediante otras reacciones adicionales, para

dar la corriente de producto 8. El invento no está restringido en este caso a los ejemplos constructivos precedentemente mencionados.

5 Los Ejemplos descritos no constituyen ninguna restricción del invento, puesto que para un experto en la especialidad son conocidas toda una serie de posibilidades de generar deliberadamente una resistencia al transporte de materia entre dos partes de un reactor mediante unos medios constructivos o mediante una elección de las condiciones de funcionamiento.

10 Además, el reactor y el procedimiento conformes al invento, junto a la preparación de un gas de síntesis por medio de unos elementos de membranas que conducen de manera mixta, se pueden usar también en otras reacciones de oxidación, en cuyos casos se pueden emplear convenientemente unos elementos de membranas que transportan al oxígeno. Ejemplos de tales usos son la deshidrogenación oxidativa de alcanos, el acoplamiento oxidativo de metano, la oxidación parcial de hidrocarburos de más alto orden y/o de derivados de hidrocarburos o la oxidación selectiva de componentes individuales de mezclas gaseosas.

15 Por consiguiente, para un experto en la especialidad están a disposición en gran número unos materiales de membranas, que hasta ahora no habían sido considerados como empleables para reactores industriales, y/o unos procedimientos, que hasta ahora no podían ser utilizados debido a sus inestabilidades termodinámicas y mecánicas y a unos muy cortos períodos de tiempo de estabilidad en estado útil.

20

REIVINDICACIONES

1. Reactor de oxidación, que abarca
 una conducción de aportación para un gas (5) que contiene oxígeno, que conduce a un recinto distribuidor (12) o a
 5 un elemento distribuidor, una conducción de aportación para un gas en bruto (6) que debe ser oxidado total o
 parcialmente, que conduce a un recinto de reacción (2), estando dispuestos en el recinto de reacción (2) en gran
 número unos elementos de membranas (1), que conducen oxígeno y son impermeables a los gases, que como
 superficies externas, referido al transporte de oxígeno, tienen una superficie de entrada y una superficie de salida,
 10 estando dispuesta la superficie de salida por el lado del recinto de reacción (2), y constituyendo estos elementos de
 membranas (1) la unión espacial entre el recinto distribuidor (12) y un recinto colector (13) y/o una salida (8), que son
 atravesables por el gas (5) que contiene oxígeno,
caracterizado porque
 el recinto de reacción (2) contiene una carga a granel del catalizador (9), y
 mediante uno o varios elementos distanciadores se asegura una distancia mínima definida entre la superficie
 15 externa de los elementos de membranas (1) y el catalizador introducible como relleno (9), y los elementos de
 membranas (1) están dispuestos en un gran número en forma de una asociación, estando compuesta una
 asociación a base de un haz o conjunto de elementos de membranas (1) paralelos o entretejidos o retorcidos unos
 con otros, y por medio de los elementos distanciadores se asegura una distancia mínima definida entre las
 superficies externas de un haz o conjunto de los elementos de membranas (1) de la asociación y el catalizador
 20 introducible como relleno (9).
2. Reactor de oxidación de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque
 los elementos distanciadores son unos cuerpos moldeados inertes, que envuelven a los elementos de membranas
 25 como un haz o conjunto de la asociación, y están antepuestos a éstos en dirección hacia el recinto de reacción (2),
 estando conformados los cuerpos moldeados como una carga a granel o como un elemento individual.
3. Reactor de oxidación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2,
caracterizado porque
 los elementos distanciadores son unos cuerpos moldeados inertes, que envuelven a los elementos de membranas
 30 (1) como un haz o conjunto de la asociación, y están antepuestos a éstos en dirección hacia el recinto de reacción
 (2), estando conformados el o los cuerpo(s) moldeado(s) como un elemento individual y estando conformado este
 elemento como un tubo de envoltura.
- 35 4. Reactor de oxidación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3,
caracterizado porque
 los elementos distanciadores se componen de un material inerte, que se adhiere directamente sobre la superficie
 externa de la membrana.
- 40 5. Reactor de oxidación de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 hasta 4,
caracterizado porque
 el material inerte tiene un volumen de poros, que es más pequeño que la porción de grano fino del catalizador (9)
 introducible como relleno, de una carga a granel de catalizador.
- 45 6. Reactor de oxidación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5,
caracterizado porque
 los elementos distanciadores tienen una estructura regular o irregular.
- 50 7. Reactor de oxidación de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6,
caracterizado porque
 los elementos de membranas (1) están formados a base de uno o varios de los materiales, que proceden del
 conjunto de las perovskitas (ABO_3), de las estructuras emparentadas con la de la perovskita, de las estructuras de
 fluorita (AO_2), de las estructuras del tipo Aurivillius ($[Bi_2O_2][A_{n-1}B_nO_x]$) o de las estructuras de brownmillerita ($A_2B_2O_5$).
- 55 8. Reactor de oxidación de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7,
caracterizado porque
 los elementos de membranas (1) están formados a base de uno o varios de los materiales, que pueden ser descritos
 por las siguientes fórmulas estructurales generales: $La_{1-x}(Ca,Sr,Ba)_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, $Ba(Sr)Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$,
 $Sr(Ba)Ti(Zr)_{1-x-y}Co_yFe_xO_{3-\delta}$, $BaCO_xFe_yZr_{1-x-y}O_{3-\delta}$, $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$, $La_2Ni_xFe_yO_{4-\delta}$, $LaFe(Ni)O_{3-\delta}$ ó
 60 $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$.
9. Reactor de oxidación de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 8,
caracterizado porque
 los elementos de membranas (1) tienen una permeancia para el oxígeno que, a $950^\circ C$ y con una diferencia de
 65 presiones parciales de oxígeno de $> 0,1$ bares entre las fases gaseosas libres que se encuentran por ambos lados
 de la membrana (1), es en promedio igual a, o mayor que, $0,1 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2\text{h})$.

10. Procedimiento para la oxidación de sustancias,

caracterizado porque

se emplea un reactor de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, cuyo recinto de reacción (2) está relleno con un catalizador (9) y

5

- se conduce oxígeno o un gas que contiene oxígeno a través de la entrada al recinto distribuidor del reactor de oxidación,
- dentro del recinto de reacción se conduce un gas o una mezcla gaseosa que se debe oxidar,
- estando situada la temperatura en el recinto de reacción entre 200 y 1.200°C, de manera preferida entre 500 y 1.000°C e idealmente entre 700 y 900°C y estando situada la presión entre 1 y 200 bares, de manera preferida entre 10 y 70 bares y siendo idealmente de 30 a 60 bares.

10

11. Procedimiento para la oxidación de sustancias de acuerdo con la reivindicación 10,

caracterizado porque

el gas (6) que debe de ser oxidado contiene también unos componentes no oxidables y es de manera preferida metano o un gas natural con una alta proporción de metano.

15

12. Utilización del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11,

caracterizado porque

con él se prepara un gas de síntesis con los componentes principales H₂ y CO.

20

13. Utilización del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 12,

caracterizado porque

éste se emplea para la deshidrogenación oxidativa de alcanos, el acoplamiento oxidativo de metano, la oxidación parcial de hidrocarburos de más alto orden y/o de derivados de hidrocarburos o para la oxidación selectiva de componentes individuales de mezclas gaseosas.

25

Fig. 1

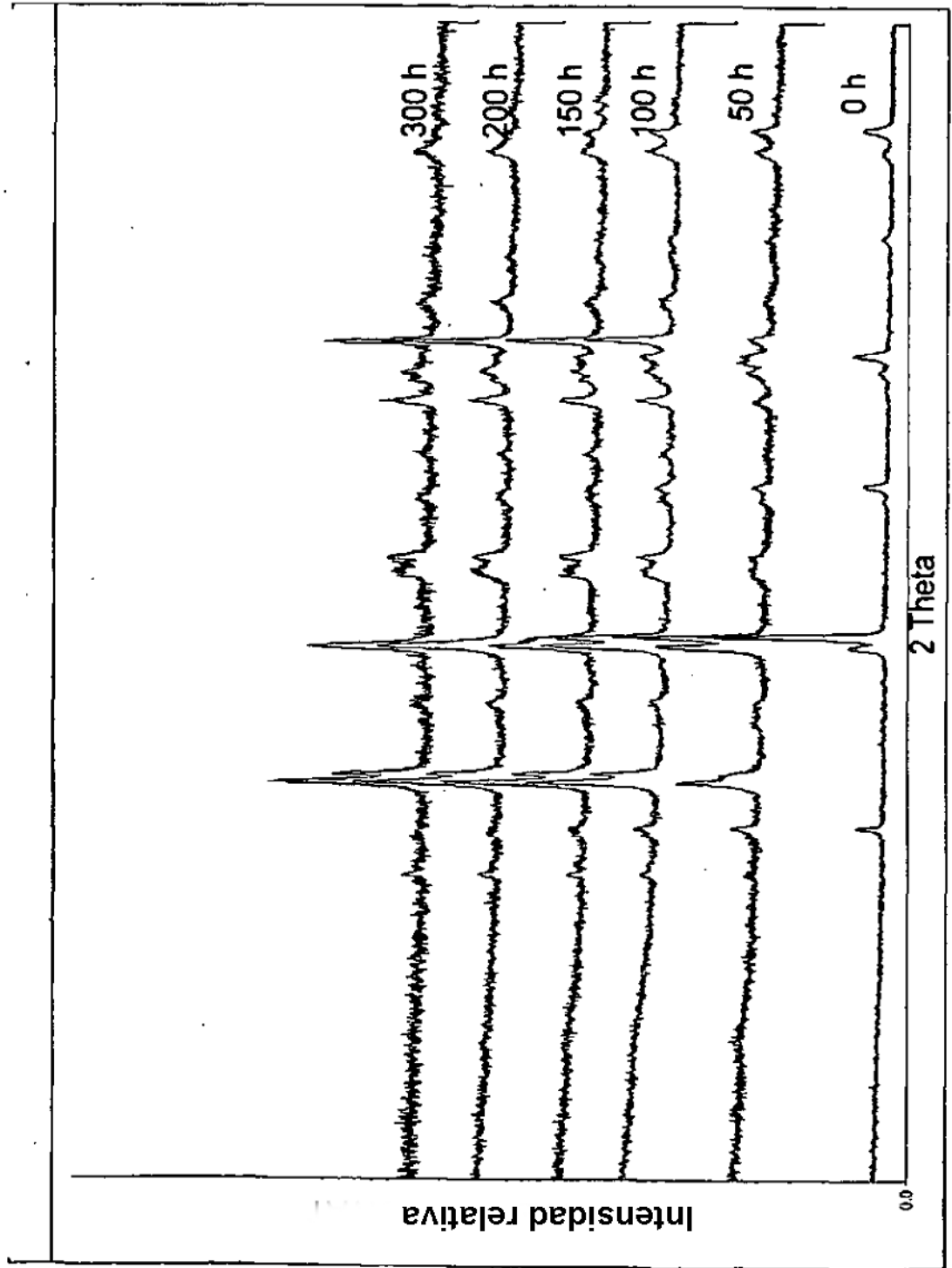


Fig. 2

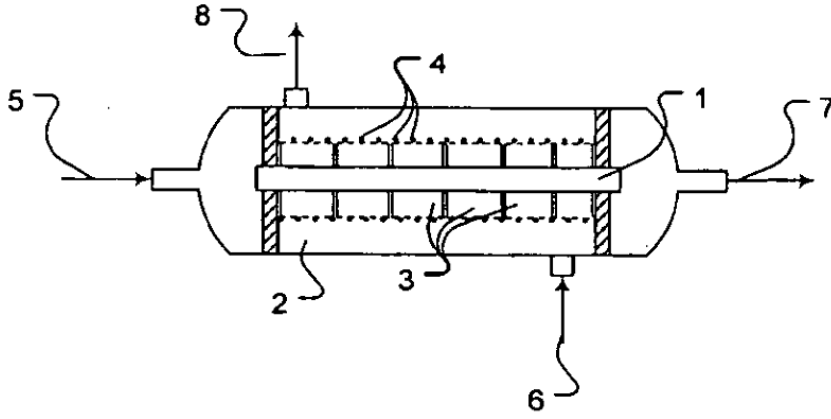


Fig. 3

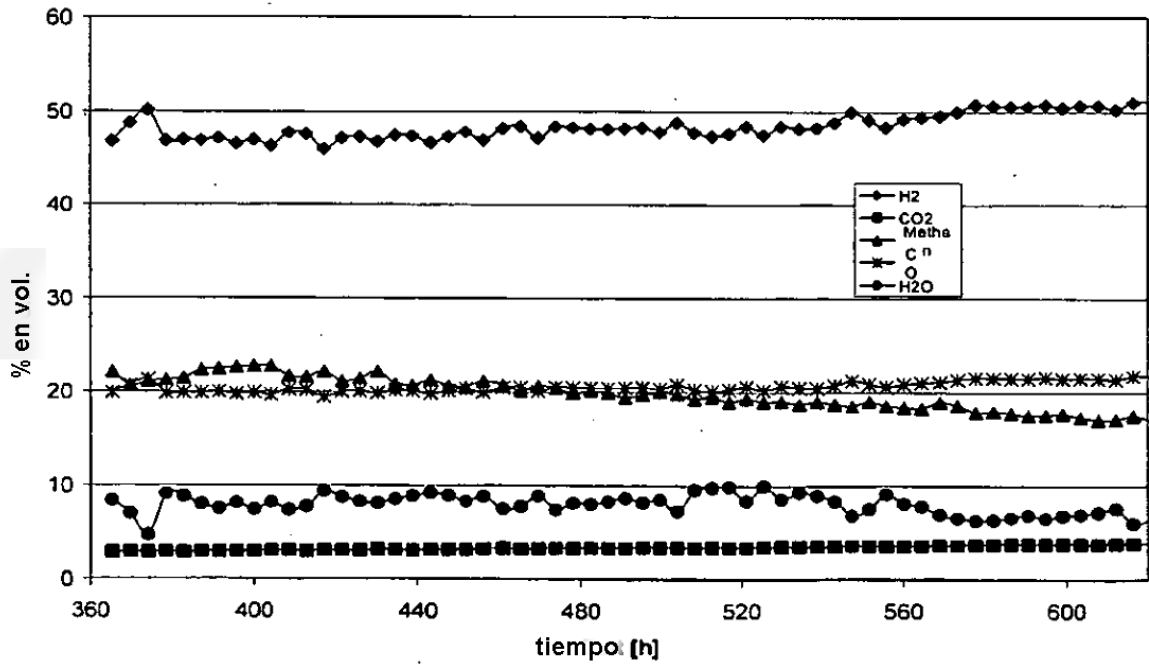


Fig. 4

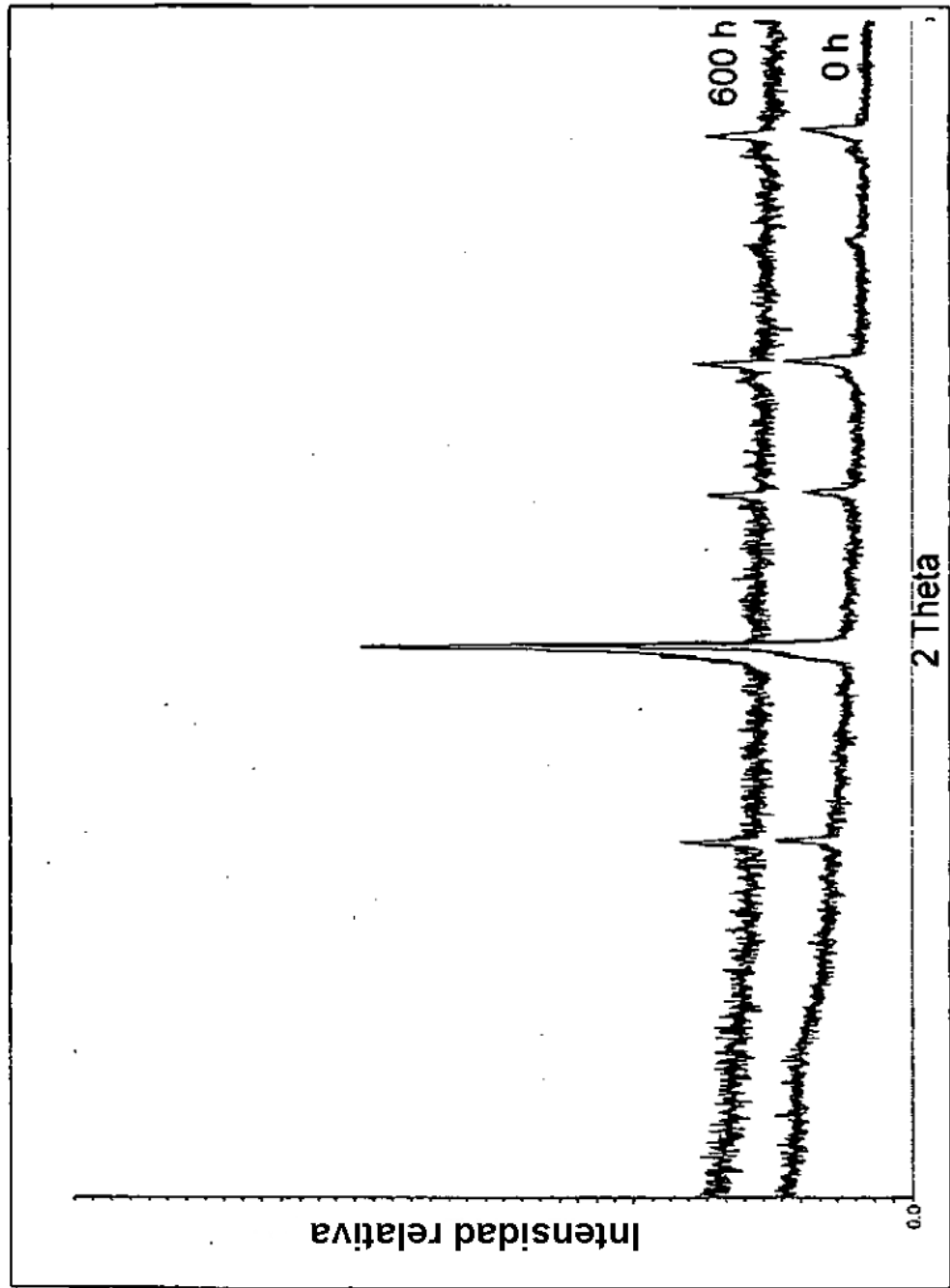


Fig. 5

