

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 212**

51 Int. Cl.:

B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2005** **E 05028267 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015** **EP 1676624**

54 Título: **Eliminación de contaminantes de gas de alimentación en sistemas de membranas de transporte de iones**

30 Prioridad:

03.01.2005 US 28124

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

18.06.2015

73 Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 HAMILTON BOULEVARD
ALLENTOWN, PA 18195-1501, US

72 Inventor/es:

CAROLAN, MICHAEL FRANCIS y
MILLER, CHRISTOPHER FRANCIS

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 538 212 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

Eliminación de contaminantes de gas de alimentación en sistemas de membranas de transporte de iones

5 **Antecedentes de la invención**

La permeación de iones de oxígeno a través de membranas de transporte es la base para diversos dispositivos de separación de gas y sistemas de reactor de oxidación que operan a elevadas temperaturas, donde el oxígeno permeado se recupera en el lado de permeado como un producto de oxígeno de alta pureza o se hace reaccionar sobre el lado permeado con compuestos oxidables para formar productos oxidados o parcialmente oxidados. La aplicación práctica de estos dispositivos de separación de gas y sistemas de reactor de oxidación requiere conjuntos de membrana con grandes áreas de superficie, medios para poner en contacto el gas de alimentación con los lados de suministro de las membranas, y medios para extraer el gas de producto de los lados de permeado de las membranas. Estos conjuntos de membrana pueden comprender un gran número de membranas individuales dispuestas y montadas en módulos con tuberías de flujo de gas apropiadas para introducir gas de alimentación en los módulos y extraer gas de producto de los módulos.

Las membranas de transporte de iones pueden fabricarse con configuraciones tanto planas como tubulares. En la configuración plana, se fabrican múltiples placas cerámicas planas y se montan en pilas o módulos que tengan medios de tubería para hacer pasar gas de alimentación sobre las membranas planas y extraer gas de producto del lado de permeado de las membranas planas. En las configuraciones tubulares, múltiples tubos de cerámica pueden estar dispuestos en configuraciones de tipo bayoneta, o de carcasa y tubos, con conjuntos apropiados de chapa tubular para aislar los lados de suministro y de permeado de los múltiples tubos.

Las membranas individuales utilizadas en configuraciones de módulos planas o tubulares normalmente comprenden capas muy delgadas de un material de membrana activa soportadas sobre un material con grandes poros o canales que permiten al gas fluir hasta las superficies de las capas de membrana activa, y desde las mismas. El material de membrana cerámico y los componentes de los módulos de membrana pueden verse sometidos a esfuerzos mecánicos significativos durante el funcionamiento en estado estable y, en especial, durante estados inestables como la puesta en marcha, la parada, y en condiciones adversas. Estos esfuerzos pueden estar causados por la expansión y contracción térmica del material cerámico y por la variación dimensional causada por la composición química, o por los cambios de estructura de los cristales debido a cambios en la estequiometría del material de membrana. Estos módulos pueden operar con diferenciales de presión significativos en la membrana y en los sellos de membrana, y los esfuerzos causados por estos diferenciales de presión deben tenerse en cuenta en el diseño del módulo de membrana. Adicionalmente, la relativa importancia de estos fenómenos puede diferir dependiendo de si los módulos operan en separación de gas o en servicio de oxidación. Los potenciales problemas operativos causados por estos fenómenos pueden tener un impacto negativo significativo en la pureza de los productos recuperados y en la vida útil de la membrana.

Los materiales de óxido metálico conductores de iones sólidos utilizados en estos módulos de membrana pueden degradarse en la presencia de contaminantes en fase gaseosa volátil a las elevadas temperaturas operativas requeridas para efectuar la conducción de iones, reduciendo de esta manera la capacidad de las membranas para conducir o permear iones de oxígeno. Debido a este potencial problema, la operación exitosa de los sistemas de membrana de óxido metálico conductores de iones puede requerir controlar ciertos contaminantes en el gas o gases de suministro de la membrana. Esta necesidad se ve atendida por las realizaciones de la presente invención según lo dado a conocer a continuación y según lo definido por las reivindicaciones que siguen.

El documento EP 1 504 811 A1 (Air Products and Chemicals, Inc.) da a conocer un sistema de membrana de transporte de iones que comprende (a) una vasija a presión que tiene un interior, un exterior, una entrada, y una salida; (b) una pluralidad de módulos planos de membrana de transporte de iones dispuestos en el interior de la vasija a presión y dispuestos en serie, comprendiendo cada módulo de membrana un material cerámico mixto con óxido de metal y teniendo una zona interior y una zona exterior, donde cualquier entrada y cualquier salida de la vasija a presión está en comunicación fluida con las zonas exteriores de los módulos de membrana; y (c) uno o más colectores en comunicación fluida con zonas interiores de los módulos de membrana y con el exterior de la vasija a presión.

El documento EP 0 732 138 A2 (Air Products and Chemicals, Inc.) da a conocer módulos planos de membrana de estado sólido para separar oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno, que proporcionan una integridad neumática y estructural y una facilidad de colección y distribución mejoradas. Los módulos están formados por unidades de membrana planas, donde cada unidad de membrana que comprende un soporte poroso sin canales está conectada a través de una porosidad que está en contacto con una capa conductora mixta de óxido densa que no está conectada a través de porosidad. La capa conductora mixta de óxido densa está situada en comunicación fluida con la mezcla gaseosa que contiene oxígeno a separar, y el soporte poroso sin canales de cada unidad de membrana está situado en comunicación fluida con un medio de extracción para descargar oxígeno que haya sido separado de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno por permeación a través de la capa densa conductora mixta de óxido de la unidad de membrana, y para su paso hacia el medio de extracción a través del soporte poroso sin

canales de cada unidad de membrana.

El documento EP 1312407 A1 describe un método para ofrecer a un sistema de membrana conductora de iones protección contra la reacción con dióxido de sulfuro.

5

Breve resumen de la invención

Una realización de la invención se refiere a un método para la producción de oxígeno que comprende calentar un gas que contiene oxígeno para formar un gas caliente que contiene oxígeno; (b) poner en contacto el gas caliente que contiene oxígeno con un material reactivo sólido en un lecho protector y extraer del mismo un gas caliente que contiene oxígeno purificado; y (c) poner en contacto el gas caliente que contiene oxígeno purificado con una primera superficie de una membrana que comprende un material cerámico mixto con óxido de metal, permear oxígeno a través de la membrana hasta una segunda superficie de la membrana, y extraer del mismo un producto de oxígeno de alta pureza. El gas caliente que contiene oxígeno se obtiene por la ignición directa de un combustible gaseoso con aire, y comprende oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, y agua. El gas caliente que contiene oxígeno comprende uno o más compuestos contaminantes seleccionados de entre el grupo que consiste en $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, CrO_3 , y óxidos e hidróxidos de molibdeno. El material sólido reactivo comprende uno o más compuestos seleccionados de entre el grupo que consiste en óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de cobre, carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de estroncio, óxido de cinc, y perovskitas que contienen alcalinotérreos. En un aspecto específico de esta realización, el material sólido reactivo puede comprender óxido de magnesio.

10

15

20

Una realización de la invención se refiere a un sistema de membrana de transporte de iones que comprende

25

(a) una vasija a presión que tiene un interior, un exterior, una entrada, y una salida;

30

(b) una pluralidad de módulos planos de membrana de transporte de iones dispuestos en el interior de la vasija a presión y dispuestos en serie, comprendiendo cada módulo de membrana un material cerámico mixto con óxido de metal y teniendo una zona interior y una zona exterior, donde cualquier entrada y cualquier salida de la vasija a presión está en comunicación fluida con las zonas exteriores de los módulos de membrana;

35

(c) uno o más colectores en comunicación fluida con zonas interiores de los módulos de membrana y con el exterior de la vasija a presión; y

(d) uno o más lechos protectores, donde cada lecho protector está dispuesto entre dos cualesquiera módulos planos de membrana de transporte de iones adyacentes en el interior de la vasija a presión.

40

El sistema puede comprender adicionalmente un conducto de contención de fluido dispuesto en el interior de la vasija a presión, donde el conducto de contención de fluido (1) rodea la pluralidad de módulos planos de membrana de transporte de iones y el uno o más lechos protectores y (2) está en comunicación fluida con cualquier entrada y cualquier salida de la vasija a presión.

45

Cada lecho protector contiene un material sólido reactivo que comprende uno o más compuestos seleccionados de entre el grupo que consiste en óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de cobre, carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de estroncio, óxido de cinc, y perovskitas que contienen alcalinotérreos.

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

50

Se ilustran realizaciones de la invención en los siguientes dibujos, que no están necesariamente a escala y que no pretenden limitar estas realizaciones a cualquiera de las características mostradas en las mismas.

La Fig. 1 es una vista esquemática frontal de un módulo o pila de placas de membrana para su uso en la recuperación de oxígeno o en procesos de oxidación.

55

La Fig. 2A es una vista lateral del módulo o pila de placas de membrana de la Fig. 1 para su uso en procesos de oxidación.

60

La Fig. 2B es una vista lateral del módulo o pila de placas de membrana de la Fig. 1 para su uso en la recuperación de oxígeno.

La Fig. 3A es una vista en sección de una placa de membrana de las Figs. 1, 2A, y 2B.

La Fig. 3B es otra vista en sección de la placa de membrana de las Figs. 1, 2A, y 2B.

65

La Fig. 3C es una vista en sección de una placa de membrana alternativa de las Figs. 1, 2A, y 2B.

- La Fig. 3D es otra vista en sección de la placa de membrana alternativa de las Figs. 1, 2A, y 2B.
- La Fig. 4A es una vista lateral esquemática del interior de una vasija de separación de membranas para su uso en la recuperación de oxígeno.
- 5 La Fig. 4B es una vista en sección transversal de la Fig. 4A.
- La Fig. 5 es una vista lateral esquemática del interior de una vasija de reactor de membranas para su uso en procesos de oxidación.
- 10 La Fig. 6 es una vista en sección transversal de la Fig. 5.
- La Fig. 7 es una realización que muestra la colocación de material aislante.
- 15 La Fig. 8 es una segunda realización de la Fig. 4B que muestra una colocación alternativa de material termoaislante.
- La Fig. 9 es una tercera realización de la Fig. 4B que muestra una colocación alternativa de material termoaislante.
- 20 La Fig. 10 es una cuarta realización de la Fig. 4B que muestra una colocación alternativa de material termoaislante.
- La Fig. 11 es una quinta realización de la Fig. 4B que muestra una colocación alternativa de material termoaislante.
- 25 La Fig. 12 es una sexta realización de la Fig. 4B que muestra una colocación alternativa de material termoaislante.
- 30 La Fig. 13 es una séptima realización de la Fig. 4B que muestra una colocación alternativa de material termoaislante.
- La Figura 14 es una vista esquemática lateral del interior de una disposición alternativa de vasija y módulos de membrana para su uso en la recuperación de oxígeno o en procesos de de oxidación. La Fig. 14 no muestra una realización de acuerdo con la invención.
- 35 La Fig. 15 es una vista en planta seccionada de un conducto de contención de flujo de la Fig. 4A, que tiene módulos de membrana paralelos coaxiales.
- 40 La Fig. 16 es una vista en planta seccionada de un conducto de contención de flujo con filas descentradas de módulos de membrana paralelos.
- La Fig. 17 es una vista esquemática lateral del interior de una vasija de separación de membranas para su uso en la recuperación de oxígeno, que incluye lechos protectores para eliminar contaminantes volátiles del gas de suministro de la vasija. La Fig. 17 no muestra una realización de acuerdo con la invención.
- 45 La Fig. 18 es una vista esquemática lateral del interior de una vasija de reactor de membranas para su uso en procesos de oxidación, que incluye lechos protectores para eliminar contaminantes volátiles de los gases de suministro de la vasija. La Fig. 18 no muestra una realización de acuerdo con la invención.
- 50 La Fig. 19 es una vista en planta seccionada de un conducto de contención de flujo de la Fig. 4A que tiene módulos de membrana paralelos coaxiales, que incluye lechos protectores para eliminar contaminantes volátiles de los gases dentro de la vasija.
- 55 La Fig. 20 es una vista en planta seccionada de un conducto de contención de flujo con filas descentradas de módulos de membrana paralelos, que incluye lechos protectores para eliminar contaminantes volátiles de los gases dentro de la vasija.
- 60 La Fig. 21 es un diagrama de presiones parciales de CrO_3 como una función de la temperatura en equilibrio con CrO_3 sobre la superficie de una aleación que contiene cromo, y en equilibrio con un material de lecho protector que comprende MgO .
- 65 La Fig. 22 es un diagrama de presiones parciales de Si(OH)_4 como una función de la temperatura en equilibrio con Si(OH)_4 sobre la superficie de una aleación que contiene Si, y en equilibrio con un material de lecho protector que comprende MgO .

La Fig. 23 es un diagrama de presiones parciales de $WO_2(OH)_2$ como una función de la temperatura en equilibrio con $WO_2(OH)_2$ sobre la superficie de una aleación que contiene W, y en equilibrio con un material de lecho protector que comprende MgO.

- 5 La Fig. 24 es un diagrama de la concentración de cromo como una función de la profundidad de lecho para un lecho protector que contiene MgO que ha sido expuesto a un gas que contiene CrO_3 .

Descripción detallada de la invención

- 10 Las realizaciones de la presente invención están dirigidas al diseño y operación de sistemas de membrana de transporte de iones que utilizan múltiples módulos de membrana que operan en serie para su uso tanto en la recuperación de oxígeno como en procesos de oxidación. Se ha observado que cuando el transporte de oxígeno a través de una membrana resulta en una reacción exotérmica, por ejemplo en la producción de gas de síntesis a partir de metano, debe limitarse el grado de conversión reactante a través de una membrana individual para evitar un excesivo gradiente de temperatura a través de la membrana. También se ha observado que cuando una membrana transporta oxígeno hacia una corriente de permeado de menor presión, la cantidad de extracción de oxígeno a través de una membrana individual deberá limitarse para evitar un excesivo gradiente de vacuidad de oxígeno en el material de membrana entre el borde delantero y el borde posterior de la membrana. Los excesivos gradientes de temperatura o de vacuidad de oxígeno pueden causar esfuerzos excesivos en las membranas que podrán limitar drásticamente la vida útil de la membrana.

- La presente invención aborda estos problemas al orientar en serie múltiples módulos o filas de módulos de membrana, de modo que la cantidad de oxígeno extraída a través de las membranas en cada módulo sea suficientemente baja para evitar un excesivo gradiente de vacuidad de oxígeno en el material de membrana. La cantidad de oxígeno extraída a través de cada módulo individual puede limitarse mediante un dimensionado apropiado del módulo, y el grado deseado total de extracción de oxígeno puede lograrse mediante la operación de una pluralidad seleccionada de módulos en serie. Cuando el transporte de oxígeno a través de una membrana resulta en una reacción exotérmica, el grado de conversión reactiva a través de las membranas individuales en cada módulo puede ser suficientemente bajo como para evitar un excesivo gradiente de temperatura a través de la membrana en la dirección de flujo. El grado de conversión a través de cada módulo individual puede limitarse mediante un dimensionado apropiado del módulo, la conversión total deseada puede lograrse mediante la operación de una pluralidad seleccionada de módulos en serie.

- El gas que fluye sobre el exterior de las membranas en cada módulo de membrana preferiblemente tendrá una presión más elevada que el gas del interior de las membranas en el interior del módulo, tal como se describe a continuación. Para minimizar la resistencia de transporte de masa en fase gaseosa, deberá dirigirse el gas a mayor presión a través de la superficie exterior de las membranas a una velocidad elevada y de la manera lo más uniforme posible.

- Debido a las condiciones operativas de un sistema de membranas de transporte de iones, el diseño del sistema puede incluir una vasija a presión, un dispositivo o conducto de contención de flujo de gas opcional dispuesto dentro de la vasija a presión y rodeando los módulos de membrana en serie, y aislamiento térmico dentro de la vasija para permitir a la pared de la vasija operar a una temperatura menor que los módulos de membrana. El posicionamiento físico apropiado de cada uno de estos componentes, según lo descrito a continuación, mejora las expectativas de fabricación, instalación, y operatividad del sistema a largo plazo. Adicionalmente, se dan a conocer otras características de diseño interno que pueden contribuir a la fiabilidad a largo plazo del sistema de membranas de transporte de iones.

- Las siguientes definiciones son aplicables a términos utilizados en la descripción de las realizaciones de la invención presentada en el presente documento.

- Un módulo de membrana de transporte de iones es un conjunto de una pluralidad de estructuras de membrana que tiene una zona de entrada de gas y una zona de salida de gas, dispuestas de tal modo que el gas fluya a través de las superficies externas de las estructuras de membrana. El gas que fluye desde la zona de entrada hasta la zona de salida de un módulo de membrana cambia de composición a medida que pasa a través de las superficies de las estructuras de membrana en el módulo. Cada estructura de membrana tiene un lado de suministro de gas que contiene oxígeno y un lado de permeado, separados por una capa o zona de membrana activa que permite el permeado de los iones de oxígeno a través de la misma. Cada estructura de membrana también tiene una zona interior y una zona exterior. En una realización, donde el módulo de membrana se opera como un dispositivo de separación de oxígeno, el lado de suministro de gas que contiene oxígeno puede ser adyacente a la zona exterior de la estructura de membrana y el lado de permeado puede ser adyacente a la zona interior de la estructura de membrana.

- La estructura de membrana puede tener una configuración plana donde una placa que tiene un centro o zona interior y una zona exterior, está formada por dos elementos planos paralelos sellados alrededor de al menos una porción de los bordes periféricos de los mismos. Los iones de oxígeno permean a través de un material de membrana activa

que puede estar situado en cualquiera de las superficies de un elemento plano, o en ambas. El gas puede fluir a través del centro o zona interior de la placa, y la placa tiene una o más aberturas de entrada de gas para permitir que el gas entre en la zona interior de la placa y/o salga de la misma. Así, los iones de oxígeno pueden permear desde la zona exterior hacia la zona interior, o por el contrario pueden permear desde la zona interior hasta la zona exterior.

Los componentes de un módulo de membrana incluyen una capa de membrana activa que transporta o permea iones de oxígeno y que también puede transportar electrones, componentes estructurales que soportan la capa de membrana activa, y componentes estructurales para dirigir el flujo de gas hasta las superficies de membrana, y desde las mismas. La capa de membrana activa normalmente comprende un material cerámico mixto con óxido de metal y también puede comprender uno o más metales elementales. Los componentes estructurales del módulo de membrana pueden estar fabricados con cualquier material apropiado tal como, por ejemplo, materiales cerámicos mixtos con óxido de metal, y también puede comprender uno o más metales elementales. Cualquiera de la capa de membrana activa y los componentes estructurales pueden estar fabricados con el mismo material.

Los módulos individuales pueden estar dispuestos en series, lo que significa que un número de módulos están dispuestos a lo largo de un solo eje. Normalmente, el gas que ha pasado a través de las superficies de las estructuras de membranas en un primer módulo, fluye desde la zona de salida de dicho módulo, tras lo cual parte de este gas, o todo, entra en la zona de entrada de un segundo módulo y a continuación fluye a través de las superficies de las estructuras de membrana en el segundo módulo. El eje de una serie de módulos individuales puede ser paralelo o casi paralelo a la dirección de flujo general, o al eje del gas que pasa sobre los módulos en serie.

Los módulos pueden estar dispuestos en filas de dos o más módulos paralelos donde una fila de módulos paralelos esté situada en un eje que no sea paralelo, y que puede ser generalmente ortogonal, a la dirección de flujo general o al eje del gas que pasa sobre los módulos. Pueden disponerse múltiples filas de módulos en serie, lo que significa por definición las filas de módulos están dispuestas de tal modo que al menos una porción de gas que haya pasado a través de las superficies de las estructuras de membrana en una primera fila de módulos, fluye a través de las superficies de las estructuras de membrana en una segunda fila de módulos.

Cualquier cantidad de módulos individuales o filas de módulos pueden estar dispuestos en serie. En una realización, los módulos en una serie de módulos individuales, o en una serie de filas de módulos, pueden estar situados en un eje común o ejes comunes donde el número de eje equivalga a uno, o equivalga al número de módulos en cada fila. En otra realización descrita a continuación, módulos o filas de módulos sucesivos en una serie de módulos o filas de módulos pueden estar descentrados de manera alternada, de modo que los módulos estén situados en al menos dos ejes, o en un número de ejes superior al número de módulos en una fila, respectivamente. Estas dos realizaciones están incluidas en la definición de módulos en serie tal como se utilizan en el presente documento.

Preferiblemente, el gas en contacto con las superficies exteriores en las zonas exteriores de los módulos de membrana está a una presión mayor que el gas dentro de las zonas interiores de los módulos de membrana.

Un conducto de contención de flujo está definido como un conducto o canal cerrado que rodea una pluralidad de módulos de membrana en serie, que dirige el gas de flujo sobre los módulos en serie.

Un colector es un conjunto de tuberías o conductos que dirige el gas para que entre en las zonas interiores de los módulos de membrana y/o salga de las mismas. Pueden combinarse dos colectores mediante la instalación de un primer conducto, o conducto interior, dentro de un segundo conducto, o conducto exterior, donde el primer conducto proporcione un primer conductor y la corona circular entre los conductos proporciona un segundo colector. Los conductos pueden ser concéntricos o coaxiales, teniendo estos dos términos el mismo significado. Alternativamente, los conductos pueden no ser concéntricos o coaxiales sino que pueden tener ejes paralelos o no paralelos. Esta configuración de conductos interiores o exteriores para proporcionar una función de colectores combinados se define en el presente documento como colectores anidados.

Comunicación fluida significa que los componentes de los módulos de membrana y los sistemas de vasija están orientados los unos con respecto a los otros de modo que el gas pueda fluir fácilmente desde un componente a otro componente.

Una placa es una estructura de membrana que tiene un centro o zona interior y una zona exterior, estando formada la placa por dos elementos planos paralelos sellados alrededor de al menos una porción de los bordes de periferia de los mismos. Un material de membrana activo puede colocarse sobre cualquiera de las superficies de un elemento plano, o sobre ambas. El gas puede fluir a través del centro o zona interior de la placa, es decir todas las partes de la zona interior están en comunicación fluida, y la placa tiene una o más aberturas de flujo de gas para permitir la entrada en la zona interior de la placa y/o la salida de la misma. La zona interior de la placa puede incluir material poroso y/o con canales que permita el flujo de gas a través de la zona interior, y que soporte mecánicamente los elementos planos paralelos. El material de membrana activo transporta o permea átomos de oxígeno pero es impermeable al flujo de cualquier gas.

Oxígeno es el término genérico para las formas de oxígeno que comprendan un elemento con un número atómico 8. El término genérico oxígeno incluye iones de oxígeno así como oxígeno gaseoso (O₂ o dióxígeno). Un gas que contiene oxígeno puede incluir, pero sin estar limitado a, mezclas de aire o gas que comprendan uno o más componentes seleccionados de entre el grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno, agua, monóxido de carbono, y dióxido de carbono.

Un gas reactivo o gas de suministro reactivo es un gas que comprenda al menos un componente que reaccione con el oxígeno para formar un producto de oxidación. Un gas reactivo puede contener uno o más hidrocarburos, siendo el hidrocarburo un componente compuesto principal o exclusivamente por átomos de hidrógeno y carbono. Un hidrocarburo también puede contener otros átomos, tales como, por ejemplo, oxígeno.

El gas de síntesis es una mezcla de gas que contiene al menos hidrógeno y óxidos de carbono.

Una membrana de transporte de iones es una capa activa de un material cerámico de membrana que comprende óxidos de metal que pueden transportar o permear iones de oxígeno a temperaturas elevadas. La membrana de transporte de iones también puede transportar electrones así como iones de oxígeno, y este tipo de membrana de transporte de iones normalmente se describe como membrana conductora mixta. La membrana de transporte de iones también puede incluir uno o más metales elementales, formando así un compuesto de membranas.

Un sistema de membrana de transporte de iones es un término genérico para un conjunto de múltiples módulos de membrana de transporte de iones utilizados para la recuperación de oxígeno y para reacciones de oxidación. Un sistema de separación de membrana de transporte de iones sistema de membrana de transporte de iones utilizado para separar y recuperar oxígeno de un gas que contiene oxígeno. Un sistema de reactor de membrana de transporte de iones es un sistema de membrana de transporte de iones utilizado para reacciones de oxidación.

Los módulos de membrana en serie de las realizaciones de la presente invención están fabricados en configuraciones planas tal como se describe a continuación. Las configuraciones planas son preferibles para muchas aplicaciones, y son posibles diversas configuraciones de módulos planos de membrana. Configuraciones planas de módulos de membrana se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente Estadounidense con Número de Serie 10/394.620, presentada el 21 de Marzo de 2003.

El uso de artículos indefinidos como "un" y "uno/a" significa uno/a o más cuando se aplica a cualquier característica de la presente invención descrita en la memoria y reivindicaciones. El uso de "un" y "uno/a" no limita el significado a una sola característica a no ser que dicho límite se mencione específicamente.

Un módulo de membrana plano ejemplar se ilustra en la Fig. 1, que es una vista frontal esquemática de una pila o módulo de placas de membrana para su uso en la recuperación de oxígeno o en procesos de oxidación de acuerdo con realizaciones de la presente invención. La pila o módulo en este ejemplo comprende una pluralidad de placas planas 1 separadas por unos separadores huecos 3 y con un tapón 5 opcional. Las placas y los separadores están colocadas y unidas de manera alternada tal como se muestra, y forman un eje 7 de pila o módulo. Las placas pueden tener cualquier forma vistas en planta, pero en general son preferibles las formas cuadradas o rectangulares. La dimensión de cualquier lado de una placa cuadrada o rectangular puede ser de entre 2 y 45 cm. El número de placas en una pila puede llegar hasta 1000.

La zona exterior de la pila o módulo es la zona que rodea las superficies exteriores de las placas y separadores. Tal como se describe en detalle a continuación, las placas 1 tienen unas zonas interiores que están colocadas en comunicación fluida con los interiores de los separadores 3, estando formados unos sellos estancos a gas entre las placas y los separadores. Una abertura 9 en un separador hueco inferior 11 permite la entrada en la zona interior de la pila o módulo, y/o la salida de la misma, estando formada la zona interior del módulo por las zonas interiores de las placas y las aberturas en los separadores huecos. Así, la abertura 9 está en comunicación fluida con la zona interior del módulo.

Una vista lateral del módulo de la Fig. 1 se muestra en la Fig. 2A, que ilustra una configuración ejemplar para su uso en procesos de oxidación. En este ejemplo, cada uno de unos separadores 201 situados entre unas placas 200 tiene dos conjuntos separados de aberturas 203 y 205. Las aberturas 203 en los separadores 201, y unas aberturas adicionales en los separadores dispuestos encima y debajo de los separadores 201, forman un colector interno que está en comunicación fluida con las zonas interiores de las placas por medio de unas aberturas colocadas de manera apropiada (no mostradas) a través de las capas de las placas en los extremos izquierdos de las placas. Estas aberturas a través de las capas de las placas también ponen las aberturas internas 203 de los separadores 201, y las aberturas internas de los separadores situados encima y debajo de los separadores 201, en comunicación fluida las unas con las otras. De la misma manera, unas aberturas 205 en los separadores 201, y unas aberturas adicionales en los separadores dispuestos encima y debajo de los separadores 201, forman un colector interno que esté en comunicación fluida con las zonas interiores de las placas por medio de unas aberturas colocadas de manera apropiada (no mostradas) a través de las capas de las placas en los extremos derechos de las placas. Estas aberturas a través de las capas de las placas también ponen las aberturas internas 205 de los separadores 201, y las aberturas internas de los separadores situados encima y debajo de los separadores 201, en comunicación fluida

las unas con las otras.

En esta configuración ejemplar, la corriente de gas 207 fluye hacia arriba a través del colector interno formado por las aberturas 203 y las aberturas situadas encima de las mismas, y luego fluye horizontalmente a través de las zonas interiores de las placas. A continuación, el gas de las zonas interiores de las placas fluye hacia abajo a través del colector interior formado por las aberturas 205 y las aberturas situadas encima de las mismas, y sale por el módulo como corriente de gas 209. Un segundo gas 211 en la zona de entrada de gas del módulo fluye a través de la zona exterior del módulo en cualquier lado de los separadores 201 y en contacto con las superficies exteriores de las placas 200. El gas 213, tras hacer contacto con las superficies exteriores de las placas 200, fluye a través de la zona de salida de gas del módulo. El módulo puede operar en un intervalo de temperatura normal de entre 600 y 1100 °C.

El módulo de la Fig. 2A puede utilizarse como parte de un sistema de reactor de oxidación donde un gas 211 representativo es un gas reactivo y un gas 207 representativo es un oxidante o gas que contiene oxígeno. El gas que contiene oxígeno 207 fluye a través del colector interno a través de las aberturas 203 y a través de las zonas interiores de las placas, el oxígeno permea el material de membrana activo en los elementos planos de las placas, y el gas empobrecido en oxígeno 209 fluye desde el módulo a través de las aberturas 205. El oxígeno permeado reacciona con los componentes reactivos del gas reactivo, o del gas de suministro reactivo 211, a medida que el gas fluye sobre las superficies exteriores de las placas y forma productos de oxidación. El gas 213 que sale desde el módulo contiene los productos de oxidación y los componentes sin reaccionar. En una realización ejemplar, el gas reactivo 211 comprende metano o un gas de suministro que contenga metano, y el gas de salida 213 es una mezcla de metano y hidrógeno sin reaccionar, óxidos de carbono y agua, el gas que contiene oxígeno 207 es aire, y el gas empobrecido en oxígeno 209 está enriquecido en nitrógeno y empobrecido en oxígeno con respecto al gas 207. Normalmente, la presión de los gases 211 y 213 es superior a la presión del gas contenido en la zona interior del módulo.

Una vista lateral alternativa del módulo de la Fig. 1 se muestra en la Fig. 2B, que ilustra una configuración ejemplar para su uso en procesos de recuperación de oxígeno de alta pureza a partir de gas que contiene oxígeno. En este ejemplo, unos separadores 217 tienen unas aberturas 219, donde las aberturas 219, y unas aberturas adicionales en los separadores dispuestos encima y debajo de los separadores 215, forman un colector interno que está en comunicación fluida con las zonas interiores de las placas. Así, una abertura 221 pone la zona interior del módulo en comunicación fluida con un conducto de gas de producto (no mostrado). Un gas que contiene oxígeno 223, por ejemplo aire, en la zona de entrada de gas del módulo fluye a través de la zona exterior del módulo en cualquiera de los lados de los separadores 215 y en contacto con las superficies exteriores de las placas. Tras hacer contacto con las superficies exteriores de las placas, el gas empobrecido en oxígeno 225 fluye a través de la zona de salida de gas del módulo. El módulo puede operar en un intervalo de temperatura normal de entre 600 °C y 1100 °C.

A medida que el gas que contiene oxígeno fluye a través de la zona exterior del módulo y el gas hace contacto con las superficies exteriores de las placas, el oxígeno permea el material de membrana activo en los elementos planos de las placas, y un gas de oxígeno de elevada pureza se acumula en la zona interior del módulo. El gas de producto de oxígeno de alta pureza 227 fluye desde la abertura 221. Normalmente, la presión de los gases que contienen oxígeno 223 y 225 es superior a la presión del oxígeno de alta pureza en la zona interior del módulo.

Una posible configuración ejemplar de las zonas interiores de las placas en las Figs. 1, 2A, y 2B se ilustra en las vistas en sección de las Figs. 3A y 3B. Con referencia a la Fig. 3A, que representa la sección 2-2 de la Fig. 1, la placa tiene unas capas de soporte exteriores 301 y 303 de un material cerámico poroso que permite al gas fluir a través de los poros. Unas capas densas de membrana activa 305 y 307 están en contacto con las capas de soporte exteriores 301 y 303, y están soportadas por unos nervios de soporte 321 y 329 que son parte de unas capas de canales de flujo 315 y 317. Estos nervios están a su vez soportados por una capa de soporte ranurada 309 que tiene unas aberturas o ranuras 313 para el flujo de gas. Unos canales abiertos 319 y 325 están en comunicación fluida a través de las aberturas o ranuras 313. Opcionalmente, las capas de soporte 301 y 303 pueden no resultar necesarias cuando se utiliza el módulo de la Fig. 2B para recuperar oxígeno de un gas que contiene oxígeno.

El término "denso/a" se refiere a un material cerámico a través del que no puede fluir un gas, cuando está sinterizado o puesto a fuego directo. El gas no puede fluir a través de las membranas de cerámica densa fabricadas con un material conductor mixto de óxido de metal de componentes múltiples, siempre que las membranas estén intactas y no tengan grietas, agujeros, o imperfecciones que permitan fugas de gas. Los iones de oxígeno pueden permear las membranas cerámicas densas fabricadas con un material conductor mixto de óxido de metal de componentes múltiples a elevadas temperaturas, normalmente superiores a 600 °C.

La Fig. 3B, que representa la sección 4-4 de las Figs. 2A y 2B, ilustra una sección de placa girada 90 grados con respecto a la sección de la Fig. 3A. Esta sección muestra vistas idénticas de las capas de soporte exteriores 301 y 303 y de las capas de material activo de membrana densa 305 y 307. Esta sección también muestra vistas alternativas de la capa de soporte ranurada 309 y de las capas de canales de flujo 315 y 317. Unos canales abiertos 331 están formados entre unos nervios de soporte 333 alternados y permiten al gas fluir a través de la zona interior de la placa. La zona interior de la placa está definida, por lo tanto, como el volumen abierto combinado dentro de la

capa de canales de flujo 315, la capa de canales de flujo 317, y la capa de soporte ranurada 309.

Las capas densas de membrana activa 305 y 307 preferiblemente comprenden un material cerámico mixto de óxido de metal que contenga al menos un compuesto conductor mixto de óxido de metal de componentes múltiples con la fórmula general $(La_xCa_{1-x})_yFeO_{3-\delta}$, en donde $1,0 \geq x \geq 0,5$, $1,1 \geq y \geq 1,0$, y δ es un número que haga neutra la carga de la composición de la materia. Puede utilizarse cualquier material apropiado para las capas de soporte porosas 301 y 303, y este material puede ser, por ejemplo, un material cerámico que tenga la misma composición que las capas de membrana activa 305 y 307. Preferiblemente, las capas de soporte porosas 301 y 303 son un material conductor mixto de óxido de metal de componentes múltiples. Puede utilizarse cualquier material apropiado para los elementos estructurales de la capa de soporte ranurada 309 y las capas de canales de flujo 315 y 317, y este material puede ser, por ejemplo, un material cerámico que tenga la misma composición que las capas de membrana activa 305 y 307. El material de la capa de soporte canalizada preferiblemente es un material cerámico denso. En una realización, las capas de membrana activa 305 y 307, las capas de soporte porosas 301 y 303, la capa de soporte ranurada 309, y las capas de canales de flujo 315 y 317 pueden todas estar fabricadas con un material que tenga la misma composición.

Las capas densas de membrana activa 305 y 307 pueden incluir opcionalmente uno o más catalizadores de reducción de oxígeno en el lado oxidante. El catalizador o catalizadores pueden comprender metales seleccionados de entre platino, paladio, rutenio, oro, plata, bismuto, bario, vanadio, molibdeno, cerio, praseodimio, cobalto, rodio y manganeso, o compuestos que contengan metales seleccionados de entre los mismos.

Las capas de soporte porosas 301 y 303 pueden incluir opcionalmente uno o más catalizadores para promover la oxidación, reforma, y/u otras reacciones del hidrocarburo que se produzcan en la capa porosa. El catalizador o catalizadores pueden estar dispuestos sobre cualquiera de las superficies de las capas de soporte porosas 301 y 303, o en ambas, o alternativamente pueden estar dispersos a través de la capa. El uno o más catalizadores pueden comprender metales seleccionados de entre platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, oro, níquel, cobalto, cobre, potasio y mezclas de los mismos. En caso de resultar deseable por razones estructurales y/o del proceso, una capa porosa adicional puede estar dispuesta entre las capas de membrana activa 305 y 307 y las capas de canales de flujo 315 y 317, respectivamente.

En las vistas en sección de las Figs. 3C y 3D, se ilustra otra posible configuración de las zonas interiores de las placas para la aplicación de recuperación de oxígeno de las Figs. 1, 2A, y 2B. Con referencia a la Fig. 3C, que representa la sección 2-2 de la Fig. 1, la placa tiene unas capas exteriores densas 351 y 353. Las capas cerámicas porosas 355 y 357 están en contacto con las capas densas exteriores 351 y 353. La capa cerámica porosa 355 está en contacto con unos canales de flujo 366, que son parte de la capa de canales de flujo 365. La capa cerámica porosa 357 está en contacto con unos canales de flujo 368, que son parte de la capa de canales de flujo 367.

Los nervios 371 están soportados a su vez por la capa de canales de flujo 358 que tiene unas aberturas o ranuras 363 para el flujo de gas. La capa de canales de flujo 367 está soportada por unos nervios 373 de la capa de canales de flujo 359, y unos puentes 379 forman los extremos de los canales de flujo 368. Los puentes 372 forman los extremos de los canales de flujo 363, y los canales de flujo 368 están en comunicación fluida con los canales de flujo 374 de la capa de canales de flujo 359. Los canales abiertos 374 y 363 están en comunicación fluida.

La Fig. 3D, que representa la sección 4-4 de las Figs. 2A y 2B, ilustra una sección de las placas girada 90 grados con respecto a la sección de la Fig. 3C. Esta sección muestra vistas idénticas de las capas densas exteriores 351 y 353 y de las capas cerámicas porosas 355 y 357. La capa cerámica porosa 355 está soportada por la capa de canales de flujo 365. La capa cerámica porosa 355 está en contacto con los canales de flujo 366, que son parte de la capa de canales de flujo 365. La capa cerámica porosa 357 está soportada por unos nervios 378 de la capa de canales de flujo 367. La capa cerámica porosa 357 está en comunicación fluida con unos canales de flujo 368, que son parte de la capa de canales de flujo 367.

Unos nervios 378 están soportados a su vez por la capa de canales de flujo 359 que tiene unas aberturas o ranuras 374 para el flujo de gas. La capa de canales de flujo 365 está soportada por unos nervios 375 de la capa de canales de flujo 358. Unos puentes 371 forman los extremos de los canales de flujo 366. Los puentes 376 forman los extremos de los canales de flujo 374, y los canales de flujo 366 están en comunicación fluida con los canales de flujo 363 de la capa de canales de flujo 358. Los canales abiertos 374 y 363 están en comunicación fluida.

La zona interior de la placa está definida, por lo tanto, como el volumen abierto combinado dentro de la capa de canales de flujo 365, la capa de canales de flujo 367, la capa de canales de flujo 358 y la capa de canales de flujo 359. Los canales de flujo en las capas 365 y 358 pueden ser ortogonales entre sí, al igual que pueden serlo los canales de flujo de las capas 376 y 359. Alternativamente, los canales de flujo 358 y 359 pueden reemplazarse con una única capa de canales de flujo que comprenda canales de flujo que irradian desde el centro de la placa y que estén en comunicación fluida con una boca central en el centro de la placa.

En la Patente Estadounidense 6.056.807 se describen composiciones ejemplares de la membrana activa densa. Las capas de membrana activa densa 351 y 353 preferiblemente comprenden un material cerámico mixto de óxido de

metal que contenga al menos un compuesto conductor mixto de óxido de metal de componentes múltiples con la fórmula general $(La_xSr_{1-x})Co_yO_{3-\delta}$, en donde $1,0 \geq x \geq 0,4$, $1,02 \geq y \geq 1,0$, y δ es un número que haga neutra la carga de la composición de la materia. Puede utilizarse cualquier material cerámico apropiado para las capas de soporte porosas 355 y 357, y este material puede ser, por ejemplo, un material que tenga la misma composición que las capas de membrana activa 351 y 353. Preferiblemente, las capas de soporte porosas 355 y 357 son un material conductor mixto de óxido de metal de componentes múltiples. Puede utilizarse cualquier material apropiado para los elementos estructurales de la capa de canales de flujo 365, 367, 358 y 359, y este material puede ser, por ejemplo, un material cerámico que tenga la misma composición que las capas de membrana activa 351 y 353. El material de las capas de flujo canalizadas preferiblemente es un material cerámico denso. En una realización, las capas de membrana activa 351 y 353, las capas de soporte porosas 355 y 357, las capas de flujo canalizadas 358, 359, 365 y 367 pueden todas estar fabricadas con un material que tenga la misma composición.

Opcionalmente, una capa porosa puede estar aplicada sobre la superficie exterior de las capas densas 351 y 353. En la Patente Estadounidense 5.681.373 se presentan otras configuraciones ejemplares de las zonas interiores de las placas para la aplicación de generación de oxígeno.

Las realizaciones de la presente invención utilizan múltiples módulos de membrana dispuestos en serie tal como se ha definido anteriormente. Los módulos en serie pueden estar, a su vez, instalados en una o más vasijas con conductos de contención de flujo de gas y/o colectores apropiados para dirigir las corrientes de gas hasta los módulos, y desde los mismos. Una de estas realizaciones se ilustra en la Fig. 4A, que es una vista lateral esquemática del interior de una vasija de separación de membranas ejemplar, para su uso en la recuperación de un producto de oxígeno de alta pureza a partir de un gas que contiene oxígeno. El producto de oxígeno de alta pureza puede contener un 99,9 % de oxígeno en volumen. Los módulos de membrana 401, 403, 405, 407, y 409 están instalados en serie en un conducto de contención de flujo opcional 411 dentro de la vasija a presión 413. Estos módulos de membrana pueden ser, por ejemplo, similares al módulo anteriormente descrito con referencia a las Figs. 1 y 2B. El conducto de contención de flujo opcional 411 tiene una entrada 415 para dirigir la corriente de gas de entrada 417 a través del conducto para hacer contacto con las superficies exteriores de las placas en los módulos 401 a 409. La corriente de gas de entrada es un gas oxidante presurizado que contiene oxígeno, por ejemplo aire, que haya sido calentado por cualquier método apropiado (no mostrado) a una temperatura de entre 600 °C y 1100 °C. La presión del gas en el interior del conducto 411 puede estar en el intervalo de 0,2 a 8 Mpa. El conducto de contención de flujo preferiblemente comprende una aleación de metal resistente a la oxidación que contenga hierro, y uno o más elementos seleccionados de entre el grupo que consiste en níquel y cromo. Aleaciones comercializadas que pueden utilizarse para los conductos de contención de flujo incluyen las aleaciones Haynes® 230, Incolloy 800H, Haynes® 214, e Inconel® 693.

La presión de gas en el interior del conducto de contención de flujo 411 preferiblemente es superior a la presión de gas en el interior de la vasija a presión 413 entre la pared interior de la vasija y la pared exterior del conducto de contención de flujo 411. La diferencia de presión entre el interior y el exterior del conducto 411 en cualquier punto entre la entrada y la salida de la vasija a presión, preferiblemente se mantiene a un valor igual o superior a cero, siendo la presión en el interior del conducto igual o superior a la presión de la vasija a presión exterior al conducto. Esto puede lograrse, por ejemplo, purgando el espacio fuera del conducto con un gas a una presión más baja que el gas de proceso en el interior del conducto; permitiendo la comunicación fluida entre el espacio fuera del conducto y el gas de proceso dentro del conducto en la salida de gas de proceso 421; introducir un gas de purga dentro del espacio fuera del conducto, o extraer el gas de purga a través de una salida de gas de purga, al tiempo que se utilizan controladores de presión en una salida de gas de purga para mantener una presión en el espacio fuera del conducto inferior a la presión dentro del conducto.

A medida que el gas que contiene oxígeno pasa en serie sobre las superficies de las placas en los módulos de membrana 401 a 409, el oxígeno permea las capas densas de membrana activa y se acumula en las zonas interiores de los módulos. La corriente de gas empobrecido en oxígeno 419 sale del conducto y de la vasija a presión a través de la salida 421. El producto permeado de oxígeno de alta pureza de las zonas interiores de los módulos fluye a través de los colectores principales 423, 425, 427, 429 y 431, los colectores secundarios 433, 435, 437, 439 y 411, y el colector principal 445, y sale del sistema como una corriente de gas de producto de alta pureza 447. Al menos dos de los módulos de membrana 401 a 409 definen un eje de módulo que puede ser paralelo a, o coincidente con, el eje de la vasija a presión 413 o el eje del conducto de contención de flujo 411.

Aunque la vasija de separación de membranas ejemplar anteriormente descrita tiene una sola entrada de gas de suministro a los módulos de membrana, un solo conducto de contención de flujo, y una sola salida de los módulos de membrana, son posibles otras realizaciones donde pueden utilizarse múltiples entradas, múltiples conductos de contención de flujo, y/o múltiples salidas. Por ejemplo, una vasija a presión puede tener dos (o más) conductos de contención de flujo, teniendo cada uno de los mismos una o más entradas y una o más salidas. A nivel genérico, cuando se describe una vasija de separación diciendo que tiene una entrada y una salida, esto significa que tiene una o más entradas y una o más salidas. A nivel genérico, cuando se describe una vasija de separación diciendo que tiene un conducto de contención de flujo, esto significa que tiene uno o más flujos de contención.

La sección 6-6 de la Fig. 4B ofrece otra vista de la vasija de separación de membrana ejemplar de la Fig. 4A. En esta realización, una fila de tres módulos de membrana 401a, 401b, y 401c está instalada en paralelo en el conducto 411 y tiene tres colectores principales 423a, 423b, y 423c que están conectados a un colector secundario 433. El colector secundario 433 está a su vez conectado al colector principal 445. Alternativamente, pueden utilizarse en cada fila un módulo de membrana, dos módulos de membrana, o más de tres módulos de membrana paralelos.

Aunque en las realizaciones de las Figs. 4A y 4B los colectores secundarios 433, 435, 437, 439 y 411 y el colector principal 445 están situados en el interior de la vasija a presión 413, en una realización alternativa estos colectores pueden estar situados fuera de la vasija a presión. En esta realización alternativa, los colectores principales 423, 425, 427, 429 y 431 atravesarán la pared de la vasija a presión 413.

En la Fig. 5 se ilustra una realización que no está de acuerdo con la invención, siendo una vista lateral esquemática del interior de una vasija de reactor de membrana ejemplar para su uso en procesos de oxidación. Unos módulos de membrana 501, 503, 505, 507, y 609 están instalados en serie en el conducto de contención de fluido 511 dentro de la vasija a presión 513. Estos módulos de membrana pueden ser, por ejemplo, similares al módulo anteriormente descrito con referencia a las Figs. 1 y 2A. El conducto de contención de flujo opcional 511 tiene una entrada 515 para dirigir la corriente de gas de entrada 517 a través del conducto, para hacer contacto con las superficies exteriores de las placas en los módulos 501 a 509. La corriente de gas de entrada es un gas de suministro reactivo que contiene uno o más componentes que reaccionan con el oxígeno a temperaturas elevadas, pudiendo calentarse el gas de suministro reactivo mediante cualquier método apropiado (no mostrado) a una temperatura de 600 °C a 1100 °C. La presión del gas dentro del conducto 511 puede estar en el intervalo de 0,2 a 8 Mpa. Un ejemplo de un gas de suministro reactivo es una mezcla de vapor y gas natural, donde el gas natural comprenda en su mayor parte metano con cantidades más pequeñas de hidrocarburos ligeros. La mezcla puede formarse previamente a una temperatura inferior a 800 °C para generar un gas de suministro reactivo que contenga vapor, metano, y óxidos de carbono. Otros gases de suministro reactivos oxidables pueden incluir, por ejemplo, diversas mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono, vapor, metanol, etanol, e hidrocarburos ligeros.

La presión de gas en el interior del conducto de contención de flujo 511 preferiblemente es superior a la presión de gas en el interior de la vasija a presión 513 entre la pared interior de la vasija y la pared exterior del conducto de contención de flujo 511. La diferencia de presión entre el interior y el exterior del conducto 511 en cualquier punto entre la entrada y la salida de la vasija a presión 513, preferiblemente se mantiene a un valor igual o superior a cero, siendo la presión en el interior del conducto igual o superior a la presión de la vasija a presión exterior al conducto. Esto puede lograrse, por ejemplo, purgando el espacio fuera del conducto con un gas a una presión más baja que el gas de proceso en el interior del conducto; permitiendo la comunicación fluida entre el espacio fuera del conducto y el gas de proceso dentro del conducto en la salida de gas de proceso 559; introducir un gas de purga dentro del espacio fuera del conducto, o extraer el gas de purga a través de una salida de gas de purga, al tiempo que se utilizan controladores de presión en una salida de gas de purga para mantener una presión en el espacio fuera del conducto inferior a la presión dentro del conducto.

Las zonas interiores de los módulos de membrana 501 a 509 están en comunicación fluida con los dos sistemas de colector, uno para introducir en los módulos un gas oxidante que contenga oxígeno y otro para extraer de los módulos gas oxidante empobrecido en oxígeno. El primero de estos sistemas de colector comprende un colector principal de entrada 519, unos colectores de entrada primarios 521, 523, 525, 527, y 529, y unos colectores de entrada secundarios 531, 533, 535, 537 y 539. El segundo de estos sistemas comprende un colector principal de salida 541 y unos colectores de salida primarios 543, 545, 547, 549 y 551.

En una configuración alternativa (no mostrada) a la configuración de la Fig. 5, los colectores de entrada secundarios 531, 533, 535, 537 y 539 pueden combinarse con los colectores de salida primarios 543, 545, 547, 549 y 551, respectivamente, cuando estén situados dentro del conducto de contención de flujo 511. Pueden combinarse dos colectores instalando un primer conducto, o conducto interior, dentro de un segundo conducto, o conducto exterior, donde el primer conducto proporciona un primer colector y la corona circular entre los conductos proporciona un segundo colector. Los conductos pueden ser concéntricos o coaxiales; alternativamente, los conductos pueden no ser concéntricos o coaxiales y pueden tener ejes separados paralelos o no paralelos. Esta configuración de conductos interiores y exteriores para proporcionar una función de colectores combinados se define en el presente documento como colectores anidados.

En esta configuración alternativa, el gas 553 fluirá a través del conducto central y el gas 555 fluirá a través de la corona circular de cada conjunto de estos colectores anidados. Los colectores anidados harán una transición hasta diferentes colectores exteriores al conducto de contención de flujo 511, es decir harán una transición hasta los colectores de entrada secundarios 531, 533, 535, 537 y 539 y los colectores de salida primarios 543, 545, 547, 549 y 551, tal como se muestra en la Fig. 5. Opcionalmente, los colectores de salida primarios 543, 545, 547, 549 y 551 pueden estar anidados dentro de los colectores de entrada secundarios 531, 533, 535, 537 y 539, respectivamente, dentro del conducto de contención de flujo 511. En esta opción, el gas 555 fluirá a través del conducto central y el gas 553 fluirá a través de la corona circular de cada uno de estos colectores anidados. En términos genéricos, por lo tanto, los colectores de entrada secundarios y los colectores de salida primarios pueden estar anidados cuando estén situados dentro del conducto de contención de flujo 511, y la corona circular puede proporcionar un colector de

entrada secundario o un colector de salida primario.

5 El gas oxidante calentado a presión que contiene oxígeno 553, por ejemplo, aire que haya sido calentado por cualquier método apropiado (no mostrado) a una temperatura de 600 a 1100 °C, entra en el colector de entrada principal 519 y fluye a través de los colectores de entrada primarios 521, 523, 525, 527, y 529, y de los colectores de entrada secundarios 531, 533, 535, 537 y 539 hasta las entradas de los módulos de membrana 501, 503, 505, 507 y 509. El oxígeno del gas oxidante en las zonas interiores de los módulos de membrana permea las capas densas de membrana activa en las placas de los módulos 501 a 509 y el oxígeno permeado reacciona con los componentes reactivos en las zonas exteriores de los módulos de membrana. El gas oxidante empobrecido en oxígeno sale por 10 las salidas de las zonas interiores de los módulos de membrana a través de los colectores de salida primarios 543, 545, 547, 549 y 551 y del colector de salida principal 541, y el gas oxidante empobrecido en oxígeno se extrae como corriente de gas 555. La corriente de gas de salida 557, que contiene productos de reacción y componentes de suministro sin reaccionar, se extrae del sistema de reactor a través de la salida 559.

15 Aunque la vasija de reactor ejemplar anteriormente descrita presenta una única entrada para gas de suministro reactivo a los módulos de membrana, un único conducto de contención de flujo, una única salida de los módulos de membrana, sin posibles otras realizaciones donde pueden utilizarse múltiples entradas, múltiples conductos de flujo, y/o múltiples salidas. Por ejemplo, una vasija a presión puede tener dos o más conductos de contención de flujo, cada uno con una o más entradas y una o más salidas. A nivel genérico, cuando se describe una vasija de separación diciendo que tiene una entrada y una salida, esto significa que tiene una o más entradas y una o más salidas. A nivel genérico, cuando se describe una vasija de separación diciendo que tiene un conducto de contención de flujo, esto significa que tiene uno o más flujos de contención.

25 La sección 8-8 de la Fig. 6 ofrece otra vista de la vasija de separación de membrana ejemplar de la Fig. 5. En esta realización, una fila de tres módulos de membrana 503a, 503b, y 503c está instalada en paralelo en el conducto 511. El gas oxidante fluye a través del colector principal de entrada 519, el colector de entrada primario 523, y los colectores de entrada secundarios 533a, 533b, y 533c hasta las entradas de los módulos de membrana 503a, 503b, y 503c. El gas oxidante empobrecido en oxígeno sale por los módulos de membrana 503a, 503b, y 503c a través de los colectores de salida primarios 545a, 545b, y 545c (situados detrás de los colectores de entrada secundarios 30 533a, 533b, y 533c), el colector de salida secundario 561, y los colectores principales de salida 541a y 541b. Aunque en la realización de la Fig. 6 se muestran tres módulos de membrana paralelos, pueden utilizarse un módulo de membrana, dos módulos de membrana, o más de tres módulos de membrana paralelos, según sea deseable.

35 Pueden instalarse vasijas a presión adicionales en serie con la vasija a presión 413, de modo que el gas de salida de una vasija suministre a la otra vasija. Las vasijas a presión adicionales pueden colocarse en serie en paralelo, operando una pluralidad de vasijas a presión en paralelo y en serie. De la misma manera, pueden instalarse vasijas a presión adicionales en serie con la vasija a presión 513, de modo que el gas de salida de una vasija suministre a la otra vasija. Las vasijas a presión adicionales pueden colocarse en serie en paralelo, operando una pluralidad de vasijas a presión en paralelo y en serie. Pueden colocarse lechos protectores entre cualquier serie de vasijas a 40 presión, según sea deseable.

45 En las realizaciones anteriormente descritas, es deseable utilizar aislamiento térmico para mantener las paredes de la vasija a presión 413 y 513 a temperaturas más bajas que las temperaturas de los respectivos módulos de membrana 401 a 409 y 501 a 509. Esto puede lograrse a través de diversas alternativas de aislamiento mostradas en las Figs. 7 a 13, que ilustran configuraciones de aislamiento para la realización de las Figs. 4A y 4B utilizadas para la recuperación de oxígeno de un gas que contiene oxígeno. Pueden utilizarse configuraciones de aislamiento similares (no mostradas) para la realización del reactor de oxidación de las Figs. 5 y 6.

50 La primera de estas alternativas se muestra en la Fig. 7, donde un aislante 701 está dispuesto dentro de las paredes interiores de la vasija a presión 703, y puede estar en contacto con las mismas. En esta realización, no se utiliza un conducto de contención; en su lugar, una cavidad 705 está formada por el propio aislamiento y esta cavidad sirve para dirigir un flujo de gas sobre las zonas exteriores de los módulos de membrana. El aislamiento puede estar en contacto con los colectores primarios 423a, 423b, y 423c, el colector secundario 433, y el colector principal 445.

55 En la Fig. 8 se muestra una segunda configuración de aislamiento, donde un aislamiento 801 está dispuesto adyacente a la pared interior de la vasija a presión 413, y puede estar en contacto con la misma. En esta realización se utiliza el conducto de contención de flujo 411 y preferiblemente no está en contacto con el aislamiento 801. El aislamiento preferiblemente no está en contacto con los colectores primarios 423a, 423b, y 423c, el colector secundario 433, y el colector principal 445.

60 En la Fig. 9 se muestra una tercera configuración de aislamiento, donde un aislamiento 901 llena completamente la zona interior de la vasija a presión entre las paredes interiores de la vasija y las superficies exteriores del conducto de contención de flujo 411, los colectores primarios 423a, 423b, y 423c, el colector secundario 433, y el colector principal 445. El aislamiento puede estar en contacto con las paredes interiores de vasija y las superficies exteriores del conducto de contención de flujo 411, los colectores primarios 423a, 423b, y 423c, el colector secundario 433, y el 65 colector principal 445.

En la Fig. 10 se muestra otra configuración alternativa de aislamiento, donde un aislamiento 1001 forma una cavidad 1003 alrededor de los módulos de membrana y esta cavidad sirve para dirigir el flujo de gas sobre las zonas exteriores de los módulos. El aislamiento 1001 puede estar en contacto con los colectores primarios 423a, 423b, y 423c, y normalmente no está en contacto con las paredes interiores de la vasija a presión 413.

5 En la Fig. 11 se muestra otra configuración alternativa de aislamiento, donde un aislamiento 1101 rodea el conducto de contención de flujo 411, que a su vez rodea los módulos de membrana tal como se ha descrito anteriormente. El aislamiento 1101 puede estar en contacto con los colectores primarios 423a, 423b, y 423c, y normalmente no está en contacto con las paredes interiores de la vasija a presión 413 y la superficie exterior del conducto de contención de flujo 411.

10 En la Fig. 12 se muestra otra configuración de aislamiento, donde un aislamiento 1201 rodea el conducto de contención de flujo 411, que a su vez rodea los módulos de membrana tal como se ha descrito anteriormente. El aislamiento 1201 puede estar en contacto con los colectores primarios 423a, 423b, y 423c, normalmente está en contacto con la superficie exterior del conducto de contención de flujo 411, y normalmente no está en contacto con las paredes interiores de la vasija a presión 413.

15 En la Fig. 13 se muestra una configuración final de aislamiento, donde un aislamiento 1303 está espaciado dentro de las paredes interiores del conducto de contención de flujo 411, y normalmente en contacto con las mismas, donde el aislamiento forma una cavidad 1305 alrededor de los módulos de membrana y esta cavidad sirve para dirigir el flujo de gas sobre las zonas exteriores de los módulos. El aislamiento 1303 puede estar en contacto con los colectores primarios 423a, 423b, y 423c.

20 En cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas de las Figs. 7-13, normalmente se utiliza un sello entre el metal y la cerámica en los colectores primarios 423a, 423b, y 423c para efectuar una transición entre los colectores de metal y los módulos de cerámica. De la misma manera, en la realización de reactor de oxidación de la Fig. 6 y en las correspondientes realizaciones de aislamiento similares a las de las Figs. 7-13, normalmente se utiliza un sello entre el metal y la cerámica en los colectores primarios 533a, 533b, y 533c para efectuar una transición entre los colectores de metal y los módulos de cerámica. En las realizaciones de las Figs. 10-13 (y las realizaciones similares para el reactor de oxidación), estos sellos preferiblemente están situados dentro del aislamiento 1001, 1101, 1201, y 1303 (en contacto con los colectores primarios 423a, 423b, y 423c pero no con el colector 433) para obtener temperaturas operativas deseadas del sello.

25 En cualquiera de las realizaciones de las Figs. 7-13, un aislamiento adicional (no mostrado) puede estar colocado alrededor de la superficie externa de la vasija a presión, por ejemplo para proteger a los operarios de una superficie potencialmente caliente de la vasija. Este aislamiento adicional también puede servir para asegurar que el interior de la vasija esté por encima del punto de condensación de cualquier gas contenido dentro de la vasija. En cualquiera de las realizaciones de las Figs. 10-13, un aislamiento adicional (no mostrado) puede estar colocado adyacente a la superficie interna de la vasija a presión. En cualquiera de las realizaciones de las Figs. 4A, 4B, y 5-13, cualquiera de los colectores puede estar aislado interna y/o externamente (no mostrado). Este aislamiento servirá para mejorar la uniformidad de expansión térmica del conducto de contención de flujo 411 y de los colectores.

35 El aislamiento utilizado en las realizaciones de las Figs. 7-13 puede contener aluminio, aluminosilicato, silicio, silicato cálcico u otros materiales de aislamiento convencionales adecuados para su uso a elevadas temperaturas. El aislamiento puede comprender, por ejemplo, uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en aluminio fibroso, silicato de aluminio fibroso, aluminio poroso, y silicato de aluminio poroso. En las realizaciones de las Figs. 7, 10, y 13, donde el propio aislamiento forma una cavidad alrededor de los módulos de membrana, las paredes interiores de la cavidad pueden estar recubiertas o cubiertas con un material que evite que los componentes volátiles del aislamiento hagan contacto con los módulos de membrana. Por ejemplo, la cavidad puede estar forrada con una lámina fabricada con un metal, tal como Haynes 214, para evitar que las especies del vapor que contienen Si, que pueden generarse a partir de los materiales de aislamiento, y las especies del vapor que contienen Cr, que pueden generarse a partir de los materiales metálicos de las tuberías, hagan contacto con los módulos de membrana.

40 El aislamiento puede incluir uno o más materiales adicionales seleccionados del grupo que consiste en óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de cobre, carbonato cálcico, carbonato de estroncio, carbonato sódico, óxido de cinc, óxido de estroncio, y parovskitas que contengan alcalinotérreos, pudiendo aplicarse estos materiales a la superficie del aislamiento y/o pudiendo dispersarse a través del aislamiento. Estos materiales adicionales pueden utilizarse adicionalmente a los lechos protectores o lechos anteriormente descritos. Estos materiales reaccionan con, y eliminan, los contaminantes que puedan estar presentes en la corriente de entrada del gas reactivo; estos contaminantes pueden incluir, por ejemplo, especies gaseosas que contengan sulfuro, cromo, silicio, u oxígeno.

55 En la Fig. 14 se muestra una realización alternativa para colocar grupos de placas en una configuración de flujo en serie que no está de acuerdo con la presente invención. En esta realización, una pila alta de placas y separadores está formada tal como se ha descrito anteriormente, y la pila está instalada en la vasija a presión 1401. Una línea de entrada 1403 y una línea de salida 405 están conectadas a un conjunto de cubierta de colector 1407 que dirige el

65

flujo de gas de entrada 1408 para que fluya en direcciones alternadas a través de los grupos de placas y a través de la línea de salida 1406 como corriente de salida 1409. En esta realización, la pila está dividida por el conjunto de cubierta en una primera zona de placa 1411, una segunda zona de placa 1413, y una tercera zona de placa 1415. Así, el gas de entrada 1408 fluye en serie a través de las zonas de placa 1411, 1413, y 1415 y sale a través de la línea de salida 1405. Aunque en este caso se muestran tres zonas de placa con fines ilustrativos, puede utilizarse cualquier número de zonas de placa según sea necesario.

La realización de la Fig. 14 puede utilizarse como un dispositivo de recuperación de oxígeno o como un dispositivo de reactor de oxidación. Cuando se utiliza como dispositivo de recuperación de oxígeno, la pila está formada por placas y separadores tal como se ha descrito anteriormente con referencia a las Figs. 1 y 2B. En un proceso de recuperación de oxígeno, el gas de entrada 1408 es un gas que contiene oxígeno calentado a presión (por ejemplo, aire), la corriente de salida 1409 es un gas que contiene oxígeno, empobrecido en oxígeno, y la corriente 1417 que fluye a través de la línea de salida 1419 es una corriente de producto de oxígeno de alta pureza a una presión menor que el gas que contiene oxígeno a presión. Cuando se utiliza como sistema de reactor de oxidación, la pila está formada por placas y separadores tal como se ha descrito anteriormente con referencia a las Figs. 1 y 2A. En un proceso de oxidación, el gas de entrada 1408 es un gas reactivo calentado a presión y el gas de salida 1409 es una mezcla de productos de reacción de oxidación y de componentes de gas reactivo sin reaccionar. La corriente 1417 es una corriente de producto de gas que contiene oxígeno, empobrecido en oxígeno, normalmente a una presión menor que el gas reactivo a presión. Un gas oxidante que contiene oxígeno fresco (por ejemplo, aire) fluye hacia la pila a través de un colector de la pila interna, tal como se describe con referencia a la Fig. 2A; la entrada a este colector no se observa en la Fig. 14 dado que está situada detrás de la línea de salida 1419.

La realización de la Fig. 14 puede operarse con múltiples vasijas a presión en serie y/o en paralelo, según sea deseable. Pueden instalarse múltiples módulos en una única vasija a presión, si se desea.

Los módulos de membrana en serie pueden estar dispuestos en filas de módulos paralelos, tal como se ha descrito anteriormente con referencia a las Figs. 4A, 4B, 5 y 6. Esto se ilustra en la Fig. 15, que es una vista en planta seccionada (no a escala) del conducto de contención de flujo 511y de los módulos de membrana dentro del conducto. En esta realización ejemplar, cinco filas de tres módulos paralelos están dispuestas de modo que cada conjunto individual de módulos en serie esté situado sobre un eje de módulo común, es decir los módulos 501a, 503a, 505a, 507a, y 509a están situados sobre el mismo eje, los módulos 501b, 503b, 505b, 507b, y 509b están situados sobre el mismo eje, y los módulos 501c, 503c, 505c, 507c, y 509c están situados sobre el mismo eje. Así, en este ejemplo hay tres ejes, iguales al número de módulos de cada fila. Cada fila comprende una pluralidad de módulos en paralelo; por ejemplo, los módulos 501a, 503a, 505a, 507a, y 509a constituyen una fila de módulos en paralelo. Una pluralidad de módulos también puede estar dispuesta en serie; por ejemplo, los módulos 501c, 503c, 505c, 507c, y 509c constituyen módulos en serie; por ejemplo, la fila de módulos 501a, 501b, y 501c está en serie con la fila de módulos 503a, 503b, y 503c. La configuración de módulos de la Fig. 15 incluye de esta manera módulos en serie y módulos en paralelo.

A efectos prácticos, puede resultar deseable promover un mezclado sustancialmente radial del gas (es decir, el gas fluye en direcciones que se desvían del eje de una serie de módulos) entre las sucesivas filas de módulos, para minimizar el efecto perjudicial del gas que se desvía alrededor de los módulos de membrana. Así, la configuración de módulo de la Fig. 15 puede describirse mejor por ejemplo de módulos en paralelo y filas de módulos en paralelo que operan en serie. Al igual que en el diseño de muchos sistemas de distribución de flujo de gas, el grado de mezclado radial puede maximizarse mediante la selección apropiada de la separación axial y radial entre los elementos internos (es decir, los módulos de membrana) y/o el uso de placas de flujo para promover el mezclado de gas.

La corriente de gas de entrada 1501 en la entrada 1503 fluye en serie sobre cada fila de módulos radialmente orientados (es decir, paralelos). Con la apropiada selección de separación axial y radial entre módulos, una pequeña cantidad de gas puede circunvalar los módulos 501a, 501b, y 501c, pero en algún momento entrará en contacto con los módulos corriente abajo a medida que se mezcla o se difunde en una dirección radial. La corriente de gas de salida 1505 fluye a través de la salida 1507. El flujo de gas sobre cada fila sucesiva de módulos entra en contacto con la siguiente fila de módulos paralelos en la serie de módulos. Puede utilizarse cualquier número deseado de módulos radialmente en paralelo, y puede utilizarse cualquier número deseado de filas de módulos paralelos axialmente en serie.

En una realización alternativa de la invención relacionada con las Figs. 4A y 4B, o con las Figs. 5 y 6, las filas de módulos de membrana paralelos pueden estar orientadas en una disposición en serie, en zigzag o desplazadas, de modo que a una primera fila de tres módulos le siga en serie una segunda fila desplazada de tres módulos, a la que a su vez siga en serie una tercera fila desplazada de tres módulos, y así sucesivamente. Esto se ilustra en la Fig. 16, donde a una primera fila de tres módulos 502a, 502b, y 502c le sigue en serie una segunda fila de tres módulos 504a, 504b, y 504c desplazados en una dirección perpendicular al eje del conducto de contención de flujo 511. Una tercera fila de tres módulos 506a, 506b, y 506c está desplazada con respecto a la segunda fila pero los módulos son coaxiales con los módulos de la primera fila. Esta relación desplazada puede continuar de manera similar a través de la cuarta fila de módulos 508a, 508b, y 508c y en la quinta fila de módulos 510a, 510b, y 510c. Cada fila puede

comprender una pluralidad de módulos en paralelo; por ejemplo, los módulos 502a, 502b, y 502c pueden constituir una fila de módulos en paralelo. Una pluralidad de módulos también puede estar dispuesta en serie; por ejemplo, los módulos 502a, 502b, y 502c pueden constituir módulos en serie. La definición de módulos en serie también puede incluir filas de módulos; por ejemplo, la fila de módulos 502a, 502b, y 502c está en serie con la fila de módulos 504a, 504b, y 504c. La configuración de módulo de la Fig. 16 incluye así módulos en serie y módulos en paralelo.

Los módulos de la Fig. 16 están situados sobre seis ejes, es decir los módulos 502c, 506c, y 510c están situados sobre un eje, los módulos 504c y 508c están situados sobre otro eje, y así sucesivamente. Estos ejes pueden ser paralelos a la dirección de flujo general del gas sobre los módulos. En esta realización, el número de ejes es mayor que el número de módulos de cada fila de módulos.

En la realización de la Fig. 16, la corriente de gas de entrada 1601 entra a través de la entrada 1603 y fluye sobre los módulos 502a, 502b, y 502c de la primera fila. Una porción de este gas puede circunvalar el módulo 502a pero, en ausencia de un mezclado radial significativo, al menos entrará en contacto con el módulo desplazado 504a. El gas que fluye entre los módulos 502a, 502b, y 502c entrará en contacto al menos con la siguiente serie de módulos desplazados 504b y 504c. La porción del gas que fluye desde el módulo 502a en la primera fila entrará en contacto con al menos dos módulos (504a y 504b) en la segunda fila. De esta manera, tal disposición desplazada evita que el gas pase directo a través un hueco entre filas de módulos sobre un eje común. En su lugar, el gas que circunvale cualquier módulo de una fila de módulos, incidirá directamente sobre un módulo de la siguiente fila de módulos. En ausencia de un mezclado radial significativo, al menos una porción del gas desde uno o más de los módulos de una fila entrará en contacto con uno o más de los módulos de la siguiente fila, y esto define la disposición en serie de módulos de esta realización.

La definición de módulos dispuestos en serie de acuerdo con la presente invención incluye así ambas realizaciones anteriormente descritas con referencia a las Figs. 15 y 16. En estas realizaciones, los ejes de las filas de módulos y los ejes de los módulos en serie pueden ser generalmente ortogonales, y los ejes de los módulos en serie pueden ser generalmente paralelos a la dirección general del flujo de gas a través de la vasija. Son posibles reacciones alternativas donde los ejes de las filas de módulos no sean generalmente ortogonales a los ejes de los módulos en serie, y/o donde los ejes de los módulos en serie no sean generalmente paralelos a la dirección general del flujo de gas a través de la vasija. En estas realizaciones alternativas, las filas de módulos están situadas en ángulos agudos con respecto a la dirección general del flujo de gas a través de la vasija. Estas realizaciones alternativas están incluidas en la definición de módulos dispuestos en serie de acuerdo con la presente invención.

El sistema de reactor en serie anteriormente descrito puede utilizarse en servicios de oxidación para producir gas de síntesis a partir de un gas de suministro que contenga hidrocarburo, tal como gas natural. En esta aplicación, un catalizador de reformado puede estar dispuesto entre cualesquiera módulos en serie, cualesquiera módulos paralelos, cualesquiera módulos en serie y paralelos, y/o posterior a los módulos finales de una vasija. El catalizador de reformado promueve las reacciones endotérmicas del agua y/o el dióxido de carbono con hidrocarburos, en especial metano, para generar hidrógeno y monóxido de carbono. El catalizador puede utilizarse para complementar o equilibrar las reacciones de oxidación endotérmicas que se producen entre el oxígeno permeado y los agentes reactivos adyacentes a las superficies del material de membrana activo en los módulos. Mediante el uso apropiado del catalizador de reformado en localizaciones estratégicas entre los módulos en un sistema de reactor de múltiples módulos en serie, pueden controlarse los perfiles de temperatura a través del reactor y la composición del gas de producto para lograr una operación de reacción óptima.

Se ilustra una realización que no está de acuerdo con la presente invención mediante la colocación ejemplar de un catalizador apropiado entre los módulos de un sistema de reactor de oxidación de múltiples módulos en serie. Por ejemplo, con referencia a la Fig. 15, el catalizador 501d, 501e, y 501f puede colocarse en serie en el espacio entre módulos cualesquiera de la primera fila de módulos 501a, 501b, y 501c y la segunda fila de módulos 503a, 503b, y 503c. Alternativamente, el catalizador 501d, 501e, y 501f puede extenderse de manera continua entre las paredes interiores del conducto de contención de flujo 511. De la misma manera, el catalizador puede colocarse entre cualquiera o todas de la segunda y tercera filas de módulos, la tercera y cuarta filas de módulos, la cuarta y quinta fila de módulos, o después de la quinta fila (no mostrada). De manera similar, el catalizador puede colocarse en serie entre cualquiera de las filas desplazadas de módulos de la realización de la Fig. 16. Por ejemplo, con referencia a la Fig. 16, el catalizador 502d, 502e, y 502f puede colocarse en serie en el espacio entre la primera y la segunda filas de módulos. Alternativamente, el catalizador 502d, 502e, y 502f puede extenderse de manera continua entre las paredes interiores del conducto de contención de flujo 511. En general, el catalizador puede colocarse en serie entre, o corriente abajo de, cualquiera o todas de las filas en serie de los módulos de las Figs. 15 y 16.

Adicional o alternativamente, el catalizador puede colocarse entre los módulos de una fila de módulos paralelos para promover las reacciones de reformado en el gas que pasa entre los módulos. Por ejemplo, en la Fig. 15 un catalizador 505d y 505e puede colocarse entre los módulos 505a y 505b y entre los módulos 505b y 505c. Alternativamente, el catalizador 505d y 505e pueden extenderse de manera continua en la dirección axial entre la primera y la quinta filas de módulos. Por ejemplo, en la Fig. 16 el catalizador 505d y 505e puede estar colocado entre los módulos 506a y 506b y entre los módulos 506b y 506c. En general, el catalizador puede estar colocado en serie entre cualquiera o todos de los módulos paralelos de las Figs. 15 y 16.

En la aplicación más amplia de este concepto, por lo tanto, el catalizador puede estar colocado en el espacio entre dos módulos adyacentes cualesquiera en las realizaciones de las Figs. 15 y 16, o en cualquier otra realización con ambos tipos de colocación de módulos en serie y en paralelo. Adicionalmente, cuando se opera la vasija a presión 513 en serie con otra vasija a presión similar, el catalizador puede colocarse entre las vasijas de modo que el gas efluente desde una vasija a presión pase a través del catalizador antes de pasar hacia la segunda vasija a presión.

Puede variar el tipo y/o cantidad de catalizador dependiendo de la localización axial o radial entre los módulos en la vasija a presión. En una alternativa, por ejemplo, la actividad del catalizador puede variarse en la dirección axial para un control óptimo de las temperaturas de módulo a través del reactor. Por ejemplo, las secciones de catalizador cercanas a la entrada del reactor pueden comprender catalizador que se active a una temperatura más baja (es decir, una elevada carga de Ni) mientras que en las zonas de mayor temperatura del reactor, la composición óptima de catalizador puede implicar una menor actividad y una mayor estabilidad térmica (es decir, una baja carga de Ni). De esta manera, puede lograrse una actividad de catalizador óptima en cada localización axial en el reactor, al tiempo que se mantiene una estabilidad térmica del catalizador. Son posibles otras disposiciones de catalizador.

El catalizador para uso en esta realización puede incluir uno o más metales, o compuestos que contengan metales, seleccionados del grupo consistente en níquel, cobalto, platino, oro, paladio, rodio, rutenio, y hierro. El catalizador puede estar soportado sobre aluminio u otros soportes de óxido y puede incluir añadidos tales como lantano o potasio. El catalizador puede estar soportado entre módulos por cualquier medio conocido incluyendo, por ejemplo, el uso de monolitos o el uso de catalizadores en gránulo en portadores de catalizadores que quepan en los espacios entre los módulos.

Los componentes estructurales de los sistemas de reactor anteriormente descritos, como en la mayor parte de los reactores químicos, están fabricados con aleaciones de metal que pueden contener cromo, silicio, tungsteno, y otros elementos, y a elevadas temperaturas operativas pueden formarse óxidos de estos elementos en las superficies de las aleaciones. Los componentes estructurales también pueden incluir refractarios de óxido que pueden contener compuestos tales como silicio (dióxido de silicio) u otros materiales óxidos resistentes a la temperatura. Cuando estos óxidos se ven expuestos a corrientes de gas que contienen vapor, tal como por ejemplo gas de síntesis caliente o aire precalentado por fuego directo, pueden formarse compuestos contaminantes volátiles en las superficies de la aleación o los refractarios y sublimarse en la corriente de gas caliente. Incluso en la presencia de gas seco que contenga oxígeno, pueden formarse compuestos contaminantes volátiles que contengan cromo.

Un contaminante está definido como cualquier compuesto o elemento que reaccione con componentes de la estructura de un aparato de procesamiento y resulte en un rendimiento reducido del aparato de procesamiento. Por ejemplo, los contaminantes pueden reaccionar con el material mixto cerámico de óxido de metal utilizado para membranas permeables al oxígeno, y reducir la permeabilidad al oxígeno de las membranas. Un contaminante volátil es un compuesto o elemento que existe como un gas a elevadas temperaturas en el intervalo de 600 °C a 1100 °C. Un material sólido reactivo es cualquier material que reaccione con un contaminante volátil para formar un producto de reacción no volátil.

Contaminantes volátiles normales pueden incluir, por ejemplo, cualquiera de entre el oxi-hidróxido gaseoso $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, el oxi-hidróxido gaseoso $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, el oxi-hidróxido gaseoso $\text{Si}(\text{OH})_4$. De manera similar, cuando se ven expuestos a gases de oxidación tales como el aire, ciertos óxidos de metal pueden formarse en las superficies de la aleación y sublimarse en la corriente de gas caliente. Uno de estos óxidos de metal volátiles que puede estar presente es CrO_3 . Dependiendo de las aleaciones o refractarios específicos utilizados en las tuberías y en las vasijas, otros hidróxidos volátiles, oxi-hidróxidos metálicos volátiles, u óxidos de metal volátiles pueden estar presentes como compuestos contaminantes en los gases de proceso en los reactores de membrana de transporte de iones. En estas corrientes de gas pueden estar presentes compuestos volátiles que contengan sulfuro, tales como SO_2 y H_2S , y estos compuestos también pueden reducir el rendimiento y la vida útil de las membranas de transporte de iones. Otras especies que pueden estar presentes en las corrientes de gas incluyen cualquiera de entre Cl_2 , Br_2 , I_2 , y compuestos que contengan cualquiera de entre Cl, Br, e I. Estos compuestos o elementos también pueden reducir el rendimiento y la vida útil de las membranas de transporte de iones.

Las presiones parciales de estos contaminantes pueden ser relativamente bajas en ciertas condiciones operativas de membrana. En otras condiciones operativas, sin embargo, las presiones parciales pueden ser suficientemente elevadas para que los contaminantes reaccionen con los materiales de membrana de transporte, reduciendo de esta manera el rendimiento y vida útil de la membrana.

Se ha observado que las membranas de transporte de iones utilizadas para la producción de gas de síntesis, cuando son expuestas a corrientes de gas que contienen altas presiones parciales de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, CrO_3 , $\text{Si}(\text{OH})_4$ y $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ a temperaturas comprendidas entre 700 y 950 °C, experimentan un rápido declive del flujo de oxígeno y un bajo rendimiento del flujo de oxígeno. Los análisis post test de estas membranas revelaron que las superficies lado aire de las membranas estaban recubiertas de óxido conteniendo Cr, mientras que las superficies lado gas de síntesis estaban recubiertas de óxido conteniendo Si o W. Los poros de la superficie de la capa porosa en el lado gas de síntesis de la membrana estaban casi completamente taponados con productos de reacción contaminantes. También se observó que cuando las membranas utilizadas en la producción de oxígeno eran expuestas a corrientes

de gas conteniendo especies de vapor conteniendo Cr, se formaban óxidos conteniendo Cr sobre las superficies lado alimentación de esas membranas.

5 Para evitar la formación de estos depósitos perjudiciales sobre las superficies de las membranas, pueden instalarse lechos protectores para eliminar los contaminantes volátiles de los gases de proceso antes de que los gases entren en contacto con las superficies de las membranas. Los lechos protectores pueden estar estratégicamente situados en las corrientes de gas antes, o dentro, de la vasija de reactor de las membranas de transporte de iones, donde la temperatura de los lechos protectores puede estar entre 600 °C y 1100 °C; normalmente, la temperatura de los lechos protectores puede estar entre 700 °C y 950 °C. Los lechos protectores deberán estar situados cerca del
10 módulo de membrana para minimizar la recontaminación de la corriente de gas purificado por causa del metal de la tubería entre el lecho protector y la membrana. Un lecho protector se define como cualquier vasija o recinto que contenga material sólido reactivo y esté diseñado para permitir que el flujo de gas entre en contacto con el material sólido reactivo. Una corriente de gas purificado se define como una corriente de proceso donde se ha reducido la concentración de contaminantes poniendo en contacto una corriente de proceso que contenga contaminantes con
15 un material sólido reactivo en un lecho protector.

En una realización no de acuerdo con la invención, el sistema de reactor de la Fig. 4A utilizado para la producción de un producto de oxígeno de alta pureza puede ser modificado, tal como se muestra en la Fig. 17, instalando un lecho protector 1701 en la entrada 415 para tratar la corriente de gas de entrada 417 antes de que entre en contacto con los módulos de membrana 401, 403, 405, 407 y 409. Alternativamente, puede instalarse un lecho protector 1703 dentro de la vasija a presión 413 antes de la entrada del conducto de contención de flujo 411, según se muestra. El producto de oxígeno de alta pureza puede contener al menos 99,9 % de oxígeno en volumen.

En otra realización no de acuerdo con la invención, el sistema de reactor de la Fig. 5 utilizado como reactor de oxidación puede ser modificado, tal como se muestra en la Fig. 18, instalando un lecho protector 1801 en la entrada 515 para tratar la corriente de gas de entrada 517 antes de que entre en contacto con los módulos de membrana 501, 503, 505, 507 y 509. Alternativamente, puede instalarse un lecho protector 1803 dentro de la vasija a presión 513 antes de la entrada del conducto de contención de flujo 511, según se muestra. Alternativa o adicionalmente, puede instalarse un lecho protector 1805 en el colector principal de entrada 519 dentro de la vasija a presión 513, según se muestra. Pueden instalarse lechos protectores dentro de cualquiera de los módulos de membrana 501, 503, 505, 507 y 509, según se describe más adelante.

Se ilustra otra realización de la presente invención por la colocación ejemplar de unos lechos protectores adecuados entre los módulos de un sistema de reactor de oxidación con múltiples módulos en serie para eliminar los contaminantes volátiles. Por ejemplo, el reactor de la Fig. 15 puede ser modificado, según se muestra en la Fig. 19, colocando en serie unos lechos protectores 1901, 1903 y 1905 en el espacio entre cualesquiera de los módulos de la primera fila de módulos 501a, 501b y 501c y de la segunda fila de módulos 503a, 503b y 503c. Alternativamente, los lechos protectores 1901, 1903 y 1905 pueden extenderse continuamente entre las paredes internas del conducto de contención de flujo 511. Del mismo modo, pueden colocarse lechos protectores (no mostrados) entre cualesquiera de la segunda y tercera filas de módulos, la tercera y cuarta filas de módulos, la cuarta y quinta filas de módulos, o entre todas ellas, o a continuación de la quinta fila. Similarmente, pueden colocarse en serie lechos protectores entre cualesquiera filas de módulos decalados, o entre todas ellas, modificando la realización de la Fig. 16 según se muestra en la Fig. 20. Por ejemplo, pueden colocarse en serie unos lechos protectores 2001, 2003 y 2005 en el espacio entre cualquiera de los módulos 502a, 502b y 502c de la primera fila y cualquiera de los módulos 504a, 504b y 504c de la segunda fila. Alternativamente, los lechos protectores 2001, 2003 y 2005 pueden extenderse continuamente entre las paredes internas del conducto de contención de flujo 511. En general, los lechos protectores pueden colocarse en serie entre, o aguas abajo de, cualquiera o todas las filas de módulos en serie de las Figs. 19 y 20.

50 Adicional o alternativamente, pueden colocarse lechos protectores entre los módulos de una fila de módulos paralelos para eliminar los contaminantes del gas que pasa entre los módulos. Por ejemplo, en la Fig. 19 pueden colocarse unos lechos protectores 1907 y 1909 entre los módulos 505a y 505b y entre los módulos 505b y 505c, respectivamente. Alternativamente, los lechos protectores 1907 y 1909 pueden extenderse continuamente en la dirección axial desde la primera hasta la quinta filas de módulos. En la Fig. unos lechos protectores 2007 y 2009 pueden estar colocados entre los módulos 506a y 506b y entre los módulos 506b y 506c. En general, pueden colocarse los lechos protectores en paralelo entre cualesquiera, o todos, los módulos paralelos de las Figs. 19 y 20.

En la más amplia aplicación de este concepto, por lo tanto, pueden colocarse los lechos protectores en el espacio entre cualesquiera dos módulos adyacentes de las realizaciones de las Figs. 19 y 20, o en cualesquiera otras realizaciones con módulos colocados tanto en serie como en paralelo. Además, cuando la vasija a presión 513 funciona en serie con otra vasija a presión similar, pueden colocarse lechos protectores entre las vasijas de manera que el gas efuente de una de las vasijas a presión pase a través del lecho protector antes de penetrar en la segunda vasija a presión.

65 Pueden usarse lechos protectores en la realización de la Fig. 14, donde se instala un lecho protector (no mostrado) en la línea de entrada 1403, ya sea fuera o dentro de la vasija 1401. Alternativa o adicionalmente, pueden instalarse

lechos protectores (no mostrados) en cualquiera de entre el lado de descarga de placa de la primera zona de placa 1411, los lados de entrada o de descarga de placa de la segunda zona de placa 1413, y el lado de entrada de placa de la tercera zona de placa 1415.

5 En las realizaciones de lechos protectores anteriormente descritas, el material reactivo puede estar contenido en recipientes porosos en forma de paralelepípedo o en forma de disco, donde los recipientes porosos están diseñados para ajustar entre los módulos según se muestra. Ventajosamente, los lechos protectores pueden tener secciones axiales de forma y tamaño similares a las secciones axiales de los módulos de membrana; alternativamente, los lechos protectores pueden extenderse continuamente entre las paredes internas del conducto de contención de flujo
10 511.

Son posibles otras realizaciones donde se modifiquen los sistemas de reactor de las Figs. 19 y 20 añadiendo lechos protectores de tal modo que los lechos tanto catalizadores como protectores estén dispuestos entre los módulos de membrana en cualquier configuración deseada. Por ejemplo, los lechos catalizadores y protectores pueden alternarse en la dirección axial entre filas sucesivas de módulos de membrana en serie. Alternativamente, pueden colocarse lechos tanto catalizadores como protectores entre los módulos de membrana en serie.

Cada lecho protector de las realizaciones anteriormente descritas contiene un material reactivo que reacciona con los contaminantes volátiles. El material o materiales reactivos pueden colocarse en el lecho poroso con cualquier forma seleccionada entre pastillas, bolas, varillas, piezas extruidas, espumas porosas, tubos y nidos de abeja o monolitos sólidos. El lecho protector puede ser una vasija normal a presión que tenga una entrada y una salida y donde el material reactivo esté soportado dentro del reactor por rejillas u otros soportes porosos conocidos en la técnica. Alternativamente, para sujetar el material reactivo puede usarse un recipiente poroso en forma de disco o en forma de paralelepípedo, cuyo recipiente poroso puede estar diseñado para ajustar dentro de un tramo de tubería o en el interior de una vasija de reactor según se describe más adelante.

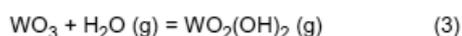
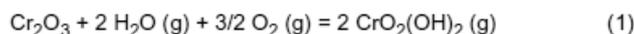
El lecho protector contiene uno o más materiales reactivos seleccionados dentro del grupo consistente en óxido magnésico, óxido cálcico, óxido de cobre, carbonato cálcico, carbonato sódico, carbonato de estroncio, óxido de cinc, óxido de estroncio y perovskitas con contenido alcalinotérreo. Las perovskitas con contenido alcalinotérreo tienen la fórmula general $AxAx'B'yO_{3-d}$ en donde A comprende uno o más de lantano, itrio y uno de los elementos lantánidos; A' comprende uno o más de Ca, Sr y Ba; B y B' comprenden uno o más de los metales de transición de la primera fila Mg, Ga y Al; $0,9 > x + x' < 1,1$; $0,9 > y + y' < 1,1$; $x' > 0$; y d es un número que haga neutra la carga del compuesto.

35 En una realización puede usarse MgO en los lechos protectores para eliminar estos compuestos contaminantes volátiles de los gases antes de que entren en contacto con las membranas de los módulos de membrana. El MgO es un material reactivo eficaz para este servicio, y es seguro, fácilmente manejable y económico. Las presiones parciales del contaminante volátil en fase gas pueden reducirse hasta en varios órdenes de magnitud, lo cual reduce significativamente o elimina la contaminación o el daño de las membranas.

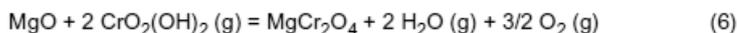
40 El MgO puede colocarse en el lecho protector con cualquier forma seleccionada entre pastillas, bolas, varillas, piezas extruidas, espumas porosas, tubos y nidos de abeja o monolitos sólidos. El MgO reaccionará con los contaminantes en fase gas que contienen cromo, silicio y/o tungsteno para formar $MgCr_2O_4$ (cromito de magnesio), Mg_2SiO_4 (silicato de magnesio) y $MgWO_4$ (tungstato de magnesio), respectivamente. Estos productos de reacción son muy estables, fáciles de manejar y ambientalmente benignos; la eliminación del material de lecho gastado será por consiguiente sencilla y económica.

Las reacciones ejemplares que tienen lugar en la interfaz entre la fase gas y los óxidos sólidos para formar los contaminantes volátiles descritos anteriormente son las siguientes:

50



Las reacciones que tienen lugar en un lecho protector lleno de MgO son las siguientes:



Los cálculos del equilibrio termodinámico para estas reacciones predicen que las presiones parciales de las fases contaminantes en las corrientes de gas pueden reducirse en un orden de magnitud, o más, por reacción con el MgO, lo cual reduce o elimina la contaminación de los materiales de la membrana. Esto se ilustra comparando las presiones parciales calculadas de los compuestos contaminantes en equilibrio con las aleaciones metálicas de las tuberías y en equilibrio con el material del lecho protector según las anteriores ecuaciones, 2, 3, 4, 5, 7 y 8. La Fig. 21 muestra las concentraciones de equilibrio de CrO₃ sobre una aleación que contiene Cr y sobre el material MgO del lecho protector entre 850 °C y 900 °C a una presión parcial de oxígeno de 0,25 bara, e indica una reducción de un orden de magnitud en la presión parcial fase gas del CrO₃ por el lecho protector. El cálculo de la presión de vapor sobre la aleación asume que la superficie de la aleación es Cr₂O₃ puro. La Fig. 22 muestra las concentraciones en equilibrio de Si(OH)₄ sobre una aleación que contiene Si y sobre el material MgO del lecho protector entre 850°C y 900 °C a una presión parcial de agua de 8,0 bara, e indica una reducción de casi tres órdenes de magnitud en la presión parcial fase gas del Si(OH)₄ por el lecho protector. El cálculo de la presión de vapor sobre la aleación asume que la superficie de la aleación es SiO₂ puro. La Fig. 23 muestra las concentraciones en equilibrio de WO₂(OH)₂ sobre una aleación que contiene W y sobre el material MgO del lecho protector entre 850°C y 900°C a una presión parcial de agua de 8,0 bara, e indica una reducción de más de dos órdenes de magnitud en la presión parcial fase gas del WO₂(OH)₂ por el lecho protector. El cálculo de la presión de vapor sobre la aleación asume que la superficie de la aleación es WO₃ puro.

El MgO puede estar en los lechos protectores en forma de pastillas, bolas o varillas porosas para proporcionar una gran área superficial para las reacciones y mejorar el flujo turbulento a través de los lechos protectores para minimizar cualquier resistencia a la transferencia de masa en fase gaseosa. Por ejemplo, pueden llenarse los lechos protectores con varillas de MgO con una pureza de 99,8 % en peso, un diámetro medio de 0,2 cm, una longitud media de 0,4 cm y una porosidad abierta del 30 %. Pueden utilizarse a voluntad otras formas, tamaños y porosidades de partículas. Alternativamente puede usarse un nido de abeja de MgO poroso para proporcionar una menor caída de presión. Otras configuraciones para el lecho protector incluyen espumas porosas, empaquetamiento estructurado y empaquetamiento aleatorio. El magnesio es un catión relativamente pequeño y un rápido difusor, y proporcionará la menor resistencia posible a la transferencia en fase sólida si la superficie del MgO queda cubierta por el producto de reacción. El tamaño del lecho protector estará determinado por los procesos limitadores de velocidad para el transporte y la reacción de las especies volátiles con el MgO. Estos procesos incluyen la difusión en fase gas de las especies volátiles con respecto a la superficie del MgO, la reacción del MgO con las especies volátiles y la difusión del Mg o las especies volátiles a través de cualquier producto de reacción que pueda formarse sobre el MgO.

Los lechos protectores de las realizaciones de la invención se han descrito anteriormente para la eliminación de contaminantes volátiles ejemplares formados por la reacción del agua con los óxidos de cromo, silicio y/o tungsteno. Estos lechos protectores pueden aplicarse también para eliminar los contaminantes volátiles similares formados a partir de óxidos de cualesquiera otros elementos de aleación o a partir de óxidos refractarios cuando las superficies calientes son expuestas a corrientes de gas que contienen vapor, tal como gas de síntesis caliente, o de aire precalentado por fuego directo. Por ejemplo, estos otros elementos de aleación pueden incluir molibdeno y/o vanadio; los óxidos refractarios pueden incluir óxidos de molibdeno y/o óxidos de vanadio.

Además de la eliminación de contaminantes volátiles descrita anteriormente, los lechos protectores de las realizaciones de la invención también pueden eliminar otros contaminantes volátiles que puedan estar presentes en los gases de proceso. Estos pueden incluir, por ejemplo, cualquiera de entre Cl₂, Br₁, I₂ y compuestos que contengan cualquiera de entre Cl, Br y I. También pueden aplicarse las realizaciones de la invención a la eliminación de contaminantes volátiles que contengan azufre, tales como dióxido de azufre y/o sulfuro de hidrógeno. Los lechos protectores de las realizaciones de la invención pueden aplicarse también a la eliminación de oxi-hidróxidos de molibdeno.

Los lechos protectores de las realizaciones de la invención pueden aplicarse por lo tanto a la eliminación de uno o más compuestos contaminantes volátiles en una corriente de gas a temperaturas elevadas, por ejemplo comprendidas entre 600 y 1100 °C, poniendo en contacto la corriente de gas con uno o más materiales sólidos reactivos. La corriente de gas puede contener uno o más compuestos seleccionados dentro del grupo compuesto por agua, oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y metano. El uno o más materiales reactivos se seleccionan dentro del grupo compuesto por óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de cobre, carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de estroncio, óxido de cinc, óxido de estroncio y perovskitas alcalinotérreas.

Los siguientes Ejemplos ilustran realizaciones de la presente invención, pero no limitan la invención a ninguno de los detalles específicos en ellas descritos.

Ejemplo 1

5 Se efectuaron ensayos a escala de laboratorio para confirmar que el MgO puede eliminar con éxito especies de vapor conteniendo cromo del aire fluyendo a 900 °C. Se llenó un reactor tubular vertical de 2,5 cm de diámetro con varillas de MgO colocadas directamente encima de un lecho de virutas de Incoloy 800H, una aleación que, en condiciones oxidantes calientes, forma en su superficie especies de vapor que contiene cromo. Los lechos de virutas de Incoloy 800H y de varillas de MgO tenían longitudes de 6,4 cm y 10,2 cm, respectivamente. Las varillas de MgO contenían 99,8 % en peso de MgO y se obtuvieron de Ozark Technical Ceramics. Las varillas tenían un diámetro medio de 0,2 cm, una longitud media de 0,4 cm y una porosidad abierta del 30 %. Una membrana de transporte de iones en forma de un disco plano con un diámetro de 1,91 cm estaba apoyada por su superficie inferior sobre una corona de siete puntas y colocada sobre la salida superior del reactor tubular, dejando que el aire fluyera radialmente hacia fuera entre la parte inferior de la membrana y la estructura soporte. La composición de la membrana de disco plano era $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-z}$ en donde $0,95 > x > 0,5$ y z es un número que haga neutra la carga del compuesto.

20 Durante los ensayos a escala de laboratorio, un aire caliente fluyó hacia arriba en serie a través de las virutas de aleación, a través del lecho protector y por encima de la superficie inferior del disco de membrana de transporte de iones. Se usó un caudal de aire de $5,1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{3\cdot\text{s}^{-1}}$ (3,0 normal litros por minuto (nlpm)), y la presión fue de 1013 hPa (1 Atm) absoluta. Se calentó el reactor a 2 °C/min hasta 900°C con circulación de aire y luego se mantuvo a 900 °C durante 750 horas. Tras 750 horas de funcionamiento, se enfrió el reactor a 2 °C/min hasta la temperatura ambiente. Después se retiró la membrana para su análisis, y se retiró el lecho de MgO a capas de 0,5 cm de profundidad para su análisis.

25 Se ensamblaron virutas de aleación frescas, un lecho de MgO fresco y una membrana fresca en la misma configuración anteriormente descrita, y se usaron los mismos procedimientos y condiciones experimentales para un ciclo experimental de 1500 horas.

30 Los lechos protectores de MgO expuestos en los dos ciclos fueron analizados mediante ICP (plasma acoplado inductivamente) para determinar su contenido en cromo. Los análisis post-test mostraron que los lechos protectores eliminaron las especies de vapor conteniendo cromo del aire circulante durante las exposiciones de 750 h y 1500 h. Los datos se presentan en la Fig. 24, que es una gráfica de la concentración en partes por millón en peso (ppmw) en diversos puntos del lecho protector entre la entrada y la salida. La concentración de cromo en los lechos comparada con las predicciones termodinámicas reveló que los lechos de MgO capturaron esencialmente todas las especies de vapor conteniendo cromo de la corriente de gas circulante. La forma de los perfiles de concentración de cromo en la Fig. 24 sugiere que las resistencias a la transferencia cinética y másica en el lecho protector fueron pequeñas. Además, el análisis con microscopía por barrido electrónico de las membranas expuestas mostró que las membranas estaban impolutas e incontaminadas por cromo después de una exposición tanto de 750 h como de 1500 h.

Ejemplo 2

45 Para comparar con los ensayos del Ejemplo 1, se efectuaron experimentos básicos en la misma instalación de reactor a escala de laboratorio del Ejemplo 1 pero sin un lecho protector de MgO entre las virutas de aleación y la membrana de transporte de iones. Se cargaron en el reactor virutas de aleación frescas y una membrana fresca. Se calentó el reactor a 2 °C/min hasta 900 °C con circulación de aire a $5,1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{3\cdot\text{s}^{-1}}$ (3,0 nlpm) y una presión de 1013 hPa (1 Atm) absoluta. El reactor conteniendo las virutas y la membrana estuvo funcionando con este caudal de aire y a 900 °C durante 100 horas, y después fue enfriado a 2 °C/min hasta la temperatura ambiente. La membrana fue retirada y analizada, y el análisis mostró una significativa contaminación de cromo sobre la superficie de la membrana. En comparación, no se observó contaminación alguna de cromo sobre la membrana ensayada en el Ejemplo 1 tras 750 y 1500 h de exposición a 900 °C usando un lecho protector entre la fuente de cromo y la membrana. Estos resultados confirman que el MgO puede eliminar eficazmente las especies volátiles conteniendo cromo de una corriente de gas caliente.

Ejemplo 3

60 Se instalaron dos lechos protectores de MgO, cada uno con un diámetro de 4,1 cm y una longitud de 20 cm, en serie y aguas arriba de una membrana, en la alimentación de aire. La membrana era una membrana de placa de doble lado según se describe en la Publicación de Patente Estadounidense 20040186018 y tenía 8,9 cm de ancho y 13 cm de largo. La composición de la membrana de disco plano era $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-d}$ en donde $0,95 > x > 0,5$ y d es un número que haga neutra la carga del compuesto. Se distribuyó el aire para fluir hasta la membrana a través de unos canales internos. Se cargaron los lechos protectores con varillas de MgO frescas idénticas a las utilizadas en los Ejemplos 1 y 2. Se instalaron 2,4 m de tubo calentado de incoloy 800H, con un diámetro de 0,64 cm, aguas arriba de los lechos protectores para precalentar el aire. El tubo, los lechos protectores y la membrana funcionaban en serie y fueron

- 5 calentados a 0,5 °C/min hasta 900 °C con un caudal de aire de 906 normal litros por hora a 1,0 bar. El tubo, los lechos protectores y la membrana fueron mantenidos a temperaturas de entre 800 °C y 900 °C durante 1400 horas aproximadamente. Después se enfrió el reactor hasta la temperatura ambiente y se examinaron las superficies lado aire de las membranas utilizando microscopía por barrido electrónico. No se halló deposición alguna de cromo sobre las superficies de la membrana.

Ejemplo 4

- 10 Se usó la instalación experimental del Ejemplo 3 para el Ejemplo 4, excepto que no se utilizó ningún lecho protector. El tubo y la membrana operaron como en el Ejemplo 3 a temperaturas de entre 800 °C y 900 °C durante 1400 horas aproximadamente. Después se enfrió el reactor hasta la temperatura ambiente y se examinaron las superficies lado aire de las membranas utilizando microscopía por barrido electrónico. Se halló una cantidad significativa de deposición de cromo sobre las superficies de la membrana.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de oxígeno que comprende

- 5 (a) calentar un gas que contiene oxígeno para formar un gas que contiene oxígeno caliente;
 (b) poner en contacto el gas que contiene oxígeno caliente, que comprende uno o más compuestos
 contaminantes seleccionados dentro del grupo compuesto por $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, CrO_3 , y oxi-
 hidróxidos de molibdeno, con un material sólido reactivo en un lecho protector (1701, 1703; 1801, 1803), y
 10 extraer del mismo un gas que contiene oxígeno caliente purificado donde se ha reducido la concentración de
 los compuestos contaminantes; y
 (c) poner en contacto el gas que contiene oxígeno caliente purificado con una primera superficie de una
 membrana que comprende material cerámico mezclado con óxido metálico, permear oxígeno a través de la
 membrana hasta una segunda superficie de la membrana, y extraer de la misma un producto de oxígeno de
 15 alta pureza;

donde el gas que contiene oxígeno caliente se obtiene por combustión directa de un combustible gaseoso con aire y
 comprende oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y agua, y
 donde el material sólido reactivo se selecciona dentro del grupo compuesto por óxido de magnesio, óxido de calcio,
 óxido de cobre, carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de estroncio, óxido de cinc, óxido de estroncio y
 20 perovskitas alcalinotérreas.

2. El método de la reivindicación 1 donde el material sólido reactivo comprende óxido de magnesio.

3. Un sistema de membrana de transporte de iones que comprende

- 25 (a) una vasija a presión (413) que tiene un interior, un exterior, una entrada y una salida;
 (b) una pluralidad de módulos planos de membrana de transporte de iones (401, 403, 405, 407, 409, 501a,
 501b, 501c, 503a, 503b, 503c, 505a, 505b, 505c) situados en el interior de la vasija a presión (413) y
 dispuestos en serie, comprendiendo cada módulo de membrana (401, 403, 405, 407, 409, 501a, 501b, 501c,
 30 503a, 503b, 503c, 505a, 505b, 505c) un material cerámico mezclado con óxido metálico y teniendo una región
 interior y una región exterior, donde cualquier entrada y cualquier salida de la vasija a presión está en
 comunicación fluida con las regiones exteriores de los módulos de membrana (401, 403, 405, 407, 409, 501a,
 501b, 501c, 503a, 503b, 503c, 505a, 505b, 505c);
 (c) uno o más colectores de gas (423, 425, 427, 429, 431, 433, 435, 437, 439, 441, 445) en comunicación fluida
 35 con las regiones interiores de los módulos de membrana (401, 403, 405, 407, 409, 501a, 501b, 501c, 503a,
 503b, 503c, 505a, 505b, 505c) y con el exterior de la vasija a presión (413); y
 (d) uno o más lechos protectores (1901, 1903, 1905, 1907, 1909), donde cada lecho protector está dispuesto
 entre cualesquiera dos módulos planos de membrana de transporte de iones (401, 403, 405, 407, 409, 501a,
 501b, 501c, 503a, 503b, 503c, 505a, 505b, 505c) adyacentes en el interior de la vasija a presión (413); y
 40

donde los lechos protectores comprenden un material sólido reactivo que comprende uno o más compuestos
 seleccionados dentro del grupo compuesto por óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de cobre, carbonato de
 calcio, carbonato de sodio, carbonato de estroncio, óxido de cinc, óxido de estroncio y perovskitas alcalinotérreas.

45 4. El sistema de la reivindicación 3 que comprende adicionalmente un conducto de contención de flujo (511)
 dispuesto en el interior de la vasija a presión (413), donde el conducto de contención de flujo (511)

- (a) rodea la pluralidad de módulos planos de membrana de transporte de iones (401, 403, 405, 407, 409, 501a,
 501b, 501c, 503a, 503b, 503c, 505a, 505b, 505c) y el uno o más lechos protectores (1901, 1903, 1905, 1907,
 50 1909) y
 (b) está en comunicación fluida con cualquier entrada y cualquier salida de la vasija a presión (413).

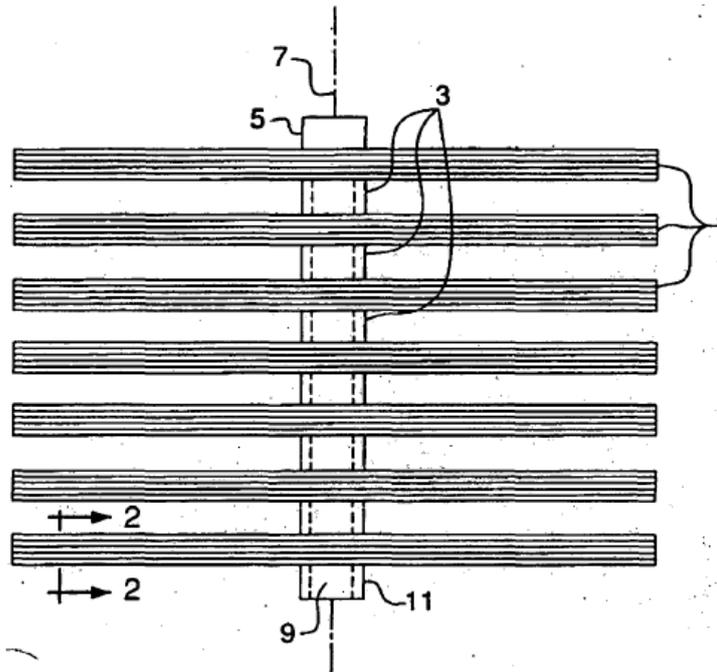


FIG. 1

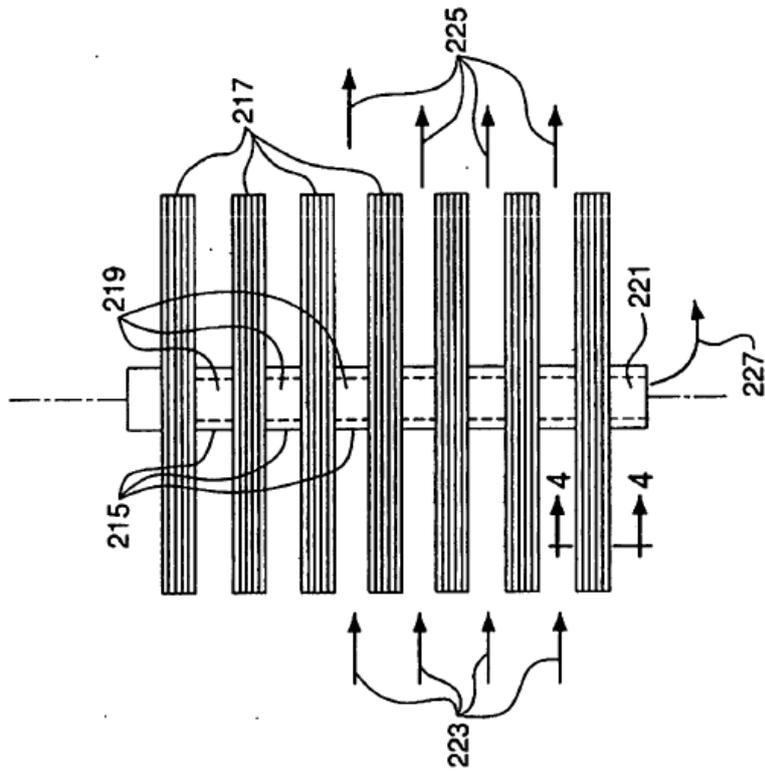


FIG. 2A

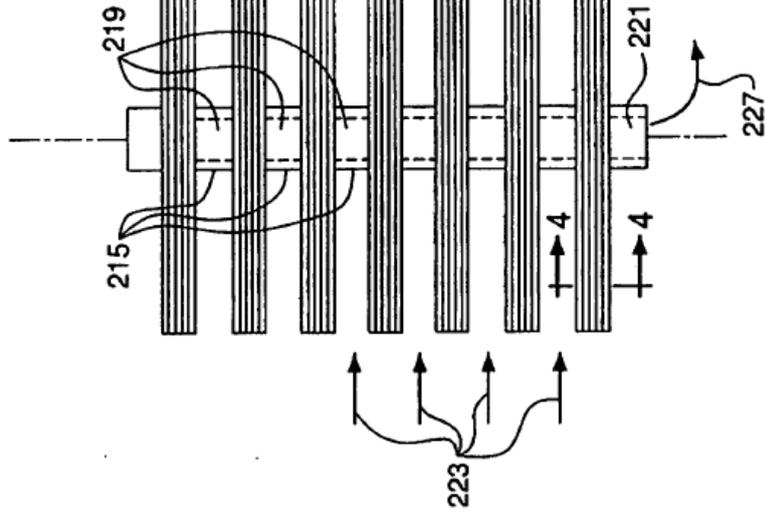


FIG. 2B

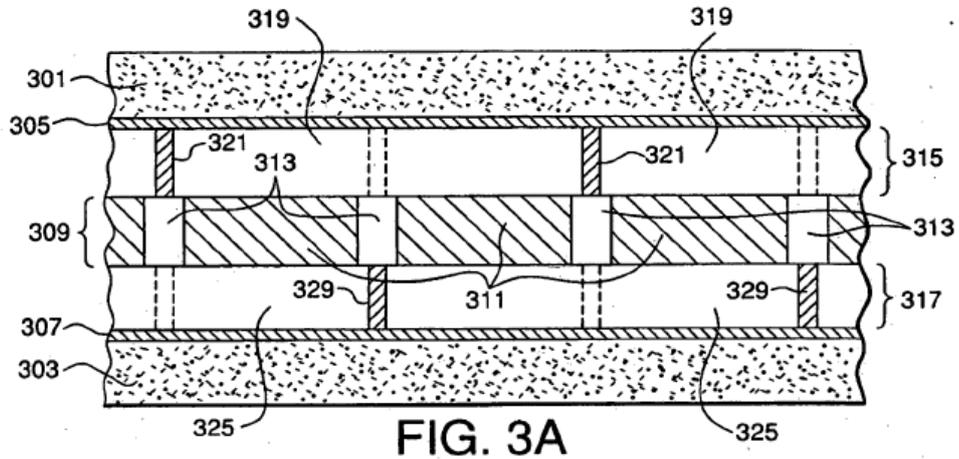


FIG. 3A

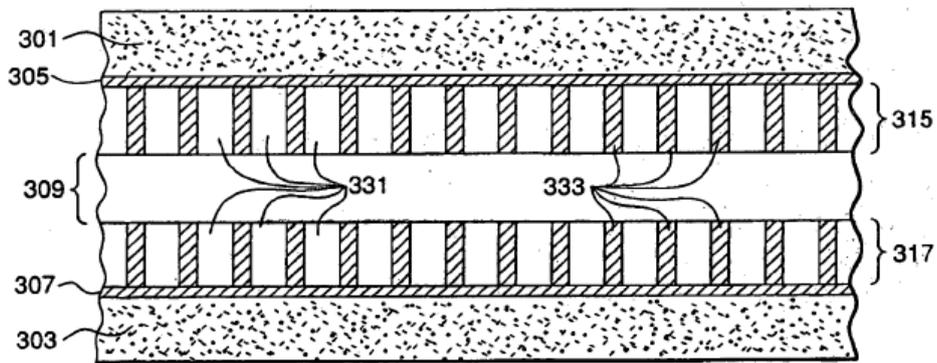


FIG. 3B

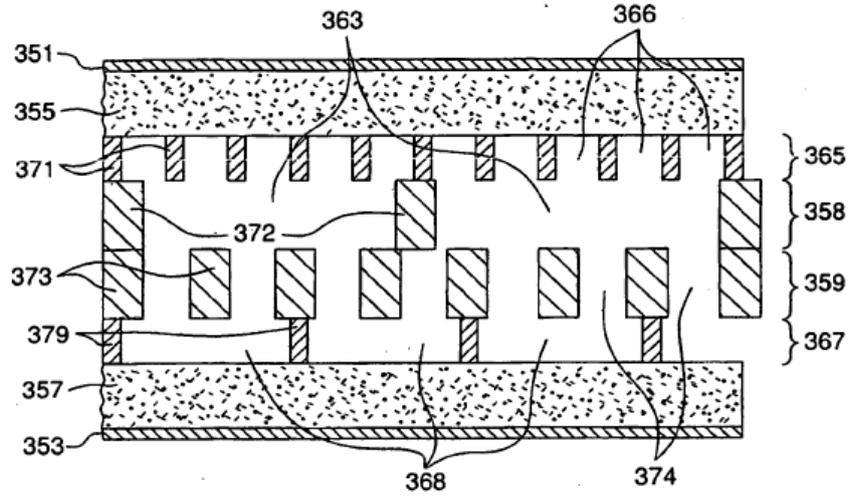


FIG. 3C

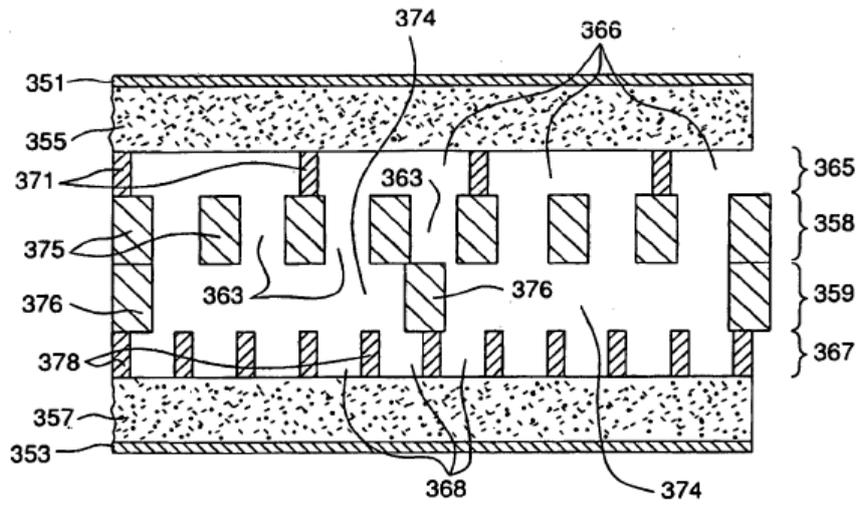


FIG. 3D

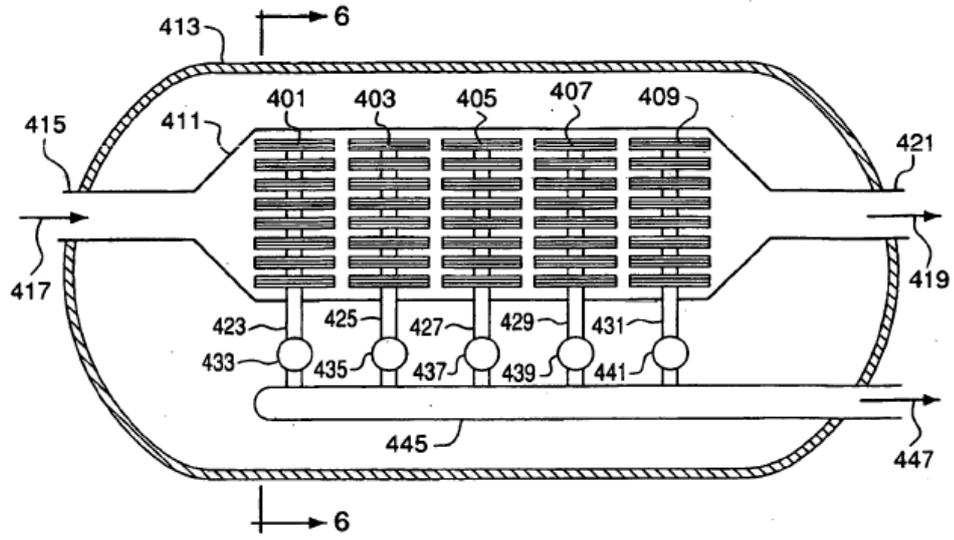


FIG. 4A

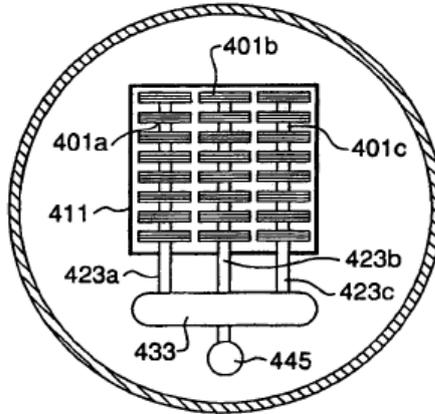


FIG. 4B

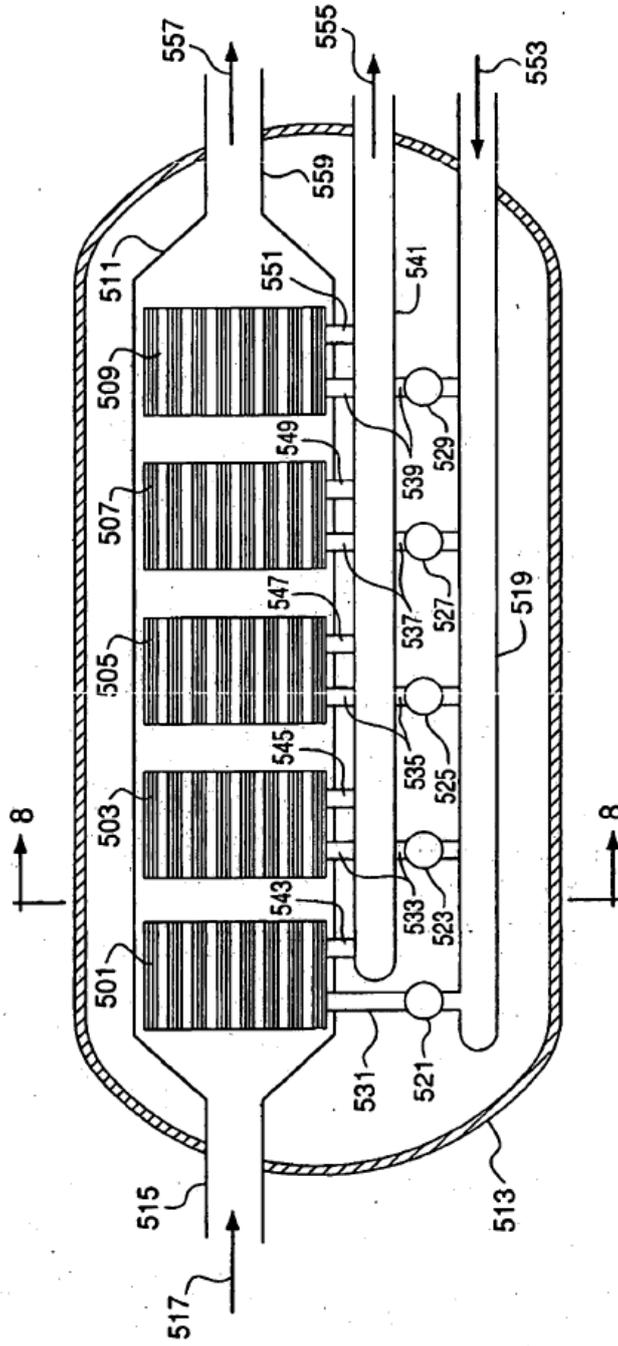


FIG. 5

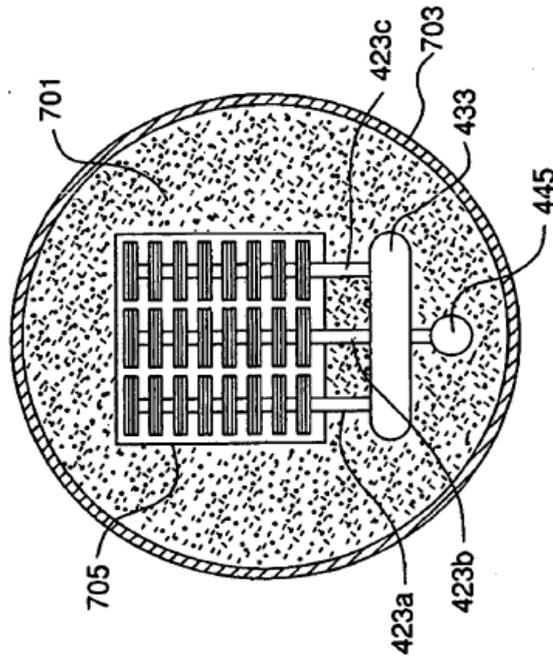


FIG. 6

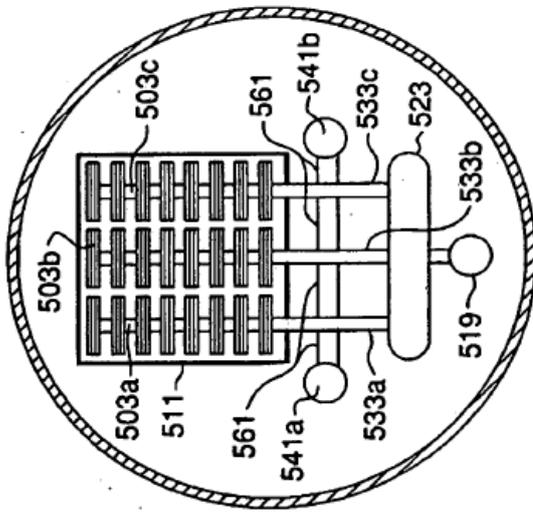


FIG. 7

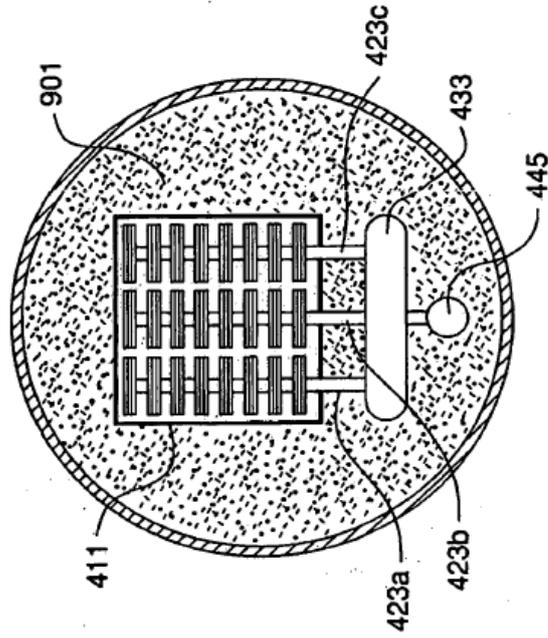


FIG. 9

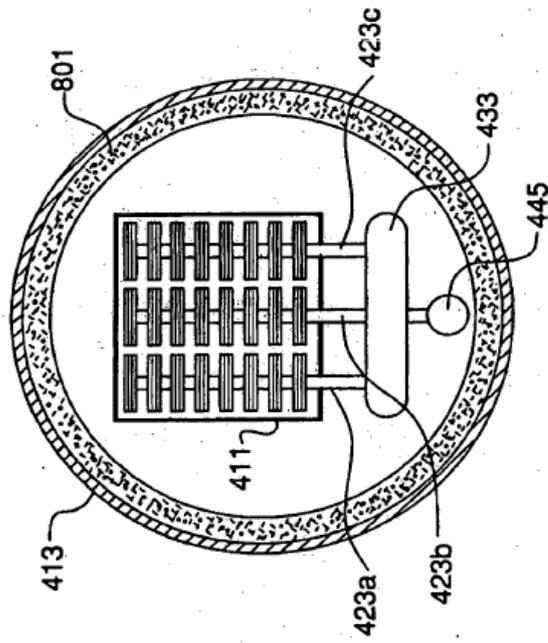


FIG. 8

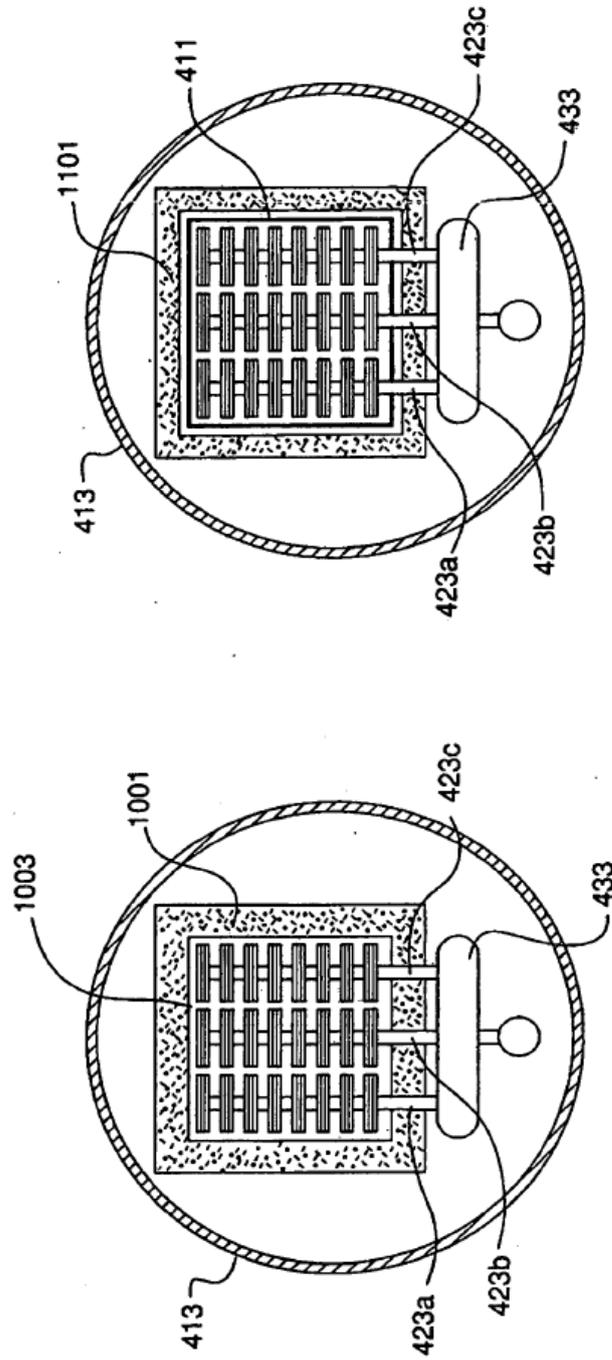


FIG. 11

FIG. 10

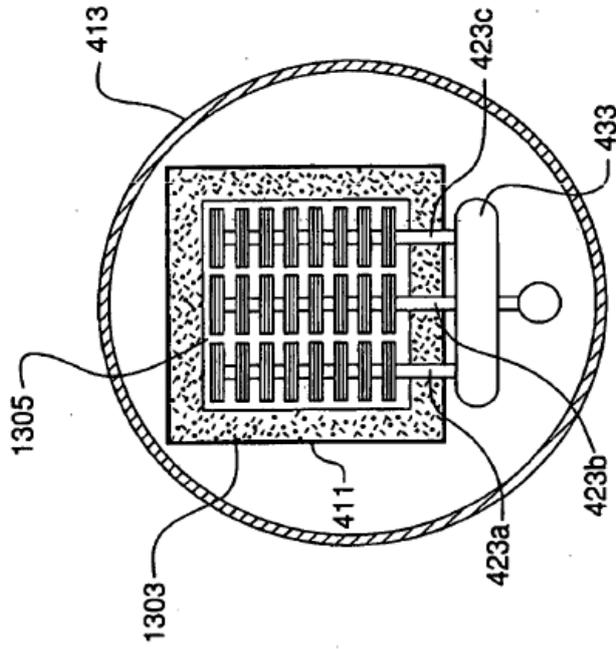


FIG. 12

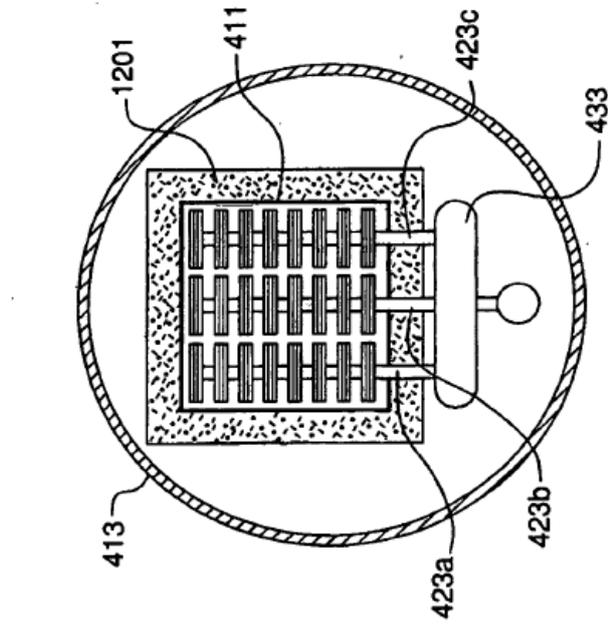


FIG. 13

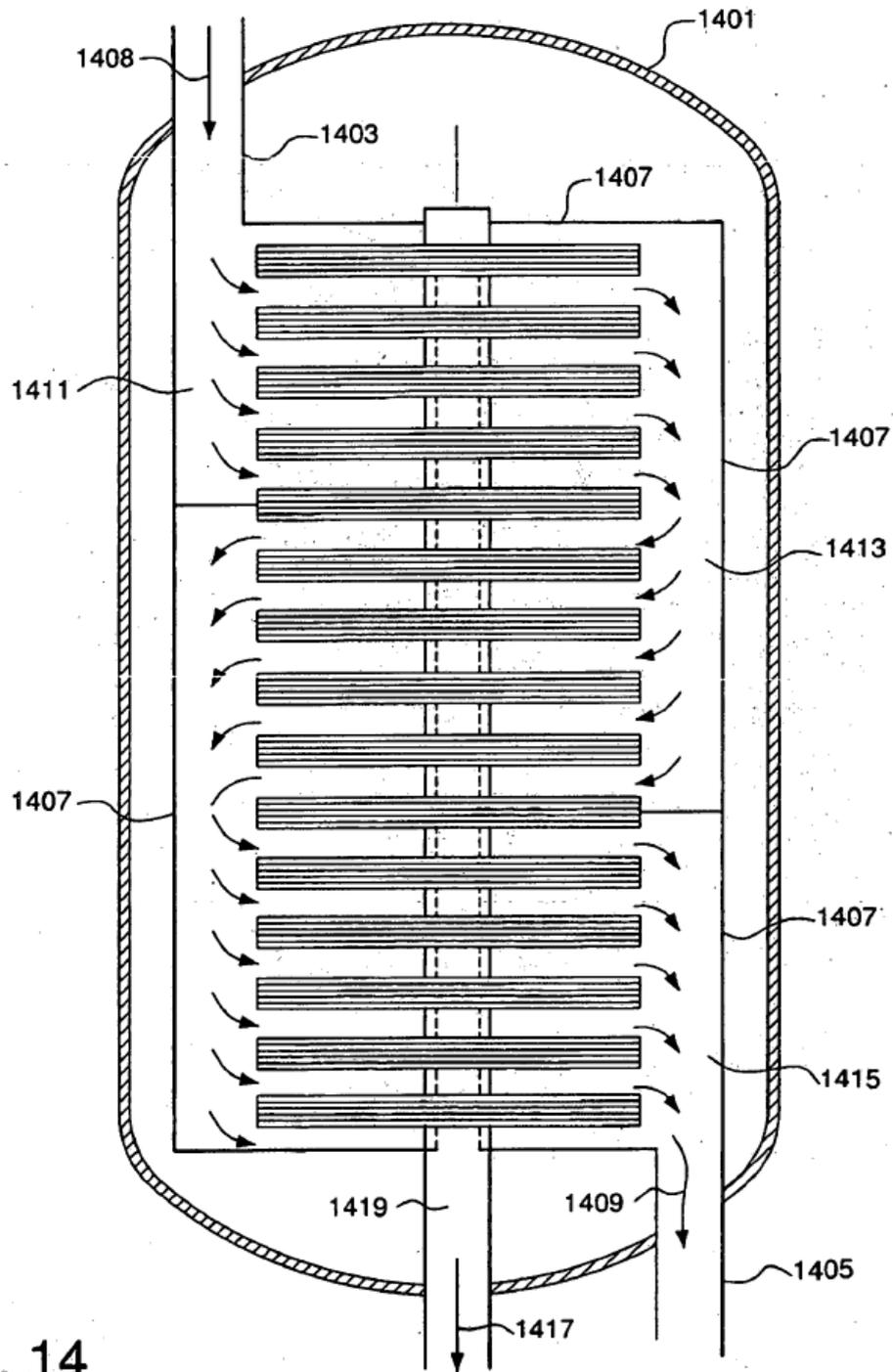


FIG. 14

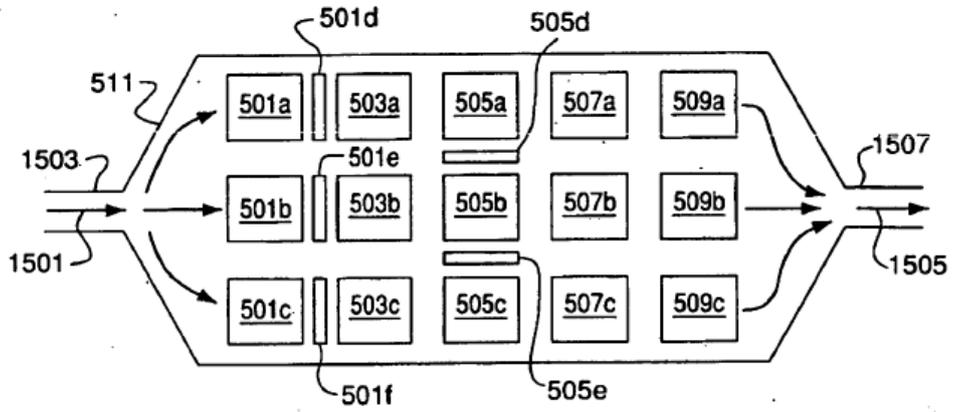


FIG. 15

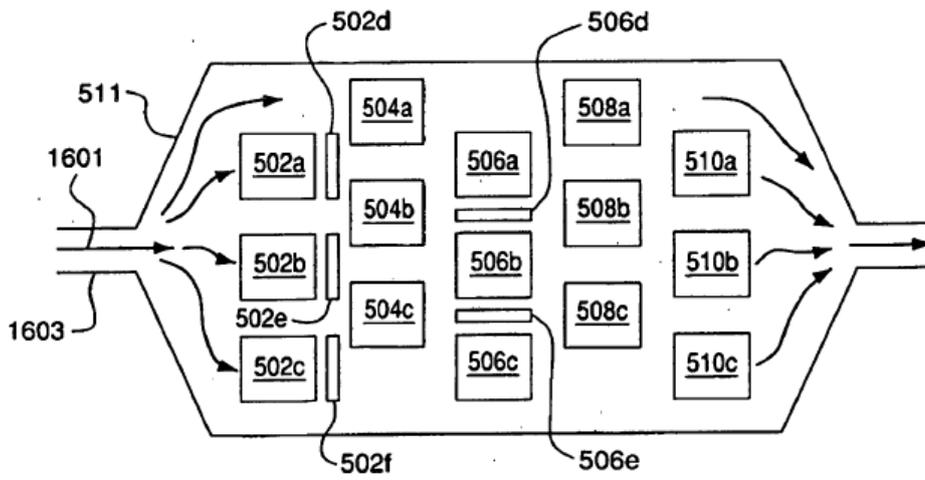


FIG. 16

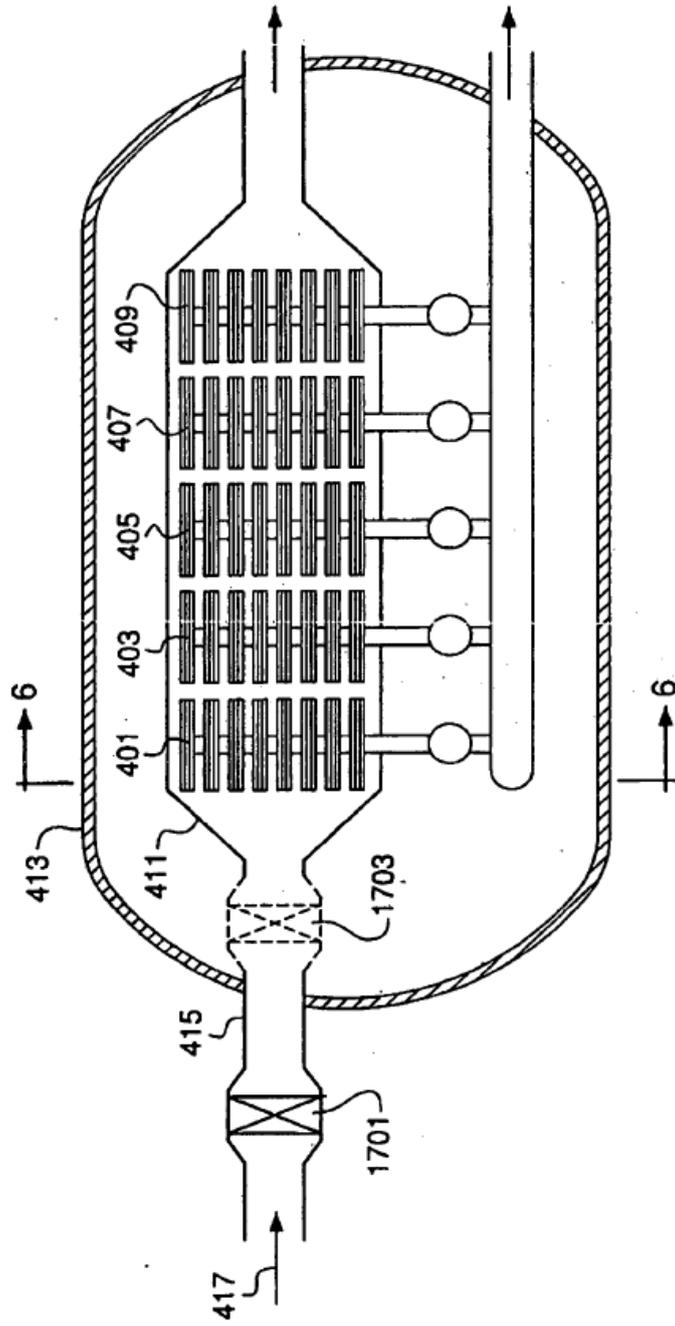


FIG. 17

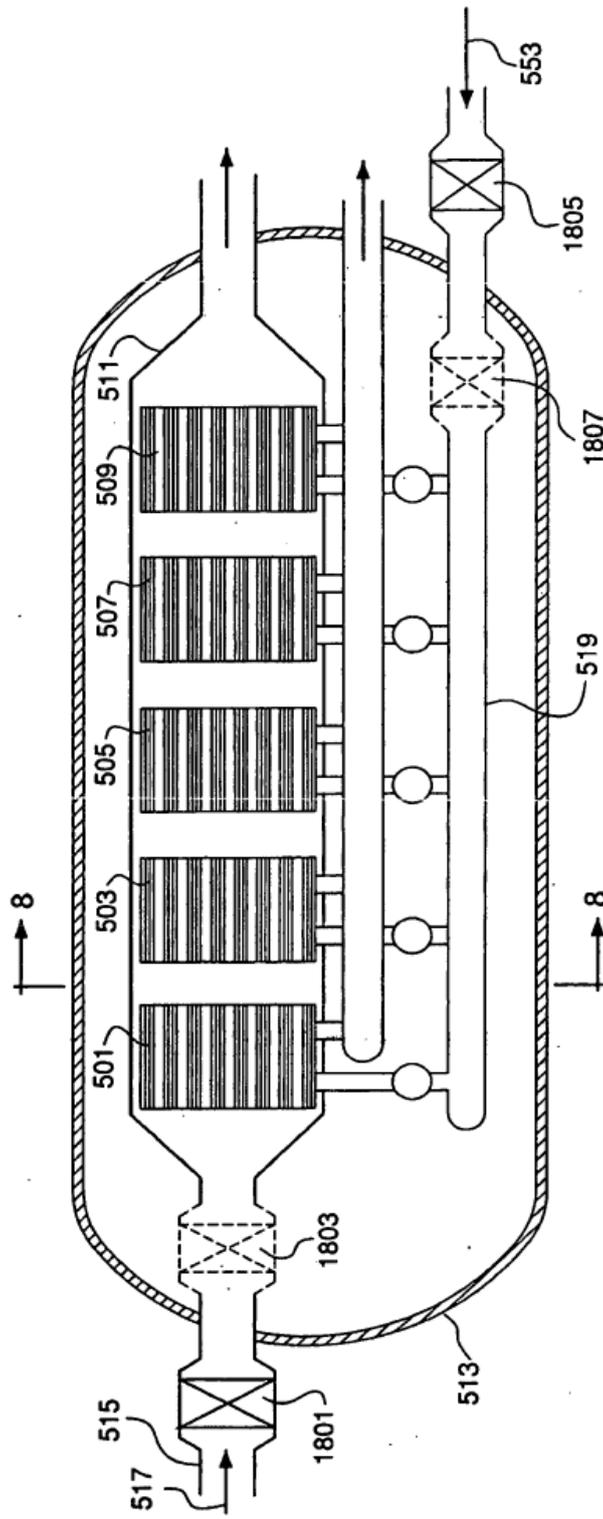


FIG. 18

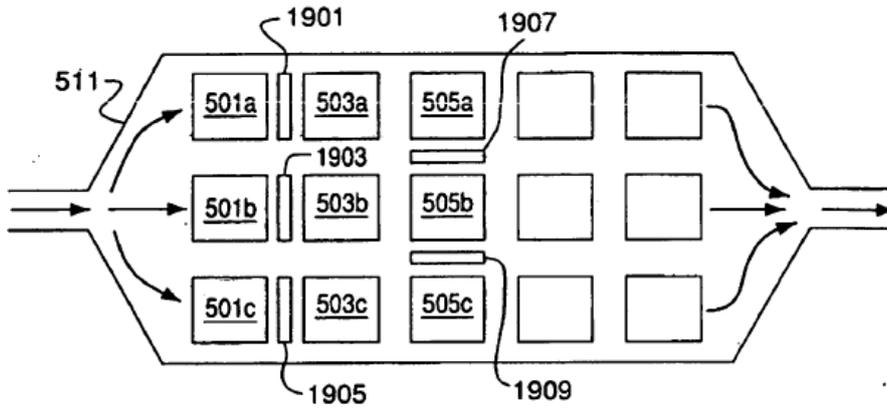


FIG. 19

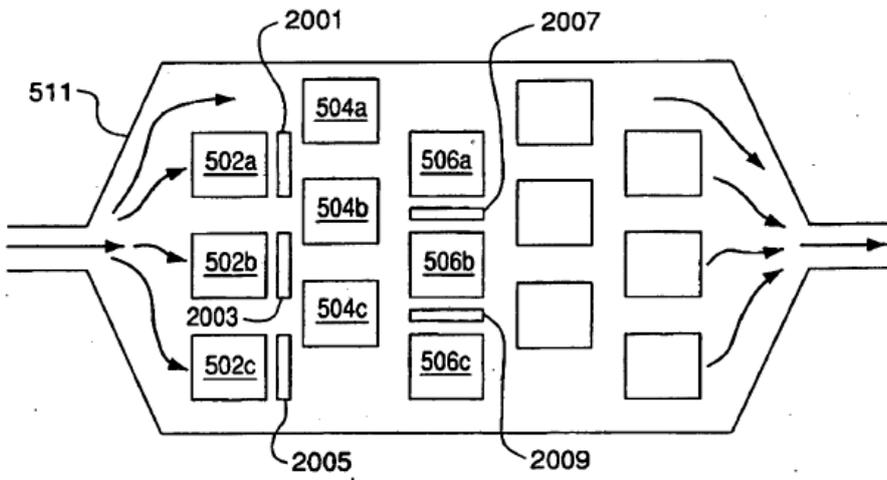


FIG. 20

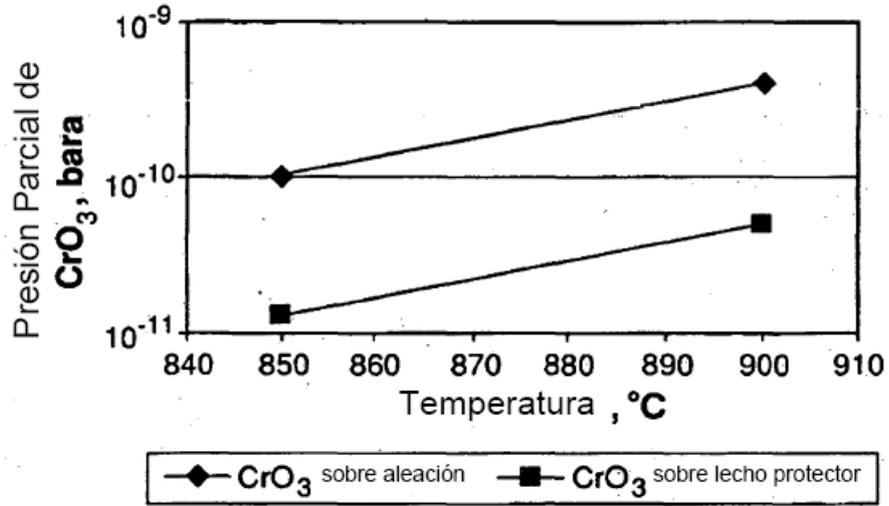


FIG. 21

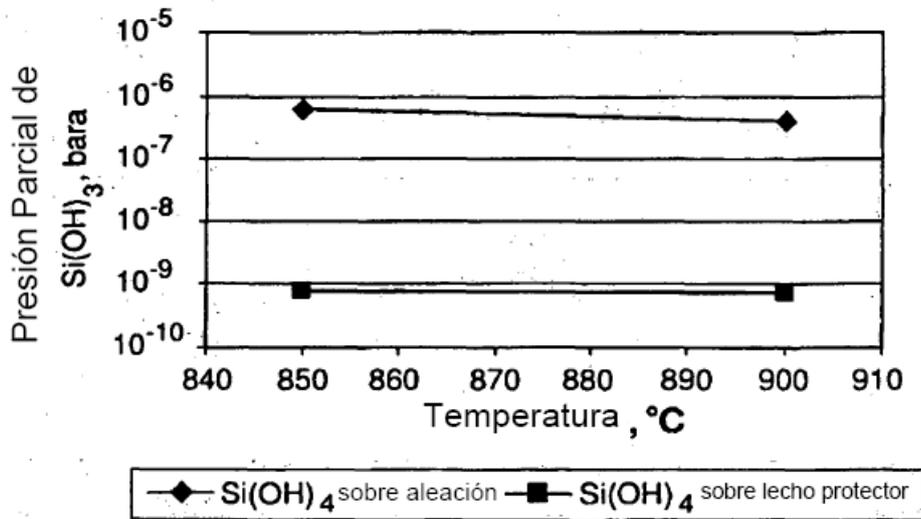


FIG. 22

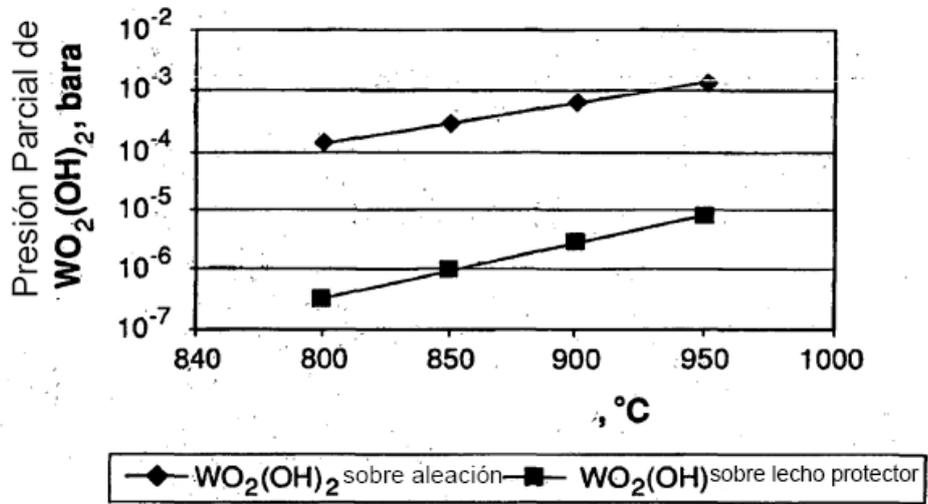


FIG. 23

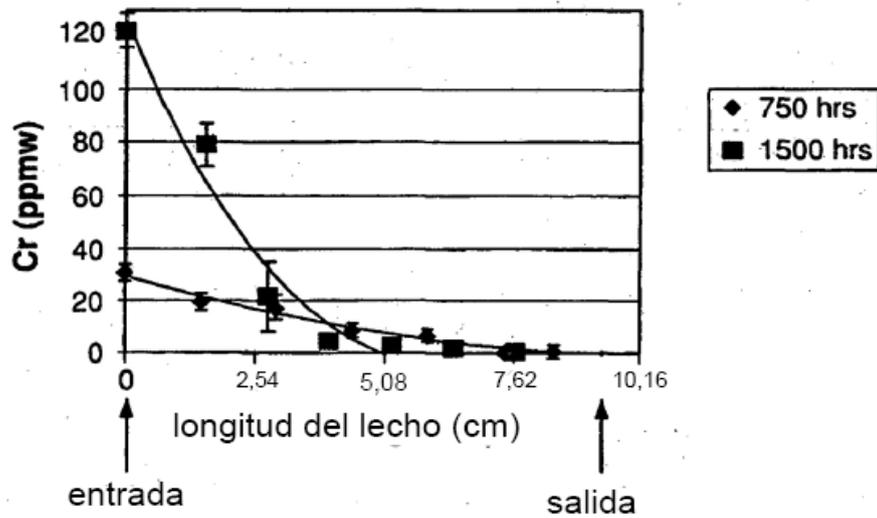


FIG. 24