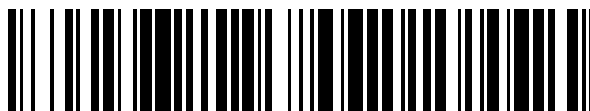


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 819**

51 Int. Cl.:  
**B01D 71/02** (2006.01)  
**C01B 13/02** (2006.01)  
**B01D 53/22** (2006.01)  
**B01J 19/00** (2006.01)  
**B01J 19/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04006537 .7**  
96 Fecha de presentación: **18.03.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1459800**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **CONJUNTO DE MEMBRANA CERÁMICA PLANA Y SISTEMA DE REACTOR DE OXIDACIÓN.**

30 Prioridad:  
**21.03.2003 US 394620**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.12.2011**

73 Titular/es:  
**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.**  
**7201 HAMILTON BOULEVARD**  
**ALLENTOWN, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:  
**Carolan, Michael Francis;**  
**Dyer, Paul Nigel;**  
**Wilson, Merrill Anderson;**  
**Ohrn, Ted R.;**  
**Kneidel, Kurt E.;**  
**Peterson, David;**  
**Chen, Christopher M. y**  
**Rackers, Keith Gerard**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 370 819 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**

Conjunto de membrana cerámica plana y sistema de reactor de oxidación

**5 Campo de la invención**

La presente invención se realizó con el apoyo del gobierno con el N° de Contrato DE-FC26-97FT96052 entre Air Products and Chemicals, Inc. y el Departamento de Energía de Estados Unidos. El gobierno dispone de ciertos derechos de la invención, como se definen en las reivindicaciones.

10

**Antecedentes de la invención**

Se puede separar el oxígeno de gases que contienen oxígeno por medio de membranas cerámicas mixtas conductoras que operan a temperaturas elevadas, en las que las membranas conducen tanto iones de oxígeno como electrones. Se produce oxígeno gas en el lado del permeado de la membrana y se puede recuperar como producto de alta pureza. De manera alternativa, se puede hacer reaccionar el oxígeno permeado directamente con gas que contiene hidrocarburos, catalítica o no catalíticamente, para dar lugar a un producto de oxidación de hidrocarburo. Se pueden usar varios gases que contienen oxígeno, tales como aire, y son posibles numerosos productos de oxidación de hidrocarburos alternativos dependiendo de las condiciones de operación y del catalizador, si es que se usa.

15

20

Existe un creciente interés comercial por la producción de gas de síntesis de gas natural y sistemas de reactor de membrana cerámica de conducción mixta que usan aire. En la actualidad, esta tecnología se encuentra en fase de desarrollo y se prevén aplicaciones comerciales en los años futuros a medida que madure la tecnología. Los sistemas de reactor de membranas cerámicas de conducción mixta producen gas de síntesis mediante la oxidación parcial de metano para formar los componentes del gas de síntesis CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El proceso se lleva a cabo introduciendo un gas de alimentación que contiene metano y un gas de alimentación de aire en el interior del sistema de reactor de membrana, poniendo en contacto una superficie de la membrana con el metano, y poniendo en contacto la otra superficie con aire. El oxígeno permea a través de la membrana, el metano reacciona con el oxígeno permeado para formar una mezcla de metano/gas de síntesis, y posteriormente el metano es convertido en gas de síntesis a medida que la mezcla viaja a través del reactor mientras reacciona con el oxígeno permeado adicional.

25

30

Este proceso se puede integrar de manera favorable con procesos aguas arriba y aguas abajo si la corriente de metano/gas de síntesis se encuentra a presión elevada, típicamente de 18,2-32,0 bar (250-450 psig). Además, los costes del proceso son los más favorables si el aire se encuentra a baja presión, típicamente menor que 4,5 bar (50 psig). Por tanto, las membranas del sistema de reactor de membrana se deben diseñar de manera que soporten un diferencial de presión importante entre el lado de aire y el lado de metano/gas de síntesis. Para conseguir flujos elevados de oxígeno a través de la membrana, la capa separadora activa de la membrana debe ser fina, típicamente menor que 200 micrómetros. No obstante, una membrana libre de este espesor no podría soportar un diferencial de presión típico de 13,8-27,6 bar (200-400 psid), y por tanto la capa separadora fina debe estar soportada estructuralmente de algún modo.

35

40

Se han descrito en la técnica varios diseños de sistemas de membrana cerámica conductora de oxígeno capaces de soportar diferenciales de presión elevados. Por ejemplo, se puede someter una membrana cerámica tubular a metano a presión elevada por un lado y a aire a baja presión por el otro lado, pero dicha membrana debe presentar una pared de espesor suficiente para aguantar el diferencial de presión; como consecuencia de ello, esta membrana no puede conseguir un elevado flujo de oxígeno. Para abordar esta problema, se han desarrollado membranas tubulares compuestas que incorporan una capa densa, permeable a oxígeno y fina sobre un soporte poroso más grueso.

45

50

Se han descrito configuraciones de membrana en placa fina en la técnica en las que la capa separadora activa se encuentra soportada por una capa porosa en el lado de baja presión de la membrana, que típicamente es el lado del permeado de la membrana. Típicamente, estos sistemas de membrana están diseñados para un producto de oxígeno puro sobre el lado del permeado. Si se usan estas membrana con aire a baja presión en el lado de baja presión de la membrana, las capas de soporte poroso del lado de baja presión de la membrana introducen una resistencia difusional de fase gas frente al transporte de oxígeno a partir del oxidante o el aire hacia la superficie de la capa separadora densa. Las capas porosas que son suficientemente gruesas para proporcionar un soporte a la capa separadora activa y fina introducen una resistencia difusional frente al transporte de oxígeno hacia la superficie de la membrana, y esta resistencia disminuye el flujo de oxígeno a través de la membrana. Por tanto, resultan necesarios diseños de membranas compuestas que usen una membrana activa fina bajo un diferencial de presión elevado sin que se produzca, de modo no inaceptables, una elevada resistencia difusional de fase gas sobre el lado del oxidante de la membrana.

55

60

El documento EP 0732138 divulga un conjunto de membrana cerámica plana que comprende un material de óxido de, metal multi-componente, de conducción mixta, una capa de soporte sin conductos y cerámica en contacto con la

65

capa densa y con la capa porosa del óxido de metal multi-componente de conducción mixta en contacto con el soporte que no contiene conductos.

5 Los materiales porosos presentan una menor resistencia mecánica que los materiales densos. Los diseños de membrana que usan soporte porosos sobre el lado de baja presión someten el soporte poroso a un esfuerzo de compresión. Este esfuerzo puede superar la resistencia al aplastamiento de la capa de soporte poroso si el diferencial de presión es suficientemente elevado, provocando que la capa de soporte falle y que la capa activa fina falle o tenga fugas. La resistencia de la capa porosa es una función de la porosidad del material de la capa – de manera general un material de porosidad menor es más fuerte que un material de porosidad mayor.  
10 Desafortunadamente, un material más fuerte con una menor porosidad es menos permeable que un material más débil con porosidad más elevada, y el aumento de la resistencia de la capa de soporte porosa aumenta de este modo la resistencia difusional de fase gas de la capa. Este intercambio entre resistencia y permeabilidad en los materiales porosos hace difícil diseñar membranas compuestas que puedan soportar elevados diferenciales de presión y los elevados esfuerzos compresivos resultantes. De este modo, resultan necesarios diseños de membrana que eviten la colocación de capas porosas bajo esfuerzos compresivos elevados.  
15

El transporte de oxígeno a través de la membrana cerámica conductora de oxígeno y densa se activa térmicamente. Esto significa que el flujo de oxígeno a través de la membrana aumenta exponencialmente con la temperatura en ausencia de cualesquiera otras resistencias de transferencia de masa. Cuando se usa una membrana conductora de oxígeno densa en un sistema de reactor de membranas para llevar a cabo una reacción exotérmica tal como una oxidación de hidrocarburos, el transporte de oxígeno activado térmicamente puede conducir a puntos calientes locales sobre la membrana. Un fino punto de la membrana experimenta un elevado flujo de oxígeno con respecto a las zonas más gruesas de la membrana que le rodean, y la membrana se calienta en este punto fino con respecto a sus alrededores a medida que aumenta la velocidad de oxidación. Esto aumenta más el flujo, aumentando de este modo más la temperatura de cada punto. Estos gradientes de temperatura locales generan esfuerzos térmicos no deseados que resultan perjudiciales para la integridad mecánica de la membrana.  
20  
25

En el campo de los reactores de membrana cerámicos, existe necesidad de un diseño de membrana capaz de soportar diferenciales de presión elevados mientras que también evita la presencia de puntos calientes locales. En particular, existe necesidad de un diseño de membrana para reactor de oxidación parcial de hidrocarburos que permita el uso de una capa de membrana permeable a oxígeno y fina que opera bajo un diferencial de presión elevado sin desarrollar puntos calientes provocados por una difusión de oxígeno elevada localizada y por elevadas velocidades de oxidación exotérmica. Esta necesidad es abordada por la presente invención como se describe a continuación y se define en las reivindicaciones siguientes.  
30  
35

### Breve resumen de la invención

Una realización de la invención se refiere a un conjunto de membrana cerámica plana que comprende una capa densa de material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta, en el que la capa densa presenta un primer lado y un segundo lado, una capa porosa de un material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta en contacto con el primer lado de la capa densa y una capa de soporte cerámica con conductos en contacto con el segundo lado de la capa densa. La capa densa y la capa porosa pueden estar formadas por un material de óxido de metal, multi-componente con la misma composición. La capa densa, la capa de soporte con conductos y la capa porosa pueden estar formadas por un material de óxido de metal, multi-componente con la misma composición.  
40  
45

En el conjunto de membrana cerámica plana, el material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta puede comprender uno o más componentes que tienen la fórmula general  $(La_xCa_{1-x})_y FeO_{3-\delta}$  en la que  $1,0 > x > 0,5$ ,  $1,1 \geq y > 1,0$ , y  $\delta$  es un número que da lugar a la composición de carga material neutra. La capa porosa puede presentar una porosidad entre aproximadamente 10 % y aproximadamente 40 % y una tortuosidad entre aproximadamente 3 y aproximadamente 10.  
50

La capa porosa puede comprender uno o más catalizadores que incluyen materiales que se escogen entre o compuestos que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, oro, níquel, cobalto, cobre, potasio y sus mezclas.  
55

Otra realización de la invención incluye un conjunto de oblea cerámica plana que comprende

- (a) una capa de soporte, cerámica, con conductos y plana que tiene un primer lado y un segundo lado;
- (b) una primera capa densa de material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que partes del lado interno se encuentran en contacto con el primer lado de la capa cerámica de soporte con conductos;
- (c) una primera capa de soporte externa que comprende un material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta y poroso y que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la primera capa densa,
- (d) una segunda capa densa de material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que partes de lado interno se encuentran en contacto con el segundo  
60  
65

lado de la capa de soporte cerámica con conductos; y

(e) una segunda capa de soporte externa que comprende un material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta y poroso y que tiene un lado interno y un lado externo,

5 en el que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la segunda capa densa.

El espesor del conjunto de oblea puede estar entre aproximadamente 2 y aproximadamente 8 mm, medido desde el lado externo de la primera capa de soporte externa hasta el lado externo de la segunda capa de soporte externa. El espesor de cada una de las capas de soporte externas primera y segunda puede estar entre aproximadamente 50 micrómetros y aproximadamente 1 mm. El espesor de cada una de las capas densas primera y segunda puede estar entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 micrómetros. El espesor de la capa de soporte, cerámica, plana y con conductos puede estar entre aproximadamente 100 y aproximadamente 2000 micrómetros.

Una realización de la invención incluye un conjunto de oblea cerámica plana que comprende

15 (a) una capa de soporte, con conductos, cerámica y plana que tiene un primer lado, un segundo lado, una periferia y una pluralidad de conductos de flujo que se extienden a través de la capa de soporte con conductos entre los lados primero y segundo y que se extiende desde la primera zona dentro de la periferia hasta una segunda zona dentro de la periferia, en la que los conductos de flujo establecen comunicación de flujo entre la primera zona y la segunda zona:

20 (b) un primera capa densa de material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta que presenta un lado interno y un lado externo, en el que el lado interno se encuentra en contacto con el primer lado de la capa cerámica con conductos;

25 (c) una primera capa de soporte externa que comprende material cerámico poroso, presentan la capa un lado interno, un lado externo y una periferia, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la primera capa densa;

30 (d) una segunda capa densa de material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el segundo lado de la capa cerámica con conductos;

(e) una segunda capa de soporte externa que comprende material cerámico poroso, presentando la capa un lado interno, un lado externo y una periferia, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la segunda capa densa;

35 (f) una primera abertura que se extiende a través de un conjunto en forma de capas definido por (a) a (e) desde un primer lado hasta un segundo lado del conjunto en forma de capas, en el que el primer lado está definido por el lado externo de la primera capa de soporte externa y el segundo lado está definido por el lado externo de la segunda capa de soporte externo, y

en el que la primera abertura pasa a través de la primera zona de la capa de soporte con conductos y se encuentra en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos de flujo de la capa de soporte con conductos; y

40 (g) una segunda abertura que se extiende a través del conjunto de oblea cerámica plana desde el primer lado hasta su segundo lado, en la que la segunda abertura pasa a través de la segunda zona de la capa de soporte con conductos y se encuentra en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos de flujo de la capa de soporte con conductos.

45 La primera y la segunda capas de soporte externas pueden comprender materia cerámico denso que rodea a la primera y a la segunda aberturas. La primera y la segunda capas de soporte externas pueden comprender un material cerámico denso adyacente a la periferia.

Otra realización de la invención se refiere a una pila de membranas cerámicas que comprende

50 (a) una pluralidad de conjuntos de obleas cerámicas planas, conteniendo cada conjunto de oblea cerámica plana un primer óxido de metal multi-componente que comprende

55 (1) una capa de soporte con conductos cerámica plana que tiene un primer lado, un segundo lado, una periferia y una pluralidad de conductos de flujo que se extienden a través de la capa de soporte con conductos entre los lados primero y segundo y que se extiende desde una primera zona en el interior de la periferia hasta una segunda zona en el interior de la periferia, en la que los conductos de flujo establecen comunicación de flujo entre la primera zona y la segunda zona;

60 (2) una primera capa densa de material de óxido de metal, multi-componente y de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el primer lado de la capa cerámica con conductos;

(3) una primera capa de soporte que comprende material cerámico poroso, presentado la capa un lado interno, un lado externo y una periferia, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la primera capa densa,

65 (4) una segunda capa densa de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el

segundo lado de la capa cerámica con conductos;

(5) una segunda capa de soporte externa que comprende material cerámico poroso, presentan la capa un lado interno, un lado externo y una periferia,

en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la segunda capa densa;

(6) una primera abertura que se extiende a través de un conjunto en forma de capas definido por (1) a (5) desde un primer lado hasta un segundo lado el conjunto en forma de capas, en el que el primer lado está definido por el lado externo de la primera capa de soporte externa y el segundo lado está definido por el lado externo de la segunda capa de soporte externo, y en el que la primera abertura pasa a través de la primera zona de la capa de soporte con conductos y se encuentra en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos de flujo de la capa de soporte con conductos; y

(7) una segunda abertura que se extiende a través del conjunto en forma de capas desde el primer lado hasta su segundo lado, en la que la segunda abertura pasa a través de la segunda zona de la capa de soporte con conductos y se encuentra en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos de flujo de la capa de soporte con conductos; y

(b) una pluralidad de espaciadores cerámicos, conteniendo cada espaciador un segundo óxido de metal multi-componente, en el que cada espaciador presenta una primera superficie, un segunda superficie generalmente paralela a la primera superficie, una primera abertura de colector de escape que se extiende desde la primera superficie hasta la segunda superficie y una segunda abertura de colector de escape que se extiende desde la primera superficie hasta la segunda superficie;

en la que la pila está formada por espaciadores cerámicos alternos y conjuntos de obleas cerámicas planas en la dirección axial de manera que las primeras aberturas de colector de escape de los espaciadores y la primeras aberturas de los conjuntos en forma de capas se encuentran alineadas para formar un primer colector de escape que se extiende a través de la pila perpendicular a los conjuntos de oblea cerámica plana, y de manera que las segundas aberturas de colector de escape de los espaciadores y las segundas aberturas de los conjuntos en forma de capas se encuentran alineadas para formar un colector de escape que se extiende a través de la pila perpendicular a los conjuntos de oblea cerámica plana.

El espesor del conjunto de oblea puede estar entre aproximadamente 1,5 mm y aproximadamente 8 mm, medido en la dirección axial desde el lado externo de la primera capa de soporte externo hasta el lado externo de la segunda capa de soporte externo. La distancia entre los conjuntos de oblea sucesivos en la dirección axial definida por el espesor del conjunto de espaciador puede estar entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 5 mm.

La pila de membranas cerámicas puede además comprender un material de junta en cada interfase entre el conjunto de oblea cerámica plana y el espaciador cerámico, en el que el material de junta comprende al menos un óxido de metal que tiene al menos un metal compartido presente en al menos uno del primer óxido metálico multi-componente y del segundo óxido metálico multi-componente, y en el que el material cerámico presenta un punto de fusión por debajo de la temperatura de sinterización del primer óxido metálico multi-componente y por debajo de la temperatura de sinterización del segundo óxido metálico multi-componente.

Un aspecto de la invención incluye un conjunto de capa de soporte con conductos cerámica que comprende

(a) una capa soporte, con rendija, cerámica y plana que presenta una primera superficie, un segunda superficie y una periferia externa, en el que la capa de soporte con rendija incluye

(1) una zona definida por un paralelogramo recto que encierra una primera pluralidad de puntos paralelos que pasan a través de la capa de soporte y que se encuentran orientados paralelos al primer lado y a un segundo lado opuesto del paralelogramo,

(2) una segunda pluralidad de rendijas paralelas que se extienden a través de la capa de soporte desde el primer lado hasta el segundo lado, son perpendiculares a la primera pluralidad de rendijas paralelas, y que se encuentran dispuestas entre la periferia y el primer lado del paralelogramo, y

(3) una tercera pluralidad de rendijas paralelas que pasan a través del soporte desde el primer lado hasta el segundo lado, son perpendiculares a la primera pluralidad de rendijas paralelas, y se encuentran dispuestas entre la periferia y el segundo lado del paralelogramo;

(b) una primera capa, con conducto, de flujo, cerámica y plana en contacto con la primera superficie de la capa de soporte, con rendija, cerámica y plana, en la que la primera capa, con conducto, de flujo, cerámica y plana incluye una pluralidad de conductos de flujo que se extienden a través de la misma, y en la que la pluralidad de conductos de flujo paralelos son adyacentes a, perpendiculares a y se encuentran en comunicación de flujo con la primera pluralidad de rendijas paralelas en la capa de soporte;

(c) una segunda capa con conducto, de flujo, cerámica y plana en contacto con la segunda superficie de la capa de soporte, con rendija, cerámica y plana, en la que la segunda capa con conducto, de flujo y plana incluye una pluralidad de conductos de flujo paralelos que se extienden a través de la misma, en la que la pluralidad de conductos de flujo paralelos son adyacentes a, perpendiculares a y se encuentran en comunicación de flujo con la primera pluralidad de rendijas paralelas de la capa de soporte; y

(d) una primera y segunda series de rendijas paralelas que pasan a través del conjunto de capa de soporte, con conductos y cerámica formadas por una primera capa de conductos, de flujo, cerámica y plana, la capa de soporte y la segunda capa de conductos, de flujo, cerámica y plana, en las que

- 5 (1) las series primera y segunda de rendijas paralelas con perpendiculares a la pluralidad de conductos de flujo paralelos de las capas primera y segunda, de conductos de flujo, cerámicas y planas,  
 (2) la primera serie de rendijas paralelas se encuentra dispuesta entre la periferia y el primer lado del paralelogramo y las rendijas de la primera serie de rendijas paralelas pasan a través de e intersectan  
 10 la segunda pluralidad de rendijas paralelas que se extiende a través de la capa de soporte, y  
 (3) la segunda serie de rendijas paralelas se encuentra dispuesta entre la periferia y el segundo lado del paralelogramo y las rendijas de las segunda serie de rendijas paralelas pasan a través de e intersectan la tercera pluralidad de rendijas paralelas que se extienden a través de la capa de soporte;

15 en la que las rendijas de las series primera y segunda de rendijas paralelas se encuentran en comunicación de flujo con todas la rendijas de la primera capa de conducto de flujo, cerámica y plana, la capa de soporte y la segunda capa de conducto de flujo, cerámica y plana.

20 La anchura de cada rendija de la primera pluralidad de rendijas paralelas de la capa de soporte, con rendijas, cerámica y plana puede estar entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 2 mm y la distancia entre las rendijas paralelas adyacentes de la primera pluralidad de rendijas paralelas puede estar entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 4 mm.

25 Un realización de proceso relacionado de la invención incluyen un proceso de oxidación de hidrocarburos que comprende

- (a) proporcionar un conjunto de reactor de membrana cerámica y plana que comprende una capa densa de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta, en el que la capa densa presenta un  
 30 primer lado y un segundo lado, una capa de soporte que comprende un material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta y poroso en contacto con el primer lado de la capa densa, y una capa de soporte con conductos cerámica en contacto con el segundo lado de la capa densa;  
 (b) hacer pasar una gas de alimentación oxidante que contiene oxígeno caliente a través de la capa cerámica con conductos y en contacto con el segundo lado de la capa densa;  
 35 (c) permear iones de oxígeno a través de la capa densa y proporcionar oxígeno sobre el primer lado de la capa densa;  
 (d) poner en contacto el gas de alimentación caliente que contiene hidrocarburos con la capa de soporte en la que el gas de alimentación que contiene hidrocarburos difunde a través de la capa de soporte; y  
 (e) hacer reaccionar el gas de alimentación que contiene hidrocarburos con oxígeno para dar lugar a un producto de oxidación de hidrocarburo.

40 El gas de alimentación que contiene hidrocarburo puede comprender uno o más compuestos de hidrocarburo que contienen entre uno y seis átomos de carbono. El gas de alimentación oxidante que contiene oxígeno se puede escoger entre el grupo que consiste en aire, aire empobrecido en oxígeno y productos de combustión que contienen oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y agua. El producto de oxidación de hidrocarburo puede comprender  
 45 hidrocarburos oxidados, hidrocarburos parcialmente oxidados, hidrógeno y agua.

El gas de alimentación oxidante que contiene oxígeno y el gas de alimentación que contiene hidrocarburos pueden fluir de manera concurrente a través del conjunto de reactor con membrana cerámica. La capa de soporte puede incluir uno o más catalizadores que comprenden metales que se escogen entre o compuestos que contiene metales  
 50 que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, oro, níquel, cobalto, cobre, potasio y sus mezclas.

Otra realización de la invención se refiere a un método para preparar una conjunto de capa de soporte, con conductos, plana, cerámico y verde que comprende

- 55 (a) preparar una capa de soporte, con rendijas, plana, cerámica y verde que presenta una primera estructura, una segunda estructura y una periferia externa, en la que la capa de soporte con rendijas incluye  
 (1) zonas de la primera y segunda superficies, estando cada zona definida por un paralelogramo recto en el interior de la periferia externa en el que cada paralelogramo presenta un primer lado y un  
 60 segundo lado opuesto,  
 (2) una primera pluralidad de rendijas paralelas que se extienden a través de la capa de soporte desde el primer lado hasta el segundo lado, son perpendiculares al primera lado de cada paralelogramo y se encuentran dispuestas entre la periferia y el primer lado de cada paralelogramo, y  
 65 (3) una segunda pluralidad de rendijas paralelas que pasan a través del soporte desde el primer lado hasta el segundo lado, son perpendiculares al segundo lado de cada paralelogramo y se encuentran

dispuestas entre la periferia y el segundo lado de cada paralelogramo;

(b) preparar una primera y una segunda capa de conductos de flujo, plana, cerámica y verde, cada una de las cuales incluye una pluralidad de conductos de flujo paralelos que se extienden a través de ellas;

(c) colocar la primera capa de conductos de flujo, plana, cerámica y verde en contacto con la primera superficie de la capa de soporte, con rendijas, plana, cerámica y verde de manera que la pluralidad de conductos de flujo paralelos se encuentre orientada paralela a la primera y segunda pluralidad de rendijas paralelas de la capa de soporte y se encuentre dispuesta en la zona de la primera superficie definida por el paralelogramo recto;

(d) colocar la segunda capa de conductos de flujo, plana, cerámica y verde en contacto con la segunda superficie de la capa de soporte, con rendijas, plana, cerámica y verde de manera que la pluralidad de conductos de flujo paralelos se encuentre orientada paralela a la primera y segunda pluralidad de rendijas paralelas de la capa de soporte y se encuentre dispuesta en la zona de la primera superficie definida por el paralelogramo recto;

(e) cortar la primera y segunda series de rendijas paralelas a través del conjunto de capa de soporte, con conductos, plana, cerámica y verde, formado por medio de la primera capa con conductos de flujo, plana, cerámica y verde, la capa de soporte, con rendijas, plana cerámica y verde y la segunda capa con conductos de flujo, plana, cerámica y verde, en la que

(1) las series primera y segunda de rendijas paralelas con perpendiculares a la pluralidad de conductos de flujo paralelos de las capas primera y segunda, de conductos de flujo, cerámicas, planas y verdes,

(2) la primera serie de rendijas paralelas se encuentra dispuesta entre la periferia y el primer lado del paralelogramo y las rendijas de la primera serie de rendijas paralelas pasan a través de e intersectan la primera pluralidad de rendijas paralelas que se extiende a través de la capa de soporte,

(3) la segunda serie de rendijas paralelas se encuentra dispuesta entre la periferia y el segundo lado del paralelogramo y las rendijas de las segunda serie de rendijas paralelas pasan a través de e intersectan la segunda pluralidad de rendijas paralelas que se extienden a través de la capa de soporte; y

(f) cortar una tercera serie de rendijas paralelas a través del conjunto de capa de soporte, con conductos, plana, cerámica y verde formado por medio de la primera capa con conductos de flujo, plana, cerámica y verde, la capa de soporte con rendijas, plana, cerámica y verde y la segunda capa con conductos de flujo, plana, cerámica y verde, en la que las rendijas de la tercera serie de rendijas paralelas son paralelas a las rendijas de las series primera y segunda de rendijas paralelas y descansan entre las series primera y segunda de rendijas paralelas;

en la que las rendijas de las series primera y segunda de rendijas paralelas se encuentran en comunicación de flujo con todas la rendijas de la primera capa de conducto de flujo, plana, cerámica y verde, la capa de soporte con rendijas plana, cerámica y verde y la segunda capa de conducto de flujo, plana, cerámica y verde.

El material de óxido de metal, multi-componente y cerámico puede incluir uno o más componentes y el material puede presentar la composición general  $(La_xCa_{1-x})_y FeO_{3-\delta}$  en la que  $1,0 > x > 0,5$ ,  $1, \text{?} > y > 1,0$ , y  $\delta$  es un número que da lugar a la composición de carga material neutra.

Una realización alternativa de la invención incluye un conjunto de membranas cerámicas y planas que comprende una capa densa de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta, en el que la capa densa presenta un primer lado y un segundo lado, una capa porosa de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta en contacto con las partes del primer lado y del segundo lado de la capa densa, una capa de soporte, con conductos y cerámica en contacto con el segundo lado de la capa densa, y un revestimiento de material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta y poroso sobre las partes del segundo lado de la capa densa que no se encuentran en contacto con la capa de soporte, con conductos y cerámica.

El revestimiento puede incluir uno o más catalizadores de reducción de oxígeno que comprenden metales que se escogen entre, o compuestos que contiene metales que se escogen entre, el grupo que consiste en platino, paladio, rutenio, oro, plata, bismuto, bario, vanadio, molibdeno, cerio, praseodimio, cobalto, rodio y manganeso.

Otra realización alternativa de la invención incluye un conjunto de oblea cerámica y plana que comprende

(a) una capa de soporte con conductos, cerámica y plana que tiene un primer lado y un segundo lado;

(b) una primera capa densa de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en el que partes del lado interno se encuentran en contacto con la primera capa de soporte con conductos cerámica;

(c) una primera capa de soporte externa que comprende un material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta y que tiene un lado interno y un lado externo, en el que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la primera capa densa,

(d) una segunda capa densa de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en las que partes del lado interno se encuentran en contacto con el segundo lado de la capa cerámica con conductos;

5 (e) una segunda capa de soporte externa que comprende material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta y que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la segunda capa densa; y

(f) un revestimiento de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta sobre las partes de los lados internos de las capas primera y segunda que no están en contacto con los lados primero y segundo de la capa de soporte cerámica con conductos.

10 El revestimiento puede incluir uno o más catalizadores que comprenden metales que se escogen entre, o compuestos que contienen metales que se escoge entre, el grupo que consiste en platino, paladio, rutenio, oro, plata, bismuto, bario, vanadio, molibdeno, cerio, praseodimio, cobalto, rodio y manganeso.

15 En otra realización, la invención puede incluir un método para preparar un conjunto de membrana cerámica que comprende

(a) proporcionar una estructura de membrana cerámica plana que comprende una material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta, en la que la capa densa presenta un primer lado y un segundo lado, una capa porosa de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta en contacto con el primer lado de la capa densa, y una capa de soporte cerámica con conductos en contacto con partes del segundo lado de la capa densa; y

20 (b) aplicar un revestimiento de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta sobre partes de la superficie de la capa densa que no se encuentran en contacto con la capa de soporte con conductos.

Una realización relacionada incluye un método para preparar el conjunto de oblea cerámica plana que comprende

30 (a) proporcionar una estructura de oblea cerámica plana que comprende

(1) una capa de soporte con conductos, cerámica y plana que tiene un primer lado y un segundo lado; (2) una primera capa densa de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que partes del lado interno está en contacto con el primer lado de la capa de soporte con conductos cerámica;

35 (3) una primera capa de soporte externa que comprende un material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta y que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la primera capa densa,

(4) una segunda capa densa de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que partes del lado interno están en contacto con el segundo lado de la capa cerámica con conductos; y

40 (5) una segunda capa de soporte externa que comprende material de óxido de metal multi-componente y que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la segunda capa densa;

45 (b) hacer fluir una suspensión de polvo de óxido de metal multi-componente suspendida en un líquido a través de una capa de soporte con conductos y depositar una capa que comprende el polvo de óxido de metal y el líquido sobre las superficies interiores de la capa de soporte con conductos, la primera capa densa y la segunda capa densa; y

50 (c) evaporar el líquido de la capa para formar un revestimiento de polvo de óxido de metal multi-componente sobre las superficies interiores de la capa de soporte con conductos, la primera capa densa y la segunda capa densa.

55 El método además puede comprender la sinterización parcial del revestimiento por medio de calentamiento del conjunto de oblea cerámica plana a temperaturas entre 900 °C y 1600 °C durante 0,5 a 12 horas.

### Breve descripción de las distintas vistas de los dibujos

60 La Figura 1 es una vista en corte transversal de un conjunto de membrana ejemplar de una realización de la presente invención.

La Figura 2 es una vista en planta de una capa de conducto de flujo para un conjunto de membrana ejemplar que es una realización de la presente invención.

65 La Figura 3 es una vista ampliada de una zona de conducto de flujo de la capa de conducto de flujo de la Figura 2.

La Figura 4 es una vista en planta de una capa de soporte con rendijas para el conjunto de membrana ejemplar que

es una realización de la presente invención.

La Figura 5 es una vista en planta de una capa de soporte completa con conductos que usa los componentes de las Figuras 2 y 4.

La Figura 6A es una vista en planta de un conjunto de oblea completo.

La Figura 6B es una vista en planta de un conjunto alternativo y completo de oblea.

La Figura 7A es una vista en sección definida por la Sección 1-1 de las Figuras 6A y 6B.

La Figura 7B es una vista en sección definida por la Sección 2-2 de las Figuras 6A y 6B.

La Figura 8A es una vista lateral esquemática de un espaciador cerámico para su uso en las realizaciones de la presente invención.

La Figura 8B es una vista superior esquemática del espaciador cerámico de la Fig. 8A.

La Figura 9A es una vista frontal esquemática de un pila de membranas ejemplar formada por obleas alternativas y espaciadores.

La Figura 9B es una vista lateral esquemática de la pila de la Figura 9A.

La Figura 10 ilustra los flujos de oxidante y de gas reactante en la pila ejemplar de la Figura 9B.

#### **Descripción detallada de la invención**

Las realizaciones de la presente invención proporcionan diseños de membrana para reactores de oxidación parcial de hidrocarburos que permiten el uso de una capa de membrana fina permeable a oxígeno que opera bajo una diferencial de presión grande sin desarrollar puntos calientes provocados por una elevada difusión de oxígeno localizada y elevadas velocidades de oxidación exotérmica. Esto se puede conseguir en parte proporcionando una resistencia difusional importante bien en el lado de baja presión o del oxidante de la membrana o en el lado de alta presión o lado del reactante de la membrana. Limitando la velocidad de difusión bien del oxígeno o de los reactantes hacia las superficies de la capa de membrana activa, se puede reducir o eliminar el desarrollo de puntos calientes en la membrana. La capa porosa en contacto con la capa de membrana activa puede proporcionar medios para limitar la velocidad de difusión, y la capa porosa se puede colocar sobre cualquiera de los lados o sobre ambos lados de la membrana activa.

En las realizaciones de la presente invención, preferentemente la capa porosa se coloca sobre el lado de la membrana activa que tiene los valores más elevados de difusividad de la fase gas. En los reactores de membrana para la oxidación de hidrocarburos que usan una corriente de aire, por ejemplo, el gas del lado del hidrocarburo o del reactante de la membrana exhibe mayores valores de difusividad en fase gas en el medio poroso que los gases en el lado del oxidante o del aire de la membrana activa. De este modo, preferentemente la capa porosa se coloca en cualquier lado del reactante de la membrana para minimizar las resistencias difusionales en fase gas.

En un reactor de membrana que tiene una elevada presión diferencial entre los lados de reactante y oxidante de la membrana activa, en el que la presión es mayor en el lado del reactante, se somete la capa porosa del lado del oxidante a mayores esfuerzos compresivos que los que ocurrirían si se colocara el soporte poroso sobre el lado del reactante de la membrana activa. Preferentemente, esta es otra razón para colocar la capa de soporte porosa sobre el lado del reactante de la membrana activa. La colocación del soporte poroso en el lado del reactante de la membrana puede controlar los puntos calientes en la membrana activa mientras que también minimiza los esfuerzos compresivos en el material poroso.

La membrana densa activa también debería estar soportada sobre el lado del oxidante de la membrana. En realizaciones de la presente invención, esto se puede conseguir colocando una capa cerámica con conductos o una capa de soporte con conductos sobre el lado del oxidante de la membrana en el que un oxidante, por ejemplo aire, fluye a través de conductos formados en la capa de soporte con conductos y directamente entra en contacto con la superficie de la membrana activa. De este modo, una realización de la presente invención incluye un conjunto de membrana con una capa activa densa que tiene una capa de soporte porosa en un lado y una capa de soporte con conductos en el otro lado. Más particularmente, una realización de la invención incluye un conjunto de membrana cerámica que comprende una capa densa de material de óxido de metal, multi-componente y de conducción mixta, en el que la capa densa presenta un primer lado y un segundo lado, una capa porosa de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta en contacto con el primer lado de la capa densa, y una capa cerámica con conductos o una capa de soporte con conductos en contacto con el segundo lado de la capa densa. El material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta conduce tanto los iones de oxígeno como los electrones.

La Figura 1 ilustra una realización de la invención, que es una vista de corte transversal esquemática (no necesariamente a escala) de un conjunto de membrana ejemplar que se puede usar en un reactor de membranas para la oxidación de hidrocarburos. La capa 1 de membrana activa es una capa densa de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta y puede presentar un espesor dentro del intervalo de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . Un lado de la capa de membrana activa, que puede definirse como el lado externo, se encuentra en contacto con y preferentemente unido a la capa 3 de soporte porosa. El otro lado de la capa de membrana activa, que puede definirse como el lado interno, se encuentra en contacto con y preferentemente unido a la capa con conductos o la capa 5 de soporte con conductos que comprende rebordes 7 de soporte cerámicos intercalados con los conductos 9 de flujo de oxidante que se extienden a través de la capa. Un lado de la capa 3 de soporte porosa, que puede definirse como el lado interno, se encuentra en contacto con el lado externo de la capa 1 de membrana activa. El otro lado de la capa 3 de soporte porosa se puede definir como el lado externo.

En la presente descripción, las expresiones "capa con conductos" y "capa de soporte con conductos" presentan el mismo significado. Por definición, la capa con conductos presenta conductos o aberturas que se extienden entre las dos superficies de la capa, y el gas puede fluir libremente a través de estos conductos. Típicamente, la capa con conductos está fabricada de un material cerámico denso. Las expresiones "capa porosa" y "capa de soporte porosa" tienen el mismo significado. Las expresiones "capa de soporte" y "capa de soporte externa" tienen el mismo significado y definen una capa que comprende material cerámico poroso. Las expresiones "capa porosa", "capa de soporte porosa", "capa de soporte" y "capa de soporte externa" se puede usar indistintamente. El término "poroso" se aplica a un material cerámico sometido a combustión o sinterizado o a capas que tienen poros a través de las mismas, es decir, poros que se encuentran interconectados de manera que el gas puede fluir a través de la capa.

Para que la membrana opere, se deben suministrar los reactantes a ambas superficies de la capa activa de membrana. Se suministra un gas de alimentación oxidante que contiene oxígeno a la superficie interna de la capa de membrana activa y se suministra un gas que contiene hidrocarburo a la superficie externa de la capa de membrana activa. El gas de alimentación oxidante que contiene oxígeno se puede escoger entre el grupo que consiste en aire, aire empobrecido en oxígeno y productos de combustión que contiene oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y agua. El gas que contiene hidrocarburos puede comprender uno o más compuestos de hidrocarburos que contienen entre uno y seis átomos de carbono.

La resistencia al transporte de masa hacia la superficie de la capa de membrana activa puede ser menor cuando la superficie no se encuentra cubierta con una capa de soporte porosa. Las especies gaseosas que permean a través de la capa porosa encuentran resistencia difusional. El gas puede fluir libremente a través de los conductos en la capa con conductos. El diámetro hidráulico de los conductos de la capa de soporte con conductos típicamente es 2 ó 3 órdenes de magnitud mayor que el diámetro medio de los poros de la capa de soporte porosa. El diámetro hidráulico del conducto con corte transversal rectangular se define como 4 veces el área del corte transversal dividido entre el perímetro humectado.

El término "denso" se refiere a una material cerámico a través del cual no puede fluir gas, cuando se somete a combustión o sinterización. El gas no puede fluir a través de las membranas cerámicas densas fabricadas a partir de un material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta siempre que las membranas se encuentren intactas y no presenten fracturas, orificios o imperfecciones que den lugar a fugas de gas. Los iones de oxígeno pueden permear a través de las membranas cerámicas densas fabricadas a partir del material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta. La expresión "cerámico verde" significa un material que comprende un polvo cerámico antes de la sinterización o de la combustión. De manera adicional, las cerámicas verdes pueden comprender aglutinantes orgánicos, dispersantes orgánicos o agentes orgánicos de formación de poros. El término "cerámico" usado solo se refiere al material antes de la sinterización o de la combustión.

La capa 5 de soporte con conductos puede estar fabricada de un material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta y puede presentar cualquier espesor típico dentro del intervalo de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 1 mm, una porosidad, definida como la fracción de poros en volumen, entre aproximadamente 10 % y aproximadamente 40 % y una tortuosidad, entre aproximadamente 3 y aproximadamente 10. La tortuosidad se define como la proporción de la difusividad de la fase de gas multiplicada por la porosidad dividida entre la difusividad efectiva medida a través de la capa porosa. Se puede encontrar una definición más detallada de la tortuosidad en *Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design* de Charles Hill, John Wiley and Sons, 1977, página 435.

Cuando se usa el conjunto de membrana en un reactor de membrana para la oxidación de hidrocarburos en el que el lado del reactante o del hidrocarburo se encuentra a una presión más elevada que el lado del oxidante, preferentemente la capa 3 de soporte porosa se encuentra sobre el lado del reactante y la capa 5 de soporte con conductos se encuentra preferentemente sobre el lado del oxidante. Cuando se opera el reactor de membranas para la oxidación de hidrocarburos con el fin de convertir gas de alimentación de metano en gas de síntesis mediante la reacción con el oxígeno del gas de alimentación de aire, preferentemente la capa 3 de soporte porosa se encuentra sobre el lado del metano/gas de síntesis y preferentemente la capa 5 de soporte con conductos se encuentra sobre el lado de oxidante o aire de la capa 1 de membrana activa.

El material denso de la capa 1 de membrana activa puede comprender un compuesto de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que presenta la fórmula general  $(La_xCa_{1-x})_y FeO_{3-\delta}$  en la que  $1,0 > x > 0,5$ ,  $1,1 \geq y > 1,0$ , y  $\delta$  es un número que da lugar a la composición de carga material neutra.

Se puede usar cualquier material cerámico apropiado para la capa 3 de soporte porosa, y puede ser, por ejemplo, un material de la misma composición que la capa 1 de membrana activa. Preferentemente, la capa 3 de soporte porosa es un material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta. Se puede usar cualquier material cerámico apropiado para los miembros estructurales de la capa 5 de soporte con conductos, y este material cerámico puede tener, por ejemplo, la misma composición que el de la capa 1 de membrana activa. Preferentemente, el material de la capa de soporte con conductos es un material cerámico denso. En una realización, la capa 1 de membrana activa, la capa 3 de soporte porosa y la capa 5 de soporte con conductos pueden estar todas fabricadas de un material que presenta la misma composición.

De manera opcional, la capa 1 de membrana activa puede incluir uno o más catalizadores de reducción de oxígeno sobre el lado del oxidante. El catalizador o catalizadores puede comprender metales que se escogen entre o compuestos que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rutenio, oro, plata, bismuto, bario, vanadio, molibdeno, cerio, praseodimio, cobalto, rodio y manganeso.

De manera opcional, la capa 3 de soporte porosa puede incluir uno o más catalizadores para favorecer la oxidación de hidrocarburos y otras reacciones que pueden tener lugar en la capa porosa. El catalizador o catalizadores puede estar dispuesto sobre cualquier de las superficies de la capa 3 de soporte porosa o sobre ambas, o de manera alternativa puede estar dispersado por toda la capa. El catalizador o catalizadores puede comprender metales que se escogen entre o compuestos que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, oro, níquel, cobalto, cobre, potasio y sus mezclas.

Si se desea, por motivos estructurales y/o de proceso, se puede colocar una capa porosa adicional entre la capa 1 de membrana activa y la capa 5 de soporte con conductos.

Se pueden prever varias configuraciones de membrana tubular o de placa lisa que usan las características estructurales básicas de la membrana que se ilustra en la Figura 1, y se consideran que cualquiera de estas configuraciones diferentes están dentro del alcance de las realizaciones de la presente invención. Las configuraciones modulares de membrana plana o de placa lisa son particularmente útiles en la aplicación descrita anteriormente para los reactores de oxidación de hidrocarburos.

Una realización ejemplar de la presente invención es un conjunto de oblea cerámica plana que comprende una capa cerámica con conductos que tiene un primer lado interno y un segundo lado externo, una primera capa densa de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el primer lado de la capa cerámica con conductos, y una primera capa cerámica porosa de un material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la primera capa densa. Este conjunto de oblea también incluye una segunda capa de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el segundo lado de la capa cerámica con conductos, y una segunda capa porosa de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la segunda capa densa. De este modo, el conjunto de oblea de esta realización presenta una capa central con conductos intercalada entre dos capas de membrana activa y las dos capas de membrana activa se encuentran intercaladas entre otras dos capas de soporte porosas.

En una realización alternativa, se puede aplicar un revestimiento fino de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta poroso (no mostrado) a las partes de la superficie de la capa 1 de membrana activa orientadas hacia los conductos 9 de flujo de oxidante, es decir, las partes de la superficie de la capa 1 de membrana activa que no se encuentran en contacto con los rebordes de soporte 7. Este revestimiento incrementa el área de superficie activa de la capa 1 de membrana activa y favorece la transferencia de masa en la interfase que existe entre la capa 1 de membrana activa y el oxidante o el gas que contiene oxígeno que fluye a través de los conductos de flujo de oxidante. De manera adicional, este revestimiento puede revestir las paredes de los rebordes de soporte 7. El revestimiento puede comprender uno o más catalizadores de reducción de oxígeno sobre el lado del oxidante. El catalizador o catalizadores puede comprender metales que se escogen entre o compuestos que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rutenio, oro, plata, bismuto, bario, vanadio, molibdeno, cerio, praseodimio, cobalto, rodio y manganeso. A continuación, se describen métodos de aplicación de este revestimiento.

Las propiedades y características de los componentes del conjunto de membrana descrito anteriormente son típicos de las capas densas, de las capas de soporte con conducto, y de las capas de soporte porosas de las realizaciones descritas a continuación.

La descripción de la fabricación de esta realización ejemplar de un conjunto de oblea cerámica plana comienza con una capa con conductos o una capa de soporte con conductos. Esta capa de soporte con conductos ejemplar se puede fabricar a partir de tres componentes planos – una capa de soporte con rendijas cerámica, verde y plana y dos capas con conducto de flujo, cerámicas, verdes y plantas idénticas – en las que la capa de soporte con rendijas se encuentra intercalada entre las capas de conducto de flujo. Esto se ilustra a su vez a continuación por medio de la descripción de cada uno de los componentes planos.

La Figura 2 es una vista en planta (no necesariamente a escala) de una capa con conductos de flujo. Esta capa está formada a partir de un material cerámico, verde, denso y plano que tiene una composición escogida y que puede presentar forma cuadrada, rectangular, redonda o cualquier otra forma apropiada. La capa 201 de conducto de flujo es rectangular y presenta dos zonas 203 y 205 con conductos rectangulares formadas en la misma. Cada zona con conductos presenta un patrón de conductos de perforación que pasan a través de la capa con una red de rebordes sólidos formada entre los conductos. La Figura 3 ilustra mejor este patrón, representando una vista en planta ampliada (no necesariamente a escala) de los conductos de las zonas 203 y 205 de la Figura 2, que muestra un patrón de conductos 301 abiertos alternativos formado por medio de rebordes 303 de soporte alternativos representativos que son paralelos a los conductos de perforación 301 y a los rebordes 305 de soporte intermedios que son perpendiculares a los conductos de perforación 301.

La Figura 4 es una vista en planta (no necesariamente a escala) de la capa de soporte con rendijas. Esta capa está formada a partir de un material cerámico, verde, denso y plano que presenta una composición similar y que puede presentar forma cuadrada, rectangular, redonda o cualquier otra forma apropiada, y típicamente presenta una forma y dimensiones externas similares a las de la capa del conducto de flujo de la Figura 2. De manera general, la capa 401 de soporte con rendijas presenta una primera zona rectangular que contiene rendijas paralelas 403 que pasan a través de la capa entre los rebordes de soporte 405 y de manera general una segunda zona rectangular que contiene rendijas paralelas 407 que pasan a través de la capa que existe entre los rebordes de soporte 409. Típicamente, la anchura de los rebordes de soporte 405 y 409 (o la distancia que existe entre las rendijas 403 y 407) se encuentra entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 4 mm y la anchura de las rendijas 403 y 407 se encuentra entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 2 mm.

La capa 401 de soporte con rendijas también presenta una pluralidad de rendijas paralelas 411 que pasan a través de la capa que son perpendiculares a las rendijas paralelas 403 y que se encuentran dispuestas entre un lado de la primera zona generalmente rectangular y la periferia externa 413. La capa 413 de soporte con rendijas también presenta una pluralidad de rendijas paralelas 415 que pasan a través de la capa que son perpendiculares a las rendijas paralelas 403 y que se encuentran dispuestas entre el lado opuesto de la primera zona generalmente rectangular y la periferia externa 417. La capa 401 de soporte con rendijas también presenta una pluralidad de rendijas paralelas 419 que pasan a través de la capa que son perpendiculares a las rendijas paralelas 407 y que están dispuestas entre un lado de la segunda zona generalmente rectangular y la periferia externa 419. La capa 401 de soporte con rendijas también presenta una pluralidad de rendijas paralelas 423 que pasan a través de la capa que son perpendiculares a las rendijas paralelas 407 y que se encuentran dispuestas entre el lado opuesto de la segunda zona generalmente rectangular y la periferia externa 425.

La capa de soporte con rendijas, tal como una capa 401 de soporte con rendijas, se encuentra intercalada entre dos capas de conducto de flujo, tal como la capa 201 de conductos de flujo, para formar una capa de soporte intermedia. En esta capa de soporte intermedia con conductos, los rebordes 303 de soporte alternativos (Fig. 3) de la capa 201 de conducto de flujo están soportados por los rebordes de soporte 405 y 409. Los rebordes 305 de soporte intermedios se encuentran superpuestos sobre las rendijas 403 y 407 y son más estrechos que la anchura de las rendijas paralelas 403 y 407 de manera que los conductos vecinos 301 en la dirección longitudinal pueden estar en comunicación de flujo, es decir, los rebordes 305 de soporte intermedios no bloquean o actúan de puente sobre las rendijas 403 y 407.

La capa de soporte con conductos, cerámica, verde e intermedia formada colocando la capa de soporte con rendijas entre las dos capas con conducto de flujo está modificada como se muestra en la Figura 5, que es una vista en planta (no necesariamente a escala) de una capa 501 de soporte con conductos completa. La modificación comprende cortar rendijas paralelas 503 y 505 sobre cada lado de la zona 507 con conductos rectangular, en la que estas rendijas son paralelas a las rendijas 403 y 407 de la capa de soporte con rendijas. Estas rendijas pasan completamente a través de la capa 501 de soporte con conductos y por tanto cortan a través de e intersectan las rendijas 411 y 415 (Figura 4) de la capa de soporte con rendijas (no mostrada en la Figura 5). La modificación también incluye cortar rendijas paralelas 509 y 511 sobre cada lado de la zona 513 rectangular con conductos. Estas rendijas pasan completamente a través de la capa 501 de soporte con conductos y por tanto cortan a través de e intersectan las rendijas 419 y 423 (Figura 4) de la segunda capa de soporte con rendijas (no mostrada en la Figura 5).

Por tanto, las rendijas 503 y 505 se encuentran en comunicación de flujo con las rendijas 403 (Figura 4) y con las rendijas de la zona 507 con conductos rectangular, y también con la otra zona con conductos rectangular (no mostrada en esta vista) sobre el lado opuesto de la capa 501 de soporte con conductos. Además, las rendijas 509 y 511 por tanto se encuentran en comunicación de flujo con las rendijas 407 (Figura 4) y con las rendijas de la zona

513 con conductos rectangular y también con la otra zona con conductos rectangular (no mostrada en esta vista) en el lado opuesto de la capa 501 de soporte con conductos.

5 En una método alternativo de preparación de la capa de soporte, con conductos, cerámica, verde e intermedia, las rendijas 403 y 407 no se cortan inicialmente en la capa 401 (Figura 4). En lugar de ello, se lamina una capa central similar a la capa 401 (pero sin rendijas 403 y 407) entre dos capas 201 (Figura 2) y posteriormente se cortan rendijas similares a las rendijas 403 y 407 completamente a través de la capa central y de las dos capas externas 201.

10 A continuación, se modifica la capa 501 de soporte con conductos, cerámica, verde y completa colocando una capa fina de material cerámico verde que es precursor del material de membrana activo (descrito anteriormente como capa de membrana 1 en la Figura 1) en contacto con cada lado de la capa de soporte 501. En una realización, se coloca una capa de material cerámico verde que es precursor de la capa de soporte poroso descrita anteriormente en contacto con cada una de las capas finas del material cerámico verde que es precursor del material de membrana activo. En una realización alternativa, se pone en contacto una capa de soporte compuesta de material cerámico verde con cada una de las capas finas del material cerámico verde que es el precursor del material de membrana activo.

20 Cada uno de estas capas de soporte compuestas está formada mediante aplicación de la cinta cerámica verde que es un precursor de un material cerámico verde alrededor de la periferia de la capa y a través de la zona central de la capa para formar un marco que define dos ventanas que pueden encajar aproximadamente en las dimensiones de las zonas 507 y 513 con conductos rectangulares de la capa con conductos de la Figura 5. El material cerámico verde que es precursor del material de soporte poroso se aplica dentro de estas ventanas en contacto con el material cerámico verde que es precursor del material de membrana activo en contacto con cada lado de la capa de soporte 501. Estas dos realizaciones dan lugar a conjuntos completos que definen conjuntos de oblea cerámica verde que presentan una capa central con conducto intercalada entre dos capas de membranas densas activas con dos capas de soporte de precursor cerámico externo.

30 En la primera de las realizaciones anteriores, el conjunto de oblea cerámica verde se completa como se muestra en la Fig 6A cortando orificios, por ejemplo, cuatro orificios 601, 603, 605 y 607, completamente a través de la zona central del conjunto de oblea. Se pueden usar más que cuatro orificios si se desea. El orificio 601 intersecta y se encuentran en comunicación de flujo con las rendijas 503 y 509 (Figura 5). De igual forma, el orificio 607 intersecta y se encuentra en comunicación de flujo con las rendijas 505 y 511 (Figura 5). Los orificios 601 y 607 proporcionan de este modo colectores internos de escape en comunicación de flujo con las rendijas 403 y 407 (Figura 4) y con las rendijas en las zonas con conductos rectangulares 507 y 513 (Figura 5).

35 En la segunda de las realizaciones, el conjunto de oblea cerámica verde se completa como se muestra en la Figura 6B cortando orificios, por ejemplo, cuatro orificios 609, 611, 613 y 615 completamente a través de la zona central del conjunto de oblea. Se pueden usar más que cuatro orificios si se desea. El orificio 609 intersecta y se encuentra en comunicación de flujo con las rendijas 503 y 509 (Figura 5). De igual forma, el orificio 615 intersecta y se encuentra en comunicación de flujo con las rendijas 505 y 511 (Figura 5). De este modo, los orificios 609 y 615 proporcionan colectores internos de escape en comunicación de flujo con las rendijas 403 y 407 (Figura 4) y con las rendijas de las zonas 507 y 513 con conductos rectangulares (Figura 5). En esta realización, las zonas 617 y 619 de la capa de soporte contienen el material cerámico verde que es el precursor del material de soporte poroso. La zona restante de la capa de soporte, es decir, los orificios 609-615 que rodean a la zona, la zona 617 y la zona 619 contienen la cinta cerámica verde descrita anteriormente que es un precursor del material cerámico denso.

50 Estos conjuntos de oblea cerámica verde posteriormente se someten a combustión para sinterizar todos el material cerámico de los conjuntos. Tras combustión, las configuraciones internas de los conjuntos de obleas completos de las Figuras 6A y 6B permite que el gas fluya a través del orificio 601 ó 609, a través de las rendijas 403 y 407 así como también las rendijas de las zonas 507 y 513, poniendo de este modo en contacto el gas con las superficies de las dos capas de membrana densa activa sobre cada lado de la capa 501 de soporte con conductos central. Tras entrar en contacto con las dos capas de membrana densa activa, el gas fluye hacia el interior del orificio 607 ó 615. Los orificios 603 y 611, y los orificios 605 y 613, no se encuentran en comunicación de flujo con las rendijas internas y con los conductos de la capa 501 de soporte con conductos, ya que estos orificios pasan a través de la región media de la capa de soporte que existe entre las zonas con rendijas 507 y 513. Los orificios 603 y 605, o los orificios 611 y 613, pueden servir como parte del colector de escape de flujo de pila como se ha descrito anteriormente.

60 Los conjuntos de oblea completos de las Figuras 6A y 6B puede presentar una anchura entre 5 y 40 cm, una longitud entre 5 y 40 cm y un espesor entre 1,5 mm y 8 mm.

65 La estructura interna de los conjuntos de oblea descritos anteriormente se encuentra ilustrada en la Fig. 7A, que muestra (no necesariamente a escala) la sección 1-1 interna representativa de las Figuras 6A y 6B. Las capas 701 y 703 de soporte externas del material cerámico poroso se describieron anteriormente como capa 3 de soporte porosa de la Figura 1. Las capas 705 y 707 de membrana densas activas se describieron anteriormente como capa 1 de membrana activa de la Figura 1. La capa 709 de soporte con rendijas corresponde a la capa 401 de soporte con rendijas de la Figura 4 y muestra las partes 711 de los rebordes 405 ó 409 de soporte paralelos de la Figura 4.

También se muestran rendijas 713 abiertas representativas que corresponden a las rendijas paralelas 403 ó 407 de la Figura 4.

Las capas 715 y 717 de conductos de flujo corresponden a la capa de conducto de flujo de la Figura 2 y a la vista ampliada de la Figura 3. Los conductos abiertos 719 representativos corresponden a los conductos abiertos 301 formados por medio de los rebordes 303 de soporte alternativos de la Figura 3. Los rebordes 721 y 723 de soporte intermedios alternativos representativos corresponden a los rebordes 305 de soporte intermedios de la Figura 3. Los conductos abiertos 725 representativos con representativos de los conductos abiertos 301 formados por los rebordes 303 de soporte alternativos de la Figura 3. Los rebordes 727 y 729 de soporte intermedios representativos corresponden a los rebordes 305 de soporte intermedios de la Figura 3. Las rendijas representativas 713 son más anchas que los rebordes 721, 723, 727 y 729 de soporte intermedios, de manera que los conductos 719 y 725 se encuentran en comunicación de flujo por medio de las rendijas abiertas 713.

La estructura interna del conjunto de oblea ejemplar descrito anteriormente se ilustra más en la Figura 7B, que muestra (no necesariamente a escala) una sección interna representativa 2-2 de las Figuras 6A y 6B. Las capas 701 y 703 de soporte externas y las capas 705 y 707 activas densas son idénticas a las de la Figura 7A. La sección 2-2 muestra una vista longitudinal de la capa 709 de soporte con rendijas, vista que corresponde a la sección longitudinal de una parte de la rendija 403 ó 407 de la Figura 4.

Las capas 715 y 717 de conductos de flujo corresponden a la capa de conducto de flujo de la Figura 2 y a la vista ampliada de la Figura 3. La sección 2-2 muestra conductos 301 abiertos de corte transversal y rebordes 303 de soporte alternativos de la Figura 3. Las capas 701 y 703 de soporte porosas, así como las capas densas 705 y 707 también se muestran en la Figura 7B.

En las Figuras 7A y 7B, se puede definir una capa de soporte con conductos por medio de una capa 709 de soporte con rendijas y capas 715 y 717 de conducto de flujo. La capa de soporte con conductos presenta un primer lado definido por medio de la interfase entre el lado interno de la capa densa 705 y la capa 715 de conducto de flujo. La capa de soporte con conductos presenta un segundo lado definido por la interfase que existe entre el lado interno de la capa densa 707 y la capa 717 de conducto de flujo. Partes de la capa densa 705 se encuentran en contacto con los rebordes 303 de soporte alternativos y otras partes no se encuentran en contacto con estos rebordes. De igual forma, partes de la capa densa 707 se encuentran en contacto con los rebordes 303 de soporte alternativos y otras partes no se encuentran en contacto con estos rebordes. De este modo, únicamente partes de una capa densa se encuentran en contacto con un lado de la capa de soporte con conducto y el resto de las partes de la capa densa no se encuentran en contacto con la capa de soporte con conductos.

En una realización alternativa, se puede aplicar un revestimiento fino de material de óxido de metal, multi-componente, de conducción mixta y poroso (no mostrado) sobre las partes de las capas 705 y 707 de membrana densa activa que se encuentran orientadas hacia los conductos abiertos 719 y 725 (Figura 7A) y los conductos abiertos 301 (Figura 7B). Estas partes son las partes de las capas 705 y 707 de membrana densa activa que no se encuentran en contacto con los rebordes 721, 723, 727 y 729 de soporte intermedios (Figura 7A) y los rebordes 303 de soporte alternativos (Figura 7B). Este revestimiento aumenta el área de superficie activa de las capas 705 y 707 de membrana densa activa y favorece la transferencia de masa en la interfase que existe entre las capas 705 y 707 de membrana densa activa y el oxidante o el gas que contiene oxígeno que fluye a través de los conductos de flujo de oxidante. El revestimiento puede comprender uno o más catalizadores de reducción de oxígeno sobre el lado del oxidante. El catalizador o catalizadores pueden comprender metales que se escogen entre o compuesto que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rutenio, oro, plata, bismuto, bario, vanadio, molibdeno, cerio, praseodimio, cobalto, rodio y manganeso.

El revestimiento se puede aplicar haciendo fluir una suspensión de polvo de óxido de metal multi-componente a través de los conductos de la oblea una vez que la oblea ha sido ensamblada, bien en estado verde o después de la sinterización. La suspensión se puede fabricar mezclando polvo de óxido de metal multi-componente con un líquido tal como agua o un disolvente orgánico. De manera opcional, se pueden añadir dispersantes a la suspensión para estabilizar la dispersión de polvo. Se pueden añadir agentes de formación de poros tales como microcelulosa o grafito a la suspensión para contribuir a la formación de porosidad. Posteriormente, se hace fluir la suspensión a través de los conductos de la oblea, llenando los conductos con la misma. A continuación se evapora el líquido de la suspensión desde el interior de la oblea por medio de calentamiento de la misma. Esto deja un revestimiento de polvo de óxido de metal multi-componente sobre la superficie interior de la capa densa así como también sobre las paredes de los conductos de la capa de soporte con conductos. De manera alternativa, se sopla aire u otro gas a través de los conductos después de que la suspensión haya llenado los conductos para sacar el exceso de suspensión, dejando un revestimiento de la suspensión sobre la superficie interior de la capa densa así como también sobre las paredes de los conductos de la capa de soporte con conductos. Posteriormente se seca la suspensión mediante calentamiento de la oblea para retirar el líquido.

Se somete a sinterización parcial el polvo de óxido de metal multi-componente para unir el polvo a la superficie interior de la capa densa. La sinterización del revestimiento se consigue calentando en primer lugar para retirar cualquier líquido o sustancias orgánicas que puedan estar presentes en la suspensión. A continuación se aumenta la

temperatura hasta un valor suficiente para sinterizar de forma parcial el polvo y producir un revestimiento poroso de óxido de metal de multi-componente bien adherido a la superficie interior de la capa densa. Las condiciones típicas son 900-1600 °C durante 0,5-12 horas. El revestimiento poroso puede presentar un espesor de 1 a 100 µm y preferentemente puede presentar un espesor < 50 micrómetros. El revestimiento poroso puede ser 1-50 % poroso y preferentemente puede ser 25-50 % poroso.

El conjunto de oblea completa descrito en las Figuras 4, 5, 6A o 6B, 7A y 7B forma uno de los elementos de repetición básicos de la pila multi-oblea. El otro elemento de repetición es el espaciador cerámico mostrado en las vistas de las Figuras 8A y 8B. El espaciador cerámico está fabricado de un material cerámico escogido, presentan aberturas 801 y 803 separadas por un reborde 805 y presenta una anchura similar a la anchura del conjunto de oblea de las Figuras 6A y 6B. El material cerámico debe ser denso y presenta una anchura similar a la anchura del conjunto de oblea de las Figuras 6A y 6B. El material cerámico debe ser denso y no poroso de forma que el gas no pueda fluir a través de las paredes del espaciador que rodean a las aberturas 801 y 803. La abertura 801 presenta un tamaño para encajar sobre los orificios 601 y 603 de la Figura 6A o os orificios 609 y 611 de la Figura 6B. La abertura 803 presenta un tamaño para encajar sobre los orificios 605 y 607 de la Figura 6A o los orificios 613 y 615 de la Figura 6B. La altura del espaciador (la dimensión vertical de la Figura 8A) puede estar dentro del intervalo de 0,5 mm a 5 mm.

Se puede fabricar una pluralidad de conjuntos de oblea y espaciadores en una pila de membrana cerámica que tiene obleas alternativas y espaciados como se muestra en las vistas frontal y lateral de las Figuras 9A y 9B, respectivamente. Esta pila cerámica se puede fabricar ensamblando componentes cerámicos verdes y sometiendo a combustión el conjunto de pila verde resultante, o de manera alternativa mediante combustión de los componentes cerámicos verdes individuales y juntando los componentes sometidos a combustión con un compuesto de unión como se ha descrito anteriormente.

Las vistas de las Figuras 9A y 9B ilustran la colocación de los componentes de la pila y no se encuentran a escala. La Figura 9A muestra una pluralidad de conjuntos 901 de oblea paralelos y espaciadores 903 apilados de manera congruente y de forma alternativa a lo largo del eje 905. Los conjuntos de oblea se encuentran soportados en el centro de la pila por parte de espaciadores y sobresalen fuera de los bordes de la pila. De manera opcional, se pueden colocar los espaciadores 907 entre las obleas sobre los lados opuestos de la pila como se muestra para proporcionar soporte y reducir el momento de flexión de las obleas cerca de los espaciadores centrales. Estos espaciadores se pueden extender a través de la anchura completa de la pila, es decir, se extienden de manera perpendicular a la página en la Figura 9.A La cubierta 909 se coloca en la parte superior de la oblea de la pila para cerrar los orificios 601, 603, 605 y 607 (Figura 6A) o los orificios 609, 611, 613 y 615 (Figura 6B).

La Figura 9B muestra una vista lateral de la pila que tiene obleas 901, espaciadores 907 y cubierta 909. Esta vista corresponde a la vista del borde vertical de la oblea de las Figuras 6A y 6B. Las aberturas 911 (cada una de las cuales corresponde a la abertura 801 del espaciador en las Figuras 8A y 8B) y los orificios 601 y 603 (Figura 6A) o los orificios 609 y 611 (Figura 6B) forman un colector interno de escape que se extiende a través de la longitud de la pila. De igual forma, las aberturas 913 (cada una de las cuales corresponde a la abertura 803 del espaciador en las Figuras 8A y 8B) y los orificios 605 y 607 (Figura 6A) u orificios 613 y 615 (Figura 6B) forman un colector interno de escape que se extiende a través de la longitud de la pila. Estos dos colectores internos de escape se encuentran en comunicación de flujo a través de las obleas por medio de las rendijas internas y los conductos de la capa de soporte como se ha descrito anteriormente. Una pila completa, una parte de la cual se muestra esquemáticamente en las Figuras 9A y 9B, puede contener entre 1 y 200 obleas y puede tener una altura de 2,5 mm a 2,6 mm. Cuando se ensambla a partir de los componentes de la pila cerámica verde, se puede sinterizar la pila descrita anteriormente mediante combustión a temperaturas dentro del intervalo de 1000-1600 °C durante 0,5 a 12 horas.

De manera alternativa, se puede fabricar la pila descrita anteriormente ensamblando en primer lugar una pluralidad de obleas verdes individuales como se ha descrito anteriormente, preparando una pluralidad de espaciadores verdes como se ha descrito anteriormente, y sinterizando la oblea cerámica verde individual y los sub-componentes de espaciador a una temperaturas de 1000-1600 °C durante 0,5 a 12 horas. Los sub-componentes de la oblea pueden comprender un primer óxido metálico de multi-componente que tiene una primera estructura de cristal que se escoge entre el grupo que consiste en una estructura perovskítica y una estructura de fluorita y el espaciador de sub-componente puede comprender un segundo óxido metálico multi-componente que tiene una estructura cristalina idéntica a la estructura del primer cristal. Las composiciones primera y segunda de óxido metálico multi-componente pueden ser iguales. En el conjunto de pila ejemplar, tanto la oblea como los sub-componentes de espaciador pueden presentar una composición definida por la fórmula  $(La_{0,85} Ca_{0,15})_{1,01} FeO_3$ .

A continuación, la oblea sinterizada y los sub-componentes de espaciador se pueden ensamblar en una pila como se ha descrito anteriormente con referencia a las Figuras 9A y 9B aplicando en cada interfase que existe entre la oblea y el espaciador un material de junta que comprende al menos un óxido de metal. El al menos un óxido de metal puede comprender al menos un metal compartido contenido en al menos el primer óxido metálico multi-componente y el segundo óxido metálico multi-componente. Preferentemente, el material de junta no contiene carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo y telurio. El al menos un óxido de metal del material de junta preferentemente presenta un punto de fusión por debajo de la temperatura de sinterización del primer óxido metálico multi-

componente y por debajo de la temperatura de sinterización del segundo óxido metálico multi-componente. La pila formada de este modo se calienta hasta una temperatura por encima del punto de fusión del al menos un óxido de metal del material de junta, por debajo de la temperatura de sinterización del primer óxido de metal multi-componente, y por debajo de la temperatura de sinterización del segundo óxido metálico multi-componente. Esto da lugar a una pila completa como se ha descrito anteriormente haciendo referencia a las Figuras 9A y 9B.

En un método ejemplar de preparación de las juntas descritas anteriormente, se prepara una tira añadiendo 920,2 gramos de polvo de  $(La_{0,9}Ca_{0,1})_{1,005}FeO_3$  y 9,2 gramos de  $Fe_2O_3$  a un recipiente de polietileno de alta densidad de un litro que contiene un kilogramo de un medio de circonia esférico, 242,1 gramos de tolueno de calidad de reactivo, 60,5 gramos de etanol desnaturalizado y 4,65 gramos de polivinil butiral. Se colocó la tira sobre un dispositivo de agitación de pintura durante 30 minutos. Se añadieron el plastificante (53,56 gramos de ftalato de butil bencilo) y el aglutinante (48,8 gramos de polivinil butiral) al objeto y se colocó de nuevo en el dispositivo de agitación de pintura durante una hora adicional. Se enrolló la tira durante la noche y se midió una viscosidad de 1500 mPa-s usando un viscosímetro a 25 °C. Posteriormente se filtró la tira, de desgasificó y se coló sobre poliéster para prepara una cinta seca de aproximadamente 250  $\mu$ m de espesor. Se cortaron juntas con la forma y dimensiones apropiadas a partir de la cinta y se colocaron entre las obleas y los espaciadores a juntar, formando de este modo una pila. Se aplicó una presión de 170 kPas a las juntas y a la pila, y se calentó lentamente el conjunto hasta 1250 °C para retirar las sustancias orgánicas y para sinterizar el compuesto de la junta, formando de este modo una pila compacta frente a fugas.

Se describe una tecnología similar en dos aplicaciones en trámite expedidas en cualquiera las fechas de las mismas, una titulada "Method of Joining ITM Materials Using a Partially or Fully-Transient Liquid Phase" y que tiene un número de expediente del mandatario 06272 de EE.UU, y la otra titulada "Method of Forming a Joint" y que tiene un número de expediente de mandatario 06067 de EE.UU.

En una realización alternativa, se puede aplicar un revestimiento fino de material de óxido de metal multi-componente, de conducción mixta y poroso sobre las partes de las capas de membrana densa activa de la pila cerámica completa de las Figuras 9A, 9B y 10. Como se ha descrito anteriormente para los conjuntos de oblea, este revestimiento se aplica a las partes de las capas de membrana densa activa que se encuentran orientadas hacia los conductos internos de flujo de gas de oxidante y que no se encuentran en contacto con los rebordes de soporte intermedios y alternativos. En esta realización, se puede aplicar el revestimiento a las zonas internas de la pila cerámica completa incluyendo las capas de membrana densa activa. Este revestimiento aumenta el área de la superficie activa de las capas de membrana densa y activa y favorece la transferencia de masa en la interfase que existe entre las capas de membrana densa activa y el oxidante o el gas que contiene oxígeno que fluye a través de los conductos de flujo de oxidante. El revestimiento puede comprender uno o más catalizadores de reducción de oxígeno sobre el lado del oxidante. El catalizador o catalizadores puede comprender metales que se escogen entre o compuestos que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rutenio, oro, plata, bismuto, bario, vanadio, molibdeno, cerio, praseodimio, cobalto, rodio y manganeso.

El revestimiento se puede aplicar haciendo fluir una suspensión de polvo de óxido de metal multi-componente a través de los conductos de la pila después de que se haya producido el ensamblaje. La suspensión se puede fabricar mezclando polvo de óxido de metal multi-componente con un líquido tal como agua o un disolvente orgánico. De manera opcional, se pueden añadir dispersantes a la suspensión para estabilizar la dispersión de polvo. Se pueden añadir agentes de formación de poros tales como microcelulosa o grafito a la suspensión para contribuir a la formación de porosidad. Posteriormente, se hace fluir la suspensión a través de los conductos de la pila, llenando los conductos con la misma. A continuación se drena el líquido de la suspensión y se seca la suspensión residual del interior de la pila mediante calentamiento de la pila. Esto deja un revestimiento de polvo de óxido de metal multi-componente sobre las superficies interiores de la pila incluyendo las capas densas expuestas. De manera alternativa, se sopla aire u otro gas a través de los conductos después de que la suspensión haya llenado los conductos para sacar el exceso de suspensión, dejando un revestimiento de la suspensión sobre la superficie interior de la capa densa así como también sobre las paredes de los conductos de las capas de soporte con conductos de la pila. Posteriormente se puede secar la suspensión mediante calentamiento de la oblea para retirar el líquido.

Posteriormente, se somete el polvo de óxido de metal multi-componente a sinterización parcial para unir el polvo a la superficie interior de la capa densa. La sinterización del revestimiento se consigue calentando en primer lugar la pila para retirar cualquier líquido o sustancias orgánicas que se encuentren presentes en la suspensión. Posteriormente se aumenta la temperatura hasta un valor suficiente para sinterizar de forma parcial el polvo y producir un revestimiento poroso de óxido de metal de multi-componente bien adherido a la superficies interiores de la pila incluyendo las partes de la superficie expuestas a las capas activas densas. Las condiciones típicas son 900-1600 °C durante 0,5-12 horas.

La pluralidad de pilas cerámicas completas se puede operar a unas temperaturas dentro del intervalo de 650 a 1100 °C para convertir el gas de alimentación que contienen el hidrocarburo reactante y el gas de alimentación oxidante que contiene oxígeno en un producto de oxidación de hidrocarburos y gas de alimentación sin reaccionar. El gas de alimentación que contiene hidrocarburos puede comprender uno o más compuestos de hidrocarburos que contienen

entre uno y seis átomos de carbono. El gas de alimentación que contiene oxígeno puede comprender aire, aire empobrecido en oxígeno o productos de combustión que contienen oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y agua. El producto de oxidación de hidrocarburo puede comprender hidrocarburos oxidados, hidrocarburos parcialmente oxidados, hidrógeno y/o agua. En una aplicación ejemplar, el gas de alimentación que contienen hidrocarburos es gas natural, el gas de alimentación de oxidante es un producto de combustión que contiene oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y agua, y el producto de oxidación de hidrocarburos es gas de síntesis que contiene hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.

El gas fluye en una pila en operación como se muestra en la Figura 10. El gas reactante que contiene hidrocarburos alimenta los flujos de componentes en el interior de la pila y fluye sobre las capas de soporte porosas externas de cada oblea. El gas de reactante y los productos abandonan el lado opuesto de la pila como se muestra. El gas oxidante penetra en la parte inferior de la pila y fluye en sentido ascendente a través de un primer colector interno de escape, a través de la capa de soporte con conductos de cada oblea y en sentido descendente a través del segundo colector interno de escape. El gas oxidante empobrecido en oxígeno abandona la pila como se muestra. De este modo, el oxidante y los gases de reactante fluyen a través de la pila de forma concurrente.

Mientras que los componentes de membrana cerámica plana y de la pila descritos anteriormente presentan una configuración rectangular y cada oblea presenta cuatro zonas de membrana activas, se puede prever otras características y configuraciones que utilizarían los principios descritos anteriormente y que quedarían incluidas en las realizaciones de la presente invención. Las obleas pueden ser cuadradas, redondas o de cualquier otra forma deseada, y pueden presentar más que cuatro o menos que cuatro zonas de membrana activas. Se pueden prever otras configuraciones de los conductos en la capa de soporte con conductos y quedaría incluidas en las realizaciones de la presente invención. Otras configuraciones de colector interno de escape resultan posibles dentro del alcance de la invención y dependen de la forma de la oblea y del número de zonas activas de cada oblea. Por ejemplo, el número y orientación de las rendijas y de los conductos en la capa de soporte con conductos como se ha descrito anteriormente puede variarse con el fin de modificar las características estructurales y de flujo de la capa, y estas variaciones se consideran dentro de las realizaciones de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un conjunto de membrana cerámica plana que comprende una capa densa (1) de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta, en el que la capa densa (1) presenta un primer lado y un segundo lado, una  
 5 capa porosa (3) de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta en contacto con el primer lado de la capa densa (1), y una capa de soporte con conductos (5) en contacto con el segundo lado de la capa densa (1).
2. El conjunto de membrana cerámica plana de la reivindicación 1, en el que la capa densa (1) y la capa porosa (3)  
 10 están formadas por un material de óxido de metal multi-componente con la misma composición.
3. El conjunto de membrana cerámica plana de la reivindicación 1, en el que la capa densa (1), la capa de soporte con conductos (5) y la capa porosa (3) están formadas por un material de óxido de metal multi-componente con la  
 15 misma composición.
4. El conjunto de membrana cerámica plana de la reivindicación 1 ó 3, en el que al menos uno de los materiales de óxido de metal multi-componente de conducción mixta comprende uno o más componentes que presentan la fórmula general  
 20  $(La_xCa_{1-x})_y FeO_{3-\delta}$
- en la que  $1,0 > x > 0,5$ ,  $1,1 \geq y > 1,0$ , y  $\delta$  es un número que da lugar a la composición de carga de materia neutra.
5. El conjunto de membrana cerámica plana de la reivindicación 1, en el que la capa porosa (3) comprende uno o  
 25 más catalizadores que comprenden metales que se escogen entre o compuestos que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, oro, níquel, cobalto, cobre, potasio y sus mezclas.
6. El conjunto de membrana cerámica plana de la reivindicación 1, en el que la capa porosa (3) de material de óxido  
 30 de metal multi-componente de conducción mixta se encuentra en contacto con las partes del primer lado de la capa densa (1) y en el que el conjunto de membrana cerámica plana además comprende un revestimiento de material de óxido de metal multi-componente, de conducción mixta y poroso sobre las partes del segundo lado de la capa densa (1) que no se encuentran en contacto con la capa de soporte con conductos cerámica (5).
7. El conjunto de membrana cerámica plana de la reivindicación 6, en el que el revestimiento incluye uno o más  
 35 catalizadores de reducción de oxígeno que comprenden metales que se escogen entre o compuestos que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rutenio, oro, plata, bismuto, bario, vanadio, molibdeno, cerio, praseodimio, cobalto, rodio y manganeso.
8. Un conjunto de oblea cerámica plana que comprende  
 40 (a) una capa de soporte con conductos cerámica y plana que tiene un primer lado y un segundo lado;  
 (b) una primera capa densa (705, 707) de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en el que partes del lado interno se encuentran en contacto con el  
 45 primer lado de la capa de soporte con conductos cerámica;  
 (c) una primera capa de soporte externa (701, 703) que comprende un material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta poroso y que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la primera capa densa (705, 707),  
 (d) una segunda capa densa (705, 707) de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que presenta un lado interno y un lado externo, en la que partes del lado interno se encuentran en contacto  
 50 con el segundo lado de la capa de soporte con conductos cerámica; y  
 (e) una segunda capa de soporte externa (701, 703) que comprende un material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta poroso y que presenta un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la segunda capa densa (705, 707).  
 55
9. El conjunto de oblea cerámica plana de la reivindicación 8 que además comprende  
 60 (f) un revestimiento de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta y poroso sobre las partes de los lados internos de la primera y segunda capas densas (705, 707) que no se encuentran en contacto con el primer y el segundo lados de la capa de soporte con conductos cerámica.
10. El conjunto de oblea cerámica plana de la reivindicación 9, en el que el revestimiento incluye uno o más  
 65 catalizadores de reducción de oxígeno que comprenden metales que se escogen entre o compuestos que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rutenio, oro, plata, bismuto, bario, vanadio, molibdeno, cerio, praseodimio, cobalto, rodio y manganeso.

11. El conjunto de oblea cerámica plana de la reivindicación 8, en el que

la capa de soporte con conductos cerámica plana presenta un primer lado, un segundo lado, una periferia y una pluralidad de conductos de flujo (719, 725) que se extienden a través de la capa de soporte con conductos entre los lados primero y segundo y que se extienden desde una primera zona en el interior de la periferia hasta una segunda zona en el interior de la periferia, en la que los conductos de flujo (719, 725) ponen la primera zona y la segunda zona en comunicación de flujo; y

la primera capa densa (705, 707) de material de óxido de metal, de multi-componente y de conducción mixta presenta un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el primer lado de la capa con conductos cerámica;

la primera capa de soporte externa (701, 703) comprende un material cerámico poroso, presentando la capa un lado interno, un lado externo y una periferia, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la primera capa densa (705, 707),

la segunda capa densa (705, 707) de material de óxido de metal, multi-componente y de conducción mixta presenta un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el segundo lado de la capa con conducto cerámica;

la segunda capa de soporte externa (701, 703) comprende un material cerámico poroso, presentando la capa un lado interno, un lado externo y una periferia, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la segunda capa densa (705, 707); y en la que el conjunto de oblea cerámica plana comprende además

(f) una primera abertura que se extiende a través del conjunto con forma de capas definido por (a) a (e) desde un primer lado hasta un segundo lado del conjunto con forma de capas, en la que el primer lado está definido por el lado externo de la primera capa de soporte externa (701, 703) y el segundo lado está definido por el lado externo de la segunda capa de soporte externa (701, 703), y en la que la primera abertura pasa a través de la primera zona de la capa de soporte con conductos y se encuentra en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos de flujo de la capa de soporte con conductos; y

(g) una segunda abertura que se extiende a través del conjunto de oblea cerámica plana desde el primer lado hasta el segundo de sus lados, en la que la segunda abertura pasa a través de la segunda zona de la capa de soporte con conductos y se encuentra en comunicación de flujo con la pluralidad de conductos de flujo de la capa de soporte con conductos.

12. El conjunto de oblea cerámica plana de la reivindicación 11, en el que las capas de soporte externas primera y segunda (701, 703) comprenden un material cerámico denso que rodea a la primera y segunda aberturas.

13. El conjunto de oblea cerámica plana de la reivindicación 12, en el que las capas de soporte externas primera y segunda (701, 703) comprenden un material cerámico denso adyacente a la periferia.

14. Una pila de membrana cerámica que comprende

(a) la pluralidad de conjuntos de oblea cerámica y plana de la reivindicación 11, conteniendo cada conjunto de oblea cerámica y plana un primer óxido de metal multi-componente; y

(b) una pluralidad de espaciadores cerámicos, conteniendo cada espaciador un segundo óxido de metal multi-componente, en el que cada espaciador presenta una primera superficie, un segunda superficie generalmente paralela a la primera superficie, una primera abertura de colector de escape que se extiende desde la primera superficie hasta la segunda superficie y una segunda abertura de colector de escape que se extiende desde la primera superficie hasta la segunda superficie;

en la que la pila está formada por espaciadores cerámicos alternativos y conjuntos de oblea cerámica plana en la dirección axial de manera que las primeras aberturas de colector de escape de los espaciadores y las primeras aberturas de los conjuntos con forma de capas se encuentran alineadas para formar un primer colector de escape que se extiende a través de la pila perpendicular a los conjuntos de oblea cerámica plana, y de manera que las segundas aberturas de colector de escape de los espaciadores y las segundas aberturas de los conjuntos con forma de capas se encuentran alineadas para formar un segundo colector de escape que se extiende a través de la pila perpendicular a los conjuntos de oblea cerámica plana.

15. La pila de membrana cerámica de la reivindicación 14, que además comprende un material de junta en cada interfase que existe entre el conjunto de oblea cerámica plana y un espaciador cerámico, en la que el material de junta comprende al menos un óxido de metal que presenta al menos un metal compartido presente en al menos uno del primer óxido metálico multi-componente y el segundo óxido metálico multi-componente, y en la que el material de junta presenta un punto de fusión por debajo de la temperatura de sinterización del primer óxido metálico multi-componente y por debajo de la temperatura de sinterización del segundo óxido metálico multi-componente.

16. Un proceso para la oxidación de hidrocarburos que comprende

(a) proporcionar un conjunto de reactor de membrana cerámica plana que comprende una capa densa (1, 705, 707) de material de óxido de metal, multi-componente de conducción mixta, en el que la capa densa (1,

- 705, 707) presenta un primer lado y un segundo lado, una capa de soporte (3, 701, 703) que comprende un óxido de metal, de multi-componente de conducción mixta poroso en contacto con el primer lado de la capa densa (1, 705, 707), y una capa de soporte con conductos cerámica (5) en contacto con el segundo lado de la capa densa (1, 705, 707);
- 5 (b) hacer pasar un gas de alimentación de oxidante que contiene oxígeno a través de la capa con conductos cerámica (5) y en contacto con el segundo lado de la capa densa (1, 705, 707);
- (c) permear los iones de oxígeno a través de la capa densa (1, 705, 707) y proporcionar oxígeno sobre el primer lado de la capa densa (1, 705, 707);
- 10 (d) poner en contacto el gas de alimentación caliente que contiene hidrocarburos con la capa de soporte (3, 701, 703) en el que el gas de alimentación que contiene hidrocarburos difunde a través de la capa de soporte (3, 701, 703); y
- (e) hacer reaccionar el gas de alimentación que contienen hidrocarburos con el oxígeno para dar lugar a un producto de oxidación de hidrocarburo.
- 15 17. El proceso de oxidación de hidrocarburos de la reivindicación 16, en el que el gas de alimentación que contiene hidrocarburos comprende uno o más compuestos de hidrocarburos que contienen entre uno y seis átomos de carbono.
18. El proceso de oxidación de hidrocarburos de la reivindicación 16 en el que el gas de alimentación oxidante que contiene oxígeno se escoge entre el grupo que consiste en aire, aire empobrecido de oxígeno y productos de combustión que contienen oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y agua.
- 20 19. El proceso de oxidación de hidrocarburos de la reivindicación 16, en el que el producto de oxidación de hidrocarburos comprende hidrocarburos oxidados, hidrocarburos parcialmente oxidados, hidrógeno y agua.
- 25 20. El proceso de oxidación de hidrocarburos de la reivindicación 16 en el que el gas de alimentación oxidante que contienen oxígeno y el gas de alimentación que contiene hidrocarburos fluyen de manera concurrente a través del conjunto de reactor de membrana cerámica.
- 30 21. El proceso de oxidación de la reivindicación 16, en el que la capa de soporte (3, 701, 703) comprende uno o más catalizadores que comprenden metales que se escogen entre o compuestos que contienen metales que se escogen entre el grupo que consiste en platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, oro, níquel cobalto, cobre, potasio y sus mezclas.
- 35 22. Un método para preparar un conjunto de membrana cerámica plana que comprende
- (a) proporcionar una estructura de membrana cerámica plana que comprende una capa densa (1) de material de óxido de metal, de multi-componente de conducción mixta, en la que la capa densa (1) presenta un primer lado y un segundo lado, una capa porosa (3) de material de óxido de metal de multi-componente de conducción mixta en contacto con el primer lado de la capa densa (1), y una capa de soporte con conductos cerámica (5) en contacto con partes del segundo lado de la capa densa (1); y
- 40 (b) aplicar un revestimiento de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta y poroso a las partes de la superficie de la capa densa (1) que no se encuentran en contacto con la capa de soporte con conductos (5).
- 45 23. Un método para preparar un conjunto de oblea cerámica plana que comprende
- (a) proporcionar una estructura de oblea cerámica plana que comprende
- (1) una capa de soporte con conductos, cerámica y plana que tiene un primer lado y un segundo lado;
- 50 (2) una primera capa densa (705, 707) de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que partes del lado interno está en contacto con el primer lado de la capa de soporte con conductos cerámica;
- (3) una primera capa de soporte externa (701, 703) que comprende un material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta y poroso y que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la primera capa densa (705, 707),
- 55 (4) una segunda capa densa (705, 707) de material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta que tiene un lado interno y un lado externo, en la que partes del lado interno están en contacto con el segundo lado de la capa con conductos cerámica; y
- (5) una segunda capa de soporte externa (701, 703) que comprende material de óxido de metal multi-componente de conducción mixta y poroso y que tiene un lado interno y un lado externo, en la que el lado interno se encuentra en contacto con el lado externo de la segunda capa densa (705, 707);
- 60 (b) hacer fluir una suspensión de polvo de óxido de metal multi-componente suspendida en un líquido a través de una capa de soporte con conductos y depositar una capa que comprende el polvo de óxido de metal y el líquido sobre las superficies interiores de la capa de soporte con conductos, la primera capa densa (705, 707) y la segunda capa densa (705, 707); y
- 65

(c) evaporar el líquido de la capa para formar un revestimiento de polvo de óxido de metal multi-componente sobre las superficies interiores de la capa de soporte con conductos, la primera capa densa (705, 707) y la segunda capa densa(705 ,707).

- 5 24. El método de la reivindicación 23, que además comprende sinterizar parcialmente el revestimiento mediante calentamiento del conjunto de oblea cerámica plana a temperaturas de entre 900 °C y 1600 °C durante 0,5 a 12 horas.

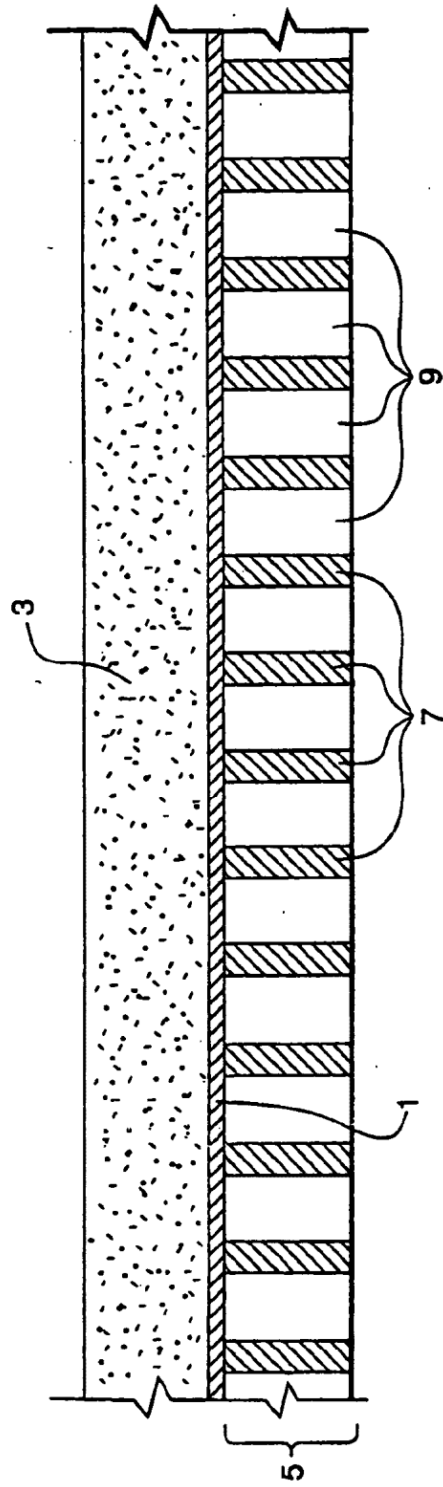


FIG. 1

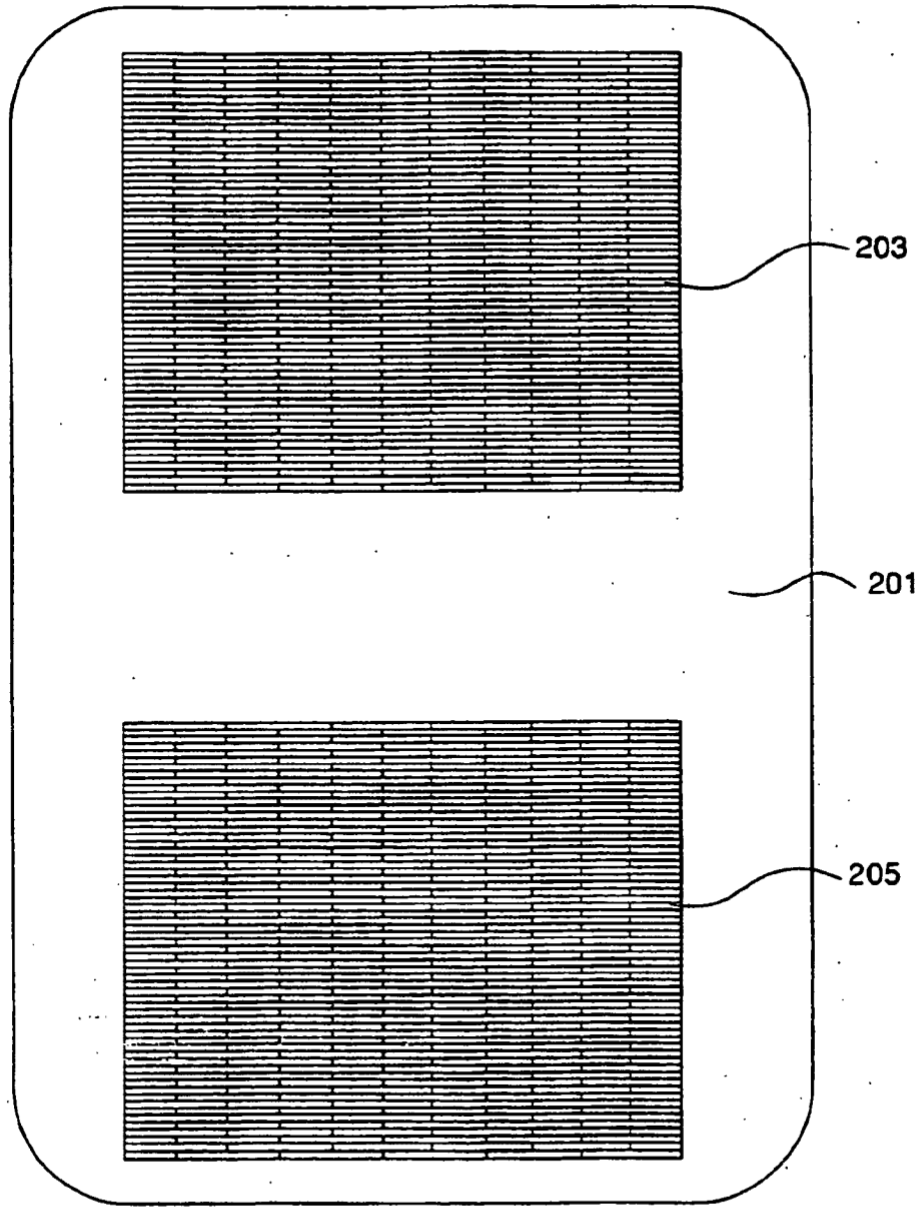


FIG. 2

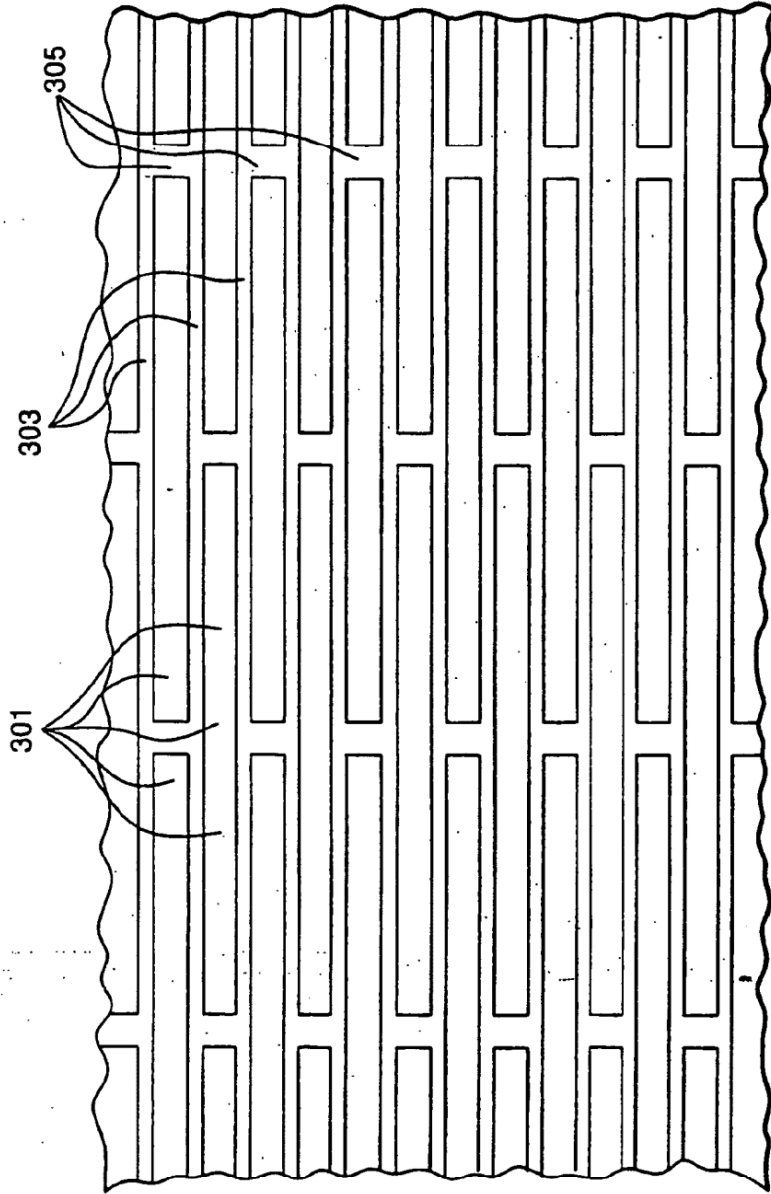


FIG. 3

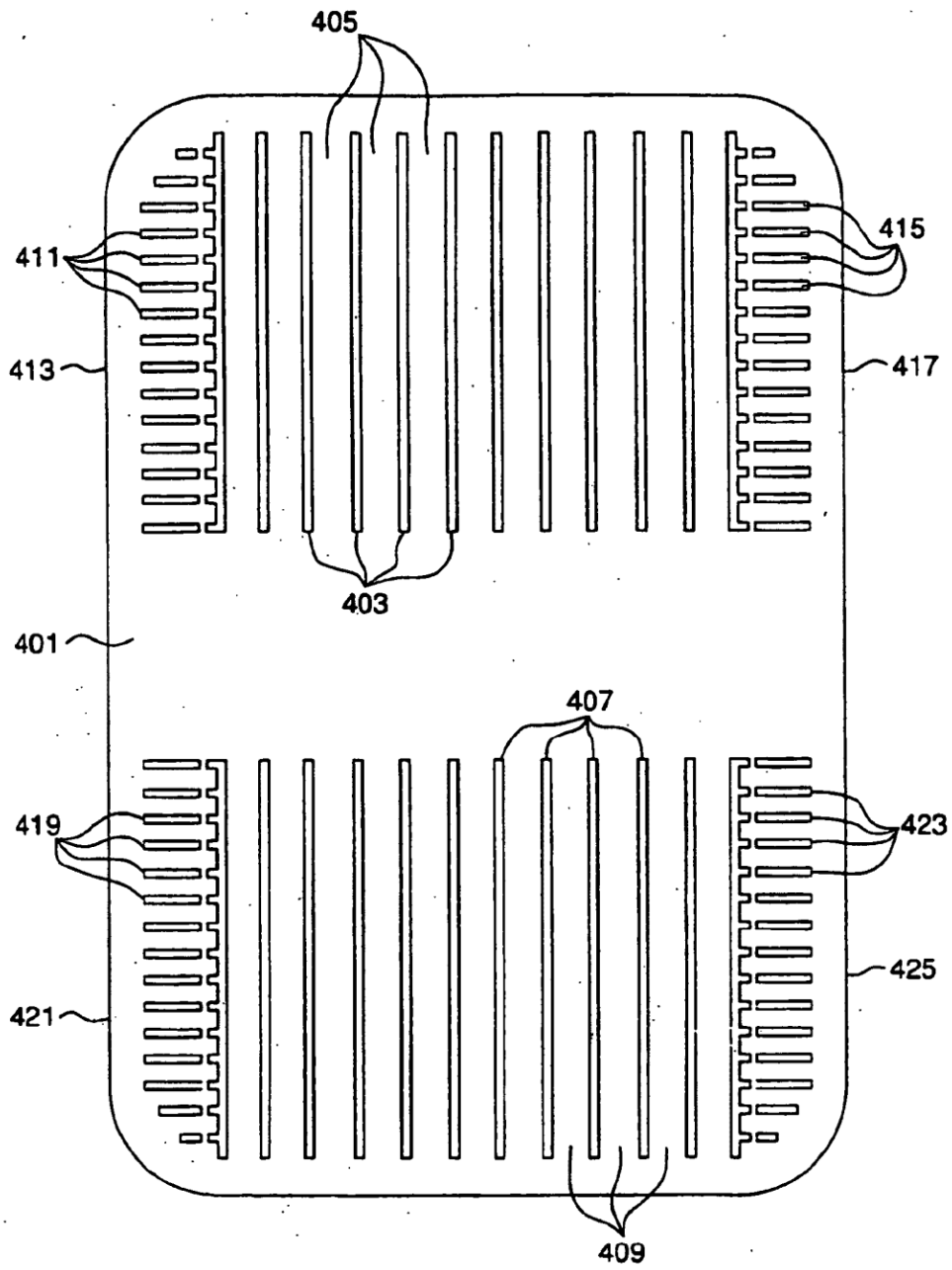


FIG. 4

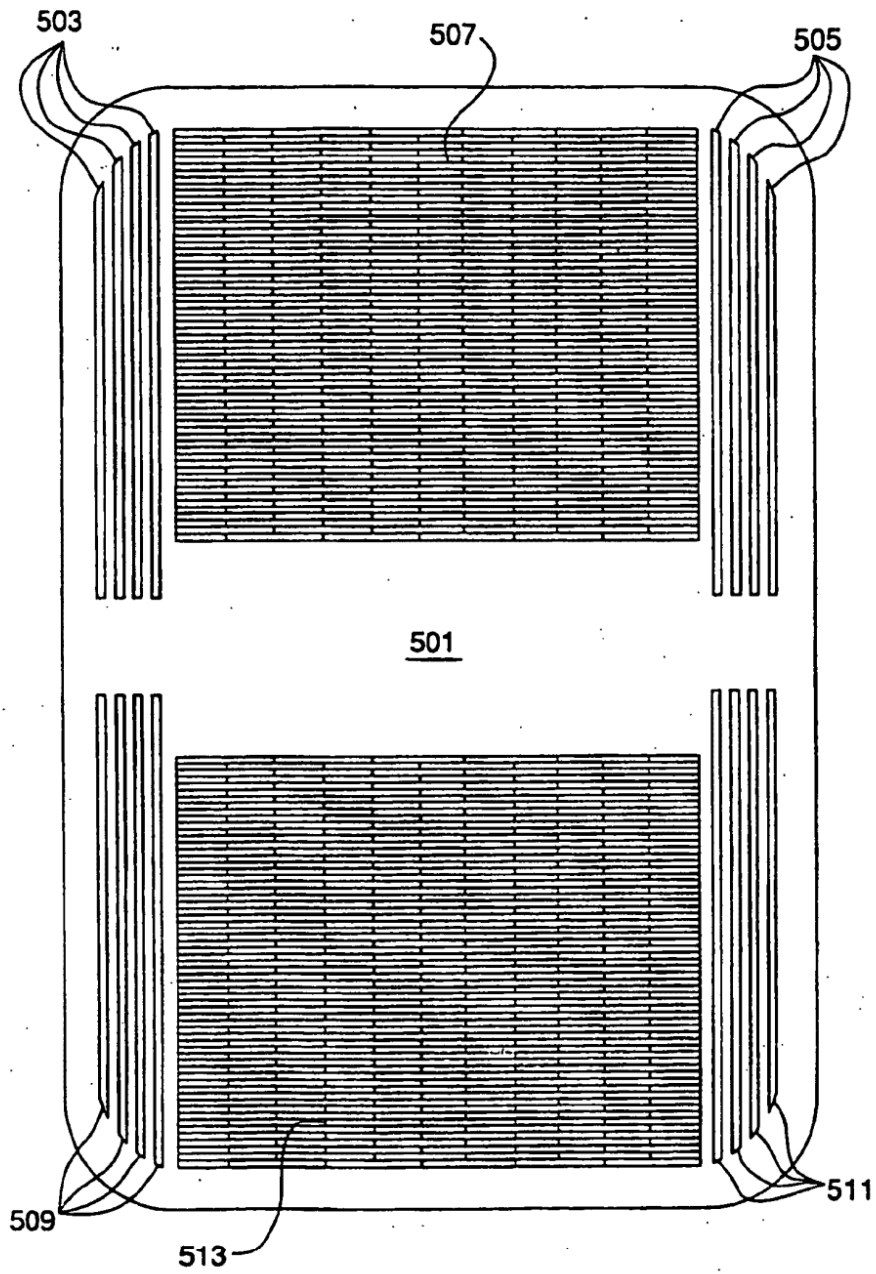


FIG. 5

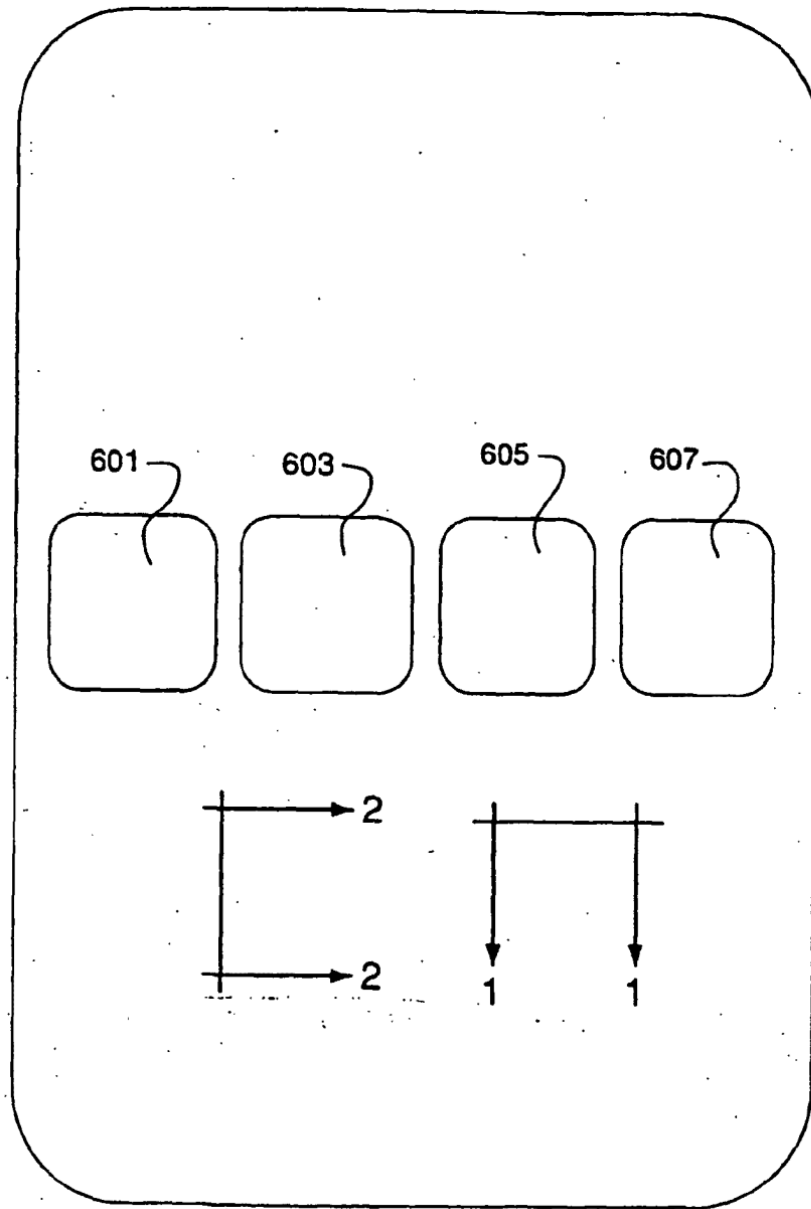


FIG. 6A

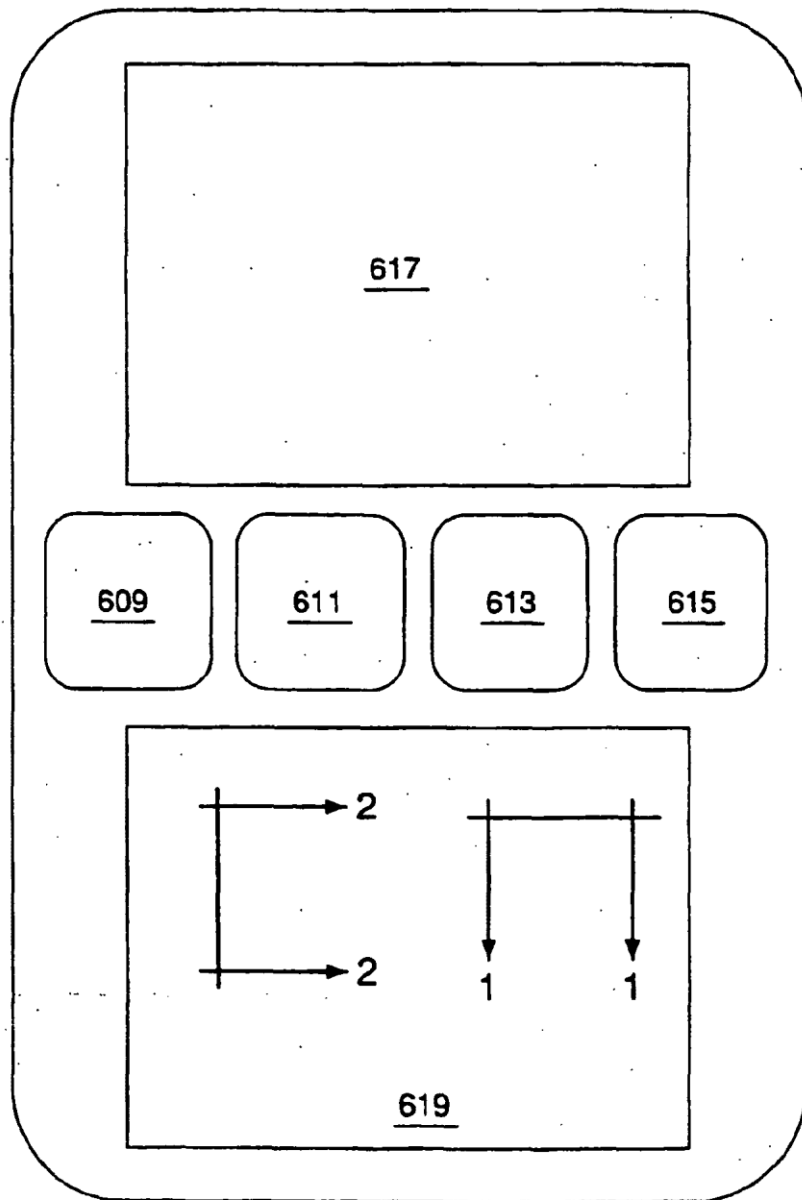


FIG. 6B

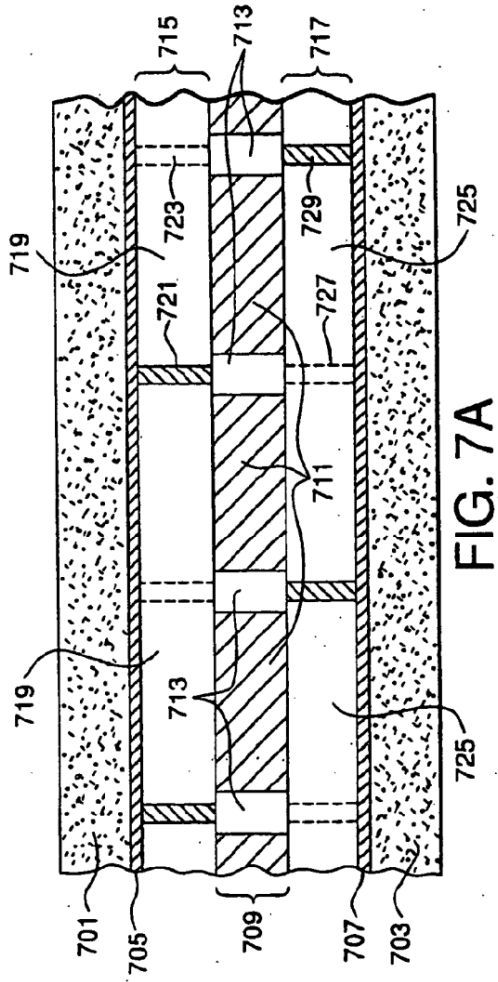


FIG. 7A

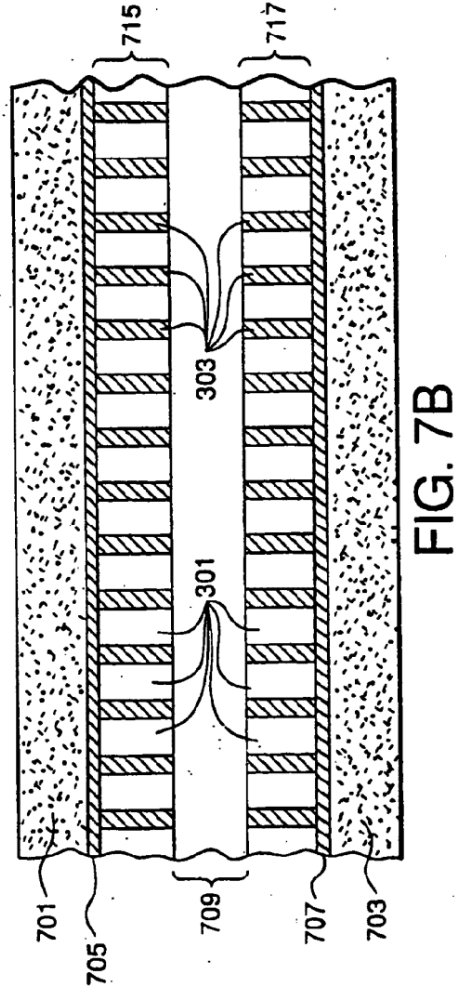


FIG. 7B

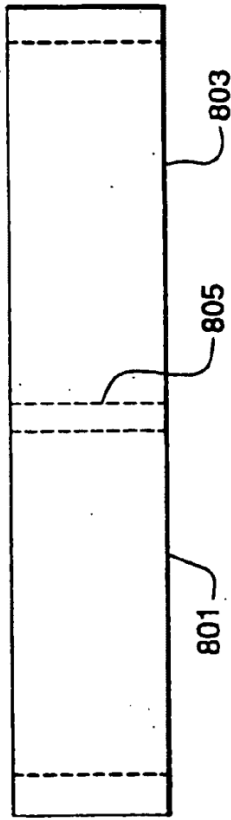


FIG. 8A

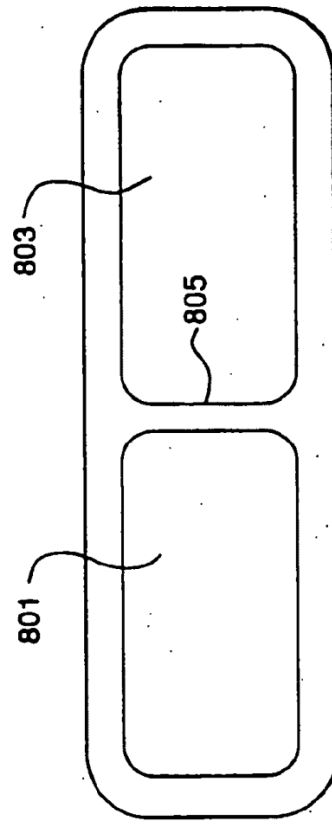


FIG. 8B

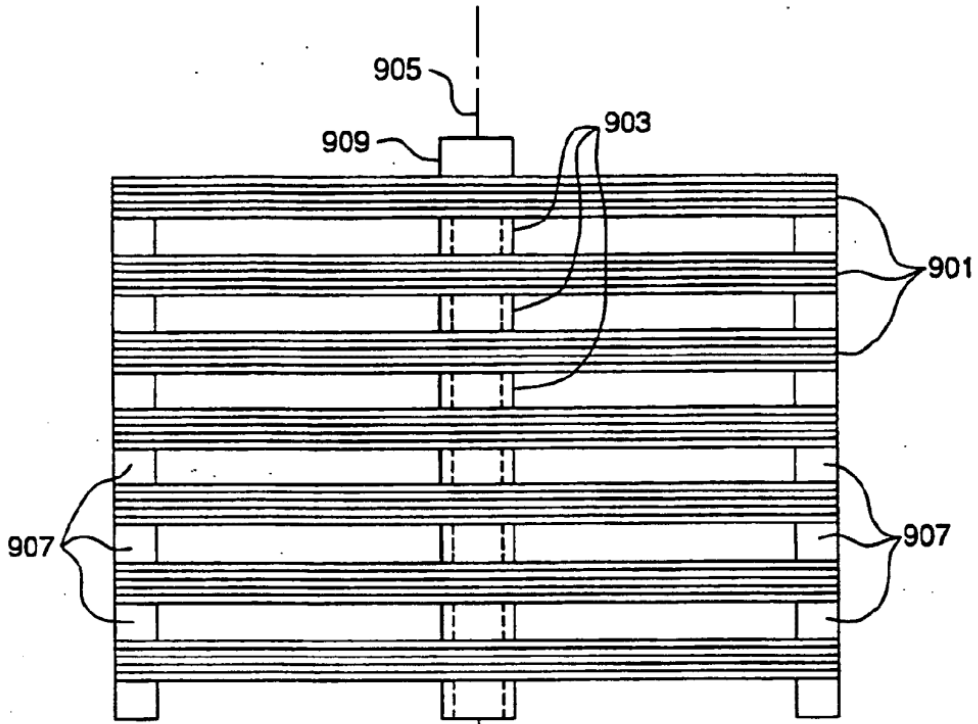


FIG. 9A

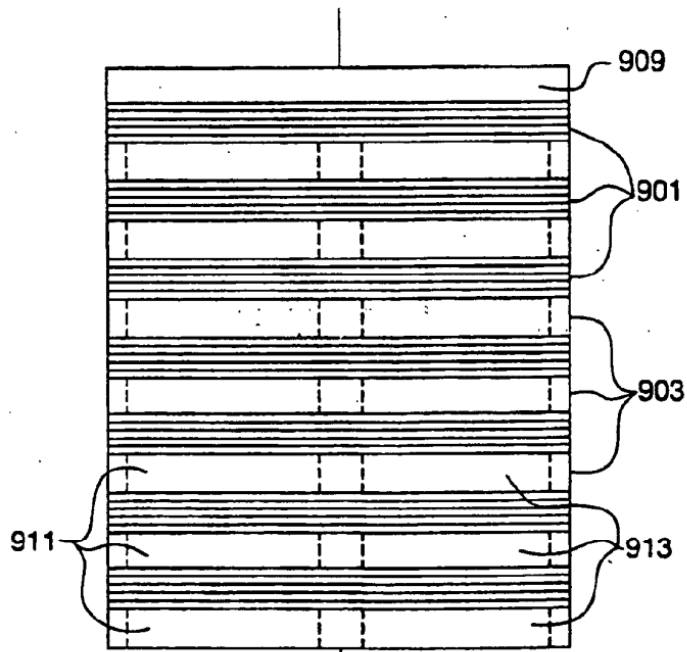


FIG. 9B

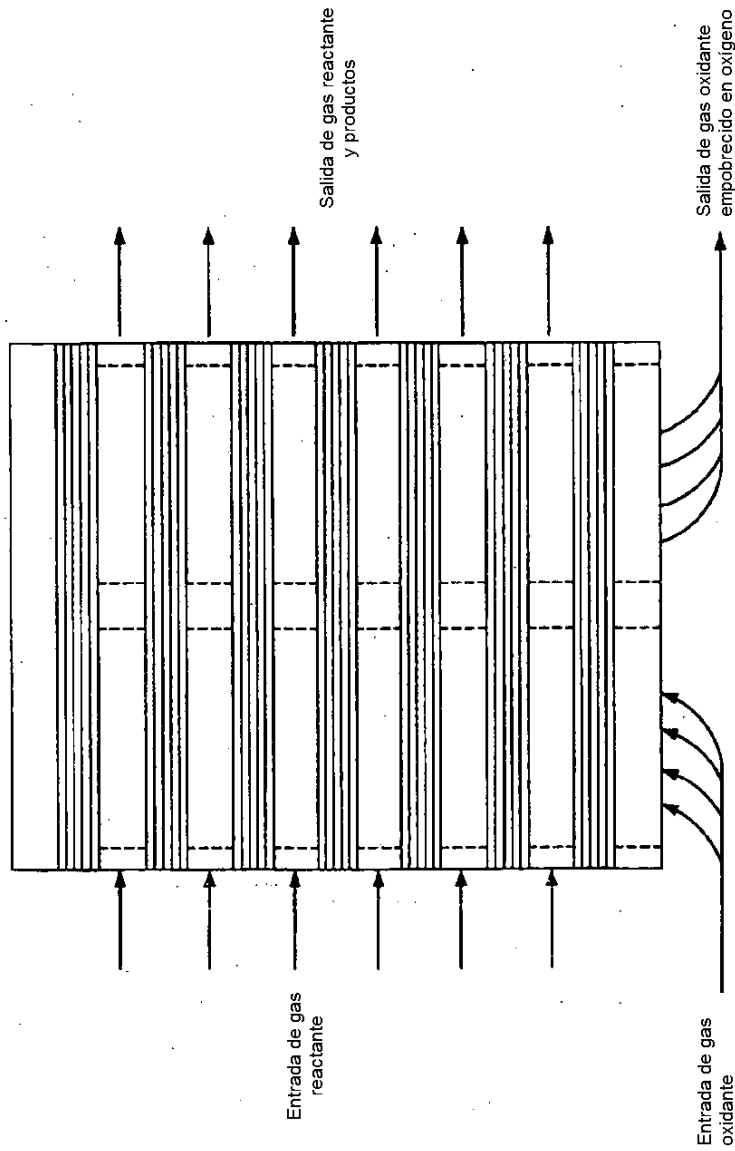


FIG. 10