

431309

10 DIC. 1974

P.- 58.822

L-9465-SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

Int. Cl.² C01B

establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York
10017, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR OXIGENO DE UNA MEZCLA
GASEOSA QUE CONTIENE OXIGENO"

(Clase Internacional C01b)

El presente invento está relacionado con un método para separar oxígeno del aire, un material de intercambio de oxígeno útil para el mismo, y con un método para preparar dicho material. Más particularmente, el invento
5 está relacionado con los materiales de óxidos de praseodimio y cerio, que son útiles en los procesos de separación de aire, y con un método de preparar dichos materiales de óxidos.

La creciente demanda industrial de oxígeno puro
10 ha concentrado la atención científica en las técnicas químicas para separar el oxígeno del nitrógeno y de los demás gases que se encuentran mezclados en la atmósfera. Entre los métodos físicos conocidos de separación de aire, la destilación fraccionada de aire licuado es con mucho el
15 proceso comercial más ampliamente utilizado.

En la mayor parte de los procesos químicos que se han investigado se ha preconizado la capacidad de ciertos compuestos o elementos químicos de sufrir una reacción química reversible con el oxígeno, de tal manera que
20 se combinen selectivamente con el oxígeno en la atmósfera bajo un conjunto de condiciones de trabajo (es decir, temperatura y presión) y después de lo cual se descompongan bajo un conjunto diferente de condiciones para dar oxígeno y el reactivo original. Se han considerado numerosos métodos
25 para ciclar el material portador de oxígeno. Por ejem-

plo, se ha propuesto que la masa de la reacción química esté en la forma de un lecho fijo con la atmósfera gaseosa en contacto con el mismo efectuando ciclos mediante oscilaciones de presión y/o de temperatura. Alternativamente, se ha sugerido que la masa reaccionante se mueva continuamente a través de zonas de absorción y desorción, utilizando técnicas convencionales de lechos fluidizados.

Aunque es atractivo desde el punto de vista conceptual, el uso de masas de reacción química reversible para la separación de aire no ha demostrado ser comercialmente factible por razones que varían con la masa de la reacción particular que se estudiaba. Tres procesos bien conocidos -el proceso Mallet, el proceso Brin y el proceso duMotay- se revisan en la patente norteamericana N° 3.579.292, dirigida a un proceso químico de separación de aire caracterizado por la reacción reversible del óxido de estroncio con oxígeno para formar peróxido de estroncio.

En general, antes de que un proceso químico para fabricar oxígeno se pueda considerar práctico desde un punto de vista comercial, hay tres requisitos principales que se deben cumplir. Estos son: (1) una masa reaccionante que tenga un equilibrio químico reversible con el oxígeno a temperaturas de trabajo razonable-

mente bajas y a presiones convenientes, por ejemplo, presiones de equilibrio de oxígeno superiores a unas 0,2 atmósferas por debajo de unos 500°C, (2) cargas utilizables de oxígeno y rápida cinética intrínseca para que se puedan alcanzar velocidades de reacción relativamente rápidas con fuerzas prácticas de excitación, y (3) estabilidad química y física, tal que: (a) no existan reacciones secundarias competitivas, (b) las velocidades de reacción no varíen con el tiempo, especialmente durante ciclos repetidos, (c) la masa reaccionante sea relativamente inerte a los contaminantes del aire tales como el CO₂ y el H₂O, y (d) se pueda manipular y utilizar el material sin pérdidas indebidas por rozamiento, sinterización o vaporización, por ejemplo.

Se han sugerido en la técnica los óxidos de praseodimio como materiales de intercambio de oxígeno para un proceso de separación de aire. En un artículo publicado en la revista "Journal of Chemical Education" (Volumen 40, 1963, página 150), P.A. Faeth y A. F. Clifford propusieron el uso de un sistema de Pr-O para generar oxígeno, a fin de aprovechar la relativa facilidad con que se puede extraer oxígeno de los óxidos de praseodimio y combinarse con estos óxidos. Sin embargo, desgraciadamente las condiciones de trabajo que se re-

quieren para generar oxígeno son tan impracticables como para impedir cualquier interés serio en los óxidos de praseodimio como materiales comercialmente factibles para reacciones químicas. Por ejemplo, se ha establecido que la presión de equilibrio de O_2 no debe ser mayor de 160 mm. a temperaturas menores de $900^\circ C$. Por tanto, si se llevase a cabo la reacción a una escala comercial, las temperaturas de trabajo extremadamente elevadas necesitarían unos reactores resistentes al calor y unos equipos de circulación relativamente caros. Además, una presión máxima de oxígeno de 160 mm. necesitaría un bombeo de vacío durante el ciclo de disociación, seguido de una cantidad anormal de compresión de gas con el fin de entregar el oxígeno generado a una presión de trabajo práctica. Más aún, el cambio de temperatura de alrededor de $450^\circ C$ que se efectuó para ciclar el reactivo de óxido de praseodimio desde una fase oxidada hasta una fase reducida sería económicamente prohibitivo en relación con el calentamiento y enfriamiento continuos de una gran masa de material en un intervalo de temperatura de varios centenares de grados.

De acuerdo con lo anterior, un objeto de este invento es proporcionar un proceso comercialmente factible para separar oxígeno de una mezcla de gas que

contiene oxígeno, caracterizado por una masa de reacción química que tiene un equilibrio muy reversible con el oxígeno y una carga de oxígeno relativamente grande (es decir, por encima del 0,5% en peso) a temperaturas inferiores a 500°C.

5

Otro objeto de este invento es proporcionar un proceso para separar oxígeno de una mezcla de gas que contiene oxígeno, en el que la masa de reacción química tiene unas velocidades de oxidación y disociación relativamente rápidas que no son sustancialmente afectadas por la presencia de CO_2 y/o de H_2O en dicha mezcla que contiene oxígeno.

10

Otro objeto de este invento es proporcionar nuevos óxidos de praseodimio y cerio que son adecuados para utilizarlos en el proceso de separación anteriormente descrito.

15

Todavía otro objeto de este invento es proporcionar un proceso para preparar los nuevos óxidos antes citados de praseodimio y cerio.

20

Estos y otros objetos, que resultarán evidentes a partir de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones, se logran de acuerdo con el presente invento, uno de cuyos aspectos está relacionado con un proceso para separar oxígeno de una mezcla de gas que contiene oxígeno que comprende las etapas de:

25

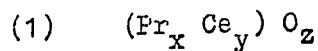
(1) Oxidar una masa reaccionante que está constituida por un óxido de praseodimio y cerio en un estado disociado poniéndola en contacto con dicha mezcla de gas que contiene oxígeno, convirtiendo de ese modo al menos una parte de dicha masa reaccionante en un estado relativamente más oxidado,

(2) Separar la masa oxidada de reacción de la mezcla de gas empobrecida en oxígeno,

(3) Disociar al menos una parte de dicha masa oxidada de reacción para formar un estado relativamente más reducido de óxido de Pr-Ce, liberando oxígeno de ese modo, y

(4) Separar dicho oxígeno liberado de dicho estado reducido de óxido de Pr-Ce.

Los materiales reactivos definidos por el presente invento comprenden una amplia gama de soluciones de sólidos de óxidos no estequiométricos que tienen la fórmula química general:



donde:

x e y definen las cantidades molares relativas de cationes (Pr y Ce) en los materiales de óxidos, siendo igual a 1,0 la suma de x e y, y

z varía desde 1,0 a 2,0.

Para $z = 2,0$ los materiales de óxidos están en su estado totalmente oxidado, mientras que para $z = 1,5$, los óxidos se encuentran en su límite inferior de disociación, que corresponde a las bien conocidas fases de sesquióxidos de los elementos lantánidos, tales como el Pr_2O_3 . Se puede utilizar la fórmula general mostrada en la ecuación (1) para caracterizar el estado de oxidación de la masa total reaccionante. El estado de oxidación describe el contenido de oxígeno de la masa. Se puede cambiar oxidando parte de la masa reaccionante, con lo que se aumenta el valor de z , o disociando parte de la masa reaccionante, con lo que disminuye el valor de z . Los términos "disociación" y "reducción" se han utilizado de forma intercambiable en toda la memoria descriptiva y en las reivindicaciones.

Por supuesto, para los expertos en la técnica será evidente que los términos "oxidado" y "disociado" son relativos. Es decir, un estado de una masa determinada se puede considerar "disociado" respecto a un segundo estado que tenga un valor de z más alto, y "oxidado" con respecto a un tercer estado que tenga un valor de z más bajo. Así, por ejemplo, un material de óxido que tenga la fórmula general mostrada en la ecuación (1) y que posea un valor de z igual a 1,8 estaría

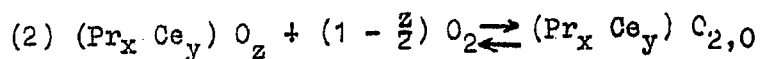
en un estado reducido si se hiciese recorrer un ciclo al reactivo entre valores de z iguales a 1,8 y 1,9. Todavía, se consideraría "oxidado" si se hiciera recorrer un ciclo al óxido entre valores de z iguales a 1,8 y 1,7.

5

El término "tanto por ciento molar de Pr" tal como se utiliza en la presente memoria con referencia a los materiales de óxidos es sobre una base exenta de oxígeno. Es decir, se define como (moles de Pr)/ (moles de Pr + moles de Ce).

10

El proceso de separación de aire del presente invento se puede caracterizar por la reacción reversible:



15

donde x, y, z tienen la significación definida anteriormente.

En la práctica, no es necesario que el valor de z varíe desde 1,5 hasta 2,0 para que sea útil. Las variaciones más pequeñas, tales como desde alrededor de 1,88 hasta 1,98, son más prácticas debido a las propiedades termodinámicas de estos materiales.

20

Como una cuestión práctica, la proporción molar de Pr a Ce en el material de óxido se puede variar en un amplio intervalo para los fines de la separación.

25

5 ración de aire. Además, dependiendo de la proporción molar particular de Pr, cada reactivo se caracteriza por unas propiedades termodinámicas y cinéticas de carácter único. Por tanto, la elección de un reactivo químico para un proceso determinado de separación de aire irá regida generalmente por los requisitos del proceso.

10 Otro aspecto del presente invento está relacionado con nuevas masas reaccionantes que comprenden óxidos de praseodimio y cerio que contienen cantidades pequeñas de un impurificante superficial.

15 Aunque la separación química de aire se puede llevar a cabo de un modo efectivo utilizando un material de óxido de Pr-Ce tal como el descrito anteriormente en la presente memoria, la inclusión de un impurificante superficial, tal como el ión plata (por ejemplo, un 0,4% en peso) aumenta inesperadamente la resistencia del material de óxido a los efectos del CO_2 y del H_2O . Así, la disminución relativamente grande en las velocidades de oxidación y reducción que generalmente se observan con los reactivos químicos (incluyendo los óxidos de Pr-Ce) en presencia de CO_2 y H_2O , se evita sustancialmente con la impurificación con plata. Por tanto, los materiales reactivos impurificados resultan bien apropiados para operaciones cí-

20

25

clicas a largo plazo con aire atmosférico u otra mezcla gaseosa que contenga oxígeno y cantidades apreciables de CO_2 y H_2O .

5 Un tercer aspecto del presente invento está relacionado con un método de preparar las masas reaccionantes antes mencionadas, comprendiendo las etapas de:

(1) Poner en contacto: (a) una solución acuosa que contiene las sales nitrato de Pr, Ce y un
10 elemento impurificante seleccionado del grupo constituido por plata, vanadio, manganeso, cobre, molibdeno, wolframio, platino, talio, plomo y bismuto, y
(b) una cantidad superior a la estequiométrica de reactivo precipitante respecto a la cantidad molar de Pr
15 y Ce presente en dicha solución acuosa, siendo seleccionado dicho reactivo precipitante del grupo constituido por carbonato amónico, oxalato amónico, hidróxido amónico y ácido oxálico, formando de ese modo un precipitado.

20 (2) Separar el material precipitado en la etapa (1) de dicha solución acuosa,

(3) Secar el material precipitado, y

(4) Calcinar dicho material precipitado a una temperatura de alrededor de 600° hasta 1.000°C para
25 descomponer el compuesto precipitado y formar un

óxido de praseodimio y cerio que contiene un impurificante.

5 El término "calcinar" tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a calentar por llama directa o calentar indirectamente al aire el precipitado, con preferencia a una temperatura desde alrededor de 800^o-900^oC.

10 La figura 1 es ilustrativa de las isotermas de presión-composición para óxidos de praseodimio y cerio, en general, y para un reactivo de óxido que contiene un 77% molar de Pr, en particular.

15 La figura 2 es un gráfico que ilustra el cambio de peso de una masa reaccionante en función del tiempo durante un ciclo típico de oxidación y disociación en un proceso isotermo con oscilaciones de presión.

20 La figura 3 es un diagrama esquemático de procesos que muestra el funcionamiento de un procedimiento de separación de aire para obtener oxígeno de acuerdo con el presente invento.

25 El proceso del presente invento se basa en el uso de un sistema de óxido muy reversible como un material de reacción química que es efectivo para el intercambio de oxígeno. Los óxidos de Pr-Ce comprenden un conjunto de materiales reactivos para la

separación de aire que corresponden a composiciones comprendidas en el intervalo 33-92% molar de Pr. Estos óxidos existen como soluciones sólidas no estequiométricas de praseodimio y cerio. Se han identificado por difracción con rayos X en las condiciones ambientales dos estructuras cúbicas de cristal tipo fluorita, que corresponden a las fases oxidada y disociada en los materiales tal como éstos se encuentran al terminar de prepararlos. Estas estructuras son análogas a las de las fases oxidada y reducida de praseodimio puro que tienen las fórmulas generales: PrO_2 y Pr_6O_{11} (es decir, $\text{PrO}_{1,83}$) respectivamente. Una masa reaccionante puede contener una o las dos fases citadas, dependiendo del estado de oxidación.

Para exponer la utilidad de los óxidos de Pr-Ce en la separación química de aire, hay que concentrarse necesariamente en datos termodinámicos (es decir, en los equilibrios con el oxígeno en las condiciones que interesen) y en medidas cinéticas (es decir, en velocidades de reacciones de "oxidación-reducción"). En esencia, las medidas termodinámicas caracterizan la respuesta de una masa de reacción química en equilibrio con oxígeno frente a los cambios de temperatura y presión, es decir, la magnitud en que tendrá lugar la oxidación o la disociación. Las medi-

das cinéticas determinan la velocidad a que se producen dichas reacciones de oxidación y disociación antes de que se haya alcanzado un estado estable.

Medidas de equilibrio

5 Los equilibrios de los óxidos de Pr-Ce con oxígeno en el intervalo de presiones de 0,01-10,0 atmósferas y a temperaturas comprendidas en el intervalo de 360^o-710^oC se investigaron principalmente por medio de isoterma de presión-composición. En la figura 1, se muestran isoterma típicas para un óxido de Pr-Ce que contiene un 77,0% molar de Pr: Al referirse a la figura 1, se observa que una isoterma es una medida de la presión de equilibrio de oxígeno en función del contenido de oxígeno de la masa reaccionante a temperatura constante. Como el contenido de oxígeno es una función de la presión a una temperatura fijada, deben especificarse las presiones inicial y final para oxidación o disociación a fin de determinar la magnitud de la reacción, o "carga de oxígeno". Se define como "carga de oxígeno" la cantidad total de oxígeno que se añade o se retira de la masa reaccionante durante las reacciones respectivas de oxidación o disociación (expresada, por conveniencia, en tanto por ciento en peso del material totalmente oxidado). Así, por ejemplo, para el material de la figura 1, se ob-

10

15

20

25

tiene una carga de oxígeno del 0,94% en peso a 432,0°C entre las presiones de oxígeno de 0,2 y 1,0 atmósferas.

5 Las formas de las isoterms de presión de equilibrio -contenido de oxígeno son características de un sistema bivariante que comprende dos fases sólidas no estequiométricas. En contraste con las mismas, las correspondientes isoterms para dos fases sólidas formalmente estequiométricas en un sistema
10 monovariante, tal como el $\text{SrO}_2 - \text{SrO-O}_2$, presentan zonas planas donde la presión de equilibrio del oxígeno es solamente función de la temperatura.

Para obtener los datos de equilibrio correspondientes a las isoterms de presión-composición se utilizó una termobalanza registradora. La termobalanza es en esencia una cámara en la que se pone a
15 una muestra en contacto con una atmósfera gaseosa a presión y temperatura controladas. Entonces, se registra continuamente el peso de la muestra a medida que se va variando la presión del gas en un intervalo predeterminado hasta que se representa gráficamente
20 la isoterma.

Dicho de un modo más específico, el procedimiento operativo consistía en colocar la muestra
25 que se iba a estudiar en la cámara de balanza de la

termobalanza, en la que después se hacia el vacío :
(hasta una presión menor de 0,1 torr) para extraer
los gases o vapores adsorbidos, y se calentaba
hasta el intervalo de temperatura que interesase.

5 Cuando se alcanzaba la temperatura deseada, se ad-
mitía oxígeno a una presión conocida y se dejaba
que el sistema llegase a un peso constante. Este
procedimiento se repetía escalonadamente en todo
10 el intervalo de presiones que se estudiaba, utili-
zando aumentos y disminuciones de presión. La mues-
tra se consideraba totalmente oxidada cuando ya no
se observaba un aumento de peso al aumentar la pre-
sión de oxígeno. Entonces, se utilizaba el peso de
la muestra totalmente oxidada como punto de refe-
15 rencia para calcular la carga de oxígeno.

La reversibilidad química de los reacti-
vos de óxidos de Pr-Ce con el oxígeno resulta evi-
dente a partir de las isotermas ilustradas en la
figura 1. Es decir, los puntos de datos de equili-
20 brio obtenidos durante las reacciones de disocia-
ción y oxidación coinciden, en su mayor parte, en
la misma curva. Esto es importante en cuanto con-
cierne a un reactivo químico comercialmente facti-
ble, puesto que facilita su utilización en un proce-
25 so cíclico de separación de aire. De este modo, se

puede llevar a cabo la generación de oxígeno oxidando y disociando alternativamente la masa reaccionante en un ciclo de oscilaciones de presión, mientras se mantiene la masa reaccionante a una temperatura fija. Refiriéndose a la figura 1, por ejemplo, si se elige un ciclo de presión de 0,2 a 1,0 atmósferas como intervalo de trabajo deseado, y se mantiene la temperatura de reacción a 432,0°C, durante cada ciclo se generaría oxígeno en una cantidad que correspondería a una carga del 0,94% en peso; siendo liberado oxígeno durante la disociación a una presión de 0,2 atmósferas y cargado durante el ciclo de oxidación a una presión de 1,0 atmósferas. Debe hacerse notar, a título comparativo, que las reacciones de los óxidos de praseodimio puro son reversibles con una facilidad mucho menor. Los datos termogravimétricos publicados para los óxidos de praseodimio puro (véase, B.G. Hyde, D.J.H. Bevan y L. Eyring, Phil. Trans. Royal Soc. (London) A 259 (1966) página 583) presentan efectos de histéresis desordenadamente grandes que impedirían de un modo efectivo su utilización en un proceso comercialmente aceptable de separación de aire.

En la Tabla I, que se inserta a continuación, se han resumido en parte los datos de equilibrio

para el intervalo de composiciones que se ha estudiado; dicha Tabla ilustra el efecto de la composición sobre la carga de oxígeno y la temperatura de la isoterma. Específicamente, para representar cada composición estudiada, se seleccionó la isoterma experimental para la que la carga de oxígeno tenía un valor máximo en el intervalo preseleccionado de presiones de 0,2 a 1,0 atmósferas, intervalo de presiones que tiene interés comercial. En otras palabras, la isoterma que presentaba la mayor variación en contenido de oxígeno para la mínima variación en presión dentro del intervalo especificado de presiones se eligió, para cada composición, como la temperatura óptima de trabajo desde el punto de vista del equilibrio. Así, por ejemplo, refiriéndose a las isotermas mostradas en la figura 1, la carga de oxígeno para un óxido que contiene un 77,0% molar de Pr tiene un valor máximo a una temperatura de isoterma de 432,0°C; calculándose la carga de oxígeno a partir de la curva con un valor del 0,94% en peso, a saber, la diferencia entre 1,10% en peso (a 0,2 atmósferas) y 0,16% en peso (a 1,0 atmósferas).

Como se muestra en la Tabla I, la carga de oxígeno aumenta al aumentar la concentración de

Pr en el óxido. Sin embargo, la temperatura correspondiente de isoterma disminuye al aumentar las concentraciones de Pr. De este modo, existe un compromiso de la carga de oxígeno frente a la cinética de la reacción. Es decir, solamente se puede conseguir un aumento en la carga de oxígeno a expensas de una temperatura menor de isoterma, condiciones que no favorecen la cinética de las reacciones de oxidación-reducción. Particularmente, se prefiere el intervalo de composiciones de 67-92% molar de Pr en cuanto concierne al equilibrio químico, porque corresponde a cargas de oxígeno comercialmente útiles de valcros mayores del 0,5% en peso a un intervalo práctico de presiones de 0,2 a 1,0 atmósferas.

15

TABLA I

Variaciones en la máxima carga de oxígeno con la composición, en un intervalo de presiones de O₂ de 0,2 - 1,0 atmósferas.

20

Muestra Nº	Pr/(Pr+Ce) (% molar)	Carga máxima de O ₂ (tanto por ciento en peso)	Temperatura de isoterma (°C)
A	33,8	0,18	606
B	46,8	0,30	552
C	54,4	0,33	499,0
D	67,7	0,49	451,3

25

(continuación Tabla I)

Muestra Nº	Pr/(Pr+Ce) (% molar)	Carga máxima de O ₂ (tanto por ciento en peso)	Temperatura de isoterma (°C)
E	73,5	0,79	437,2
F	77,0	0,94	432,0
G	77,5	0,94	434,2
H	79,4	0,97	427
I	80,2	0,98	416,6
J	89,6	1,14	380

10

Velocidades de reacción

Se midieron las velocidades de absorción y liberación de oxígeno (velocidades de oxidación-reducción) para determinar qué cantidad de la carga de oxígeno de equilibrio es accesible dentro de los tiempos prácticos de trabajo, y para establecer la estabilidad química de los materiales de óxidos que se muestra por la invariancia de las velocidades de oxidación-reducción con el tiempo y por la resistencia a los efectos de contaminantes tales como CO₂ y/o H₂O. A fin de facilitar la comparación de los datos para diferentes muestras de ensayo y variables de proceso, los datos de oxidación-reducción se presentan en esta memoria en forma tabular. Las velocidades de reacción se obtuvieron de registros experimentales de peso de muestra en fun-

15

20

25

ción del tiempo, medidos a una temperatura fija entre las presiones de ensayo de 0,2 y 1,0 atmósferas. Para caracterizar las reacciones de oxidación y disociación, se determinaron las cargas de oxígeno de estos registros en tres instantes distintos en el transcurso de la reacción. De acuerdo con ello, la carga de intervalo completo y las cargas después del primero y segundo minutos de reacción se utilizan como cifras de mérito para comparar muestras; siendo la carga de intervalo completo la observada al terminar la reacción de oxidación o de reducción, es decir, la carga de oxígeno en las condiciones de equilibrio.

La medida de las velocidades de reacción, tal como se expone en la presente memoria, se puede entender mejor refiriéndose a la figura 2, que muestra una representación gráfica de una curva típica del peso de una masa reaccionante en función del tiempo en un ciclo isoterma con oscilaciones de presión, en el que se ha dejado que las reacciones de oxidación y disociación lleguen hasta el final. El peso de la muestra disociada a una presión de O_2 de 0,2 atmósferas es w_1 . La reacción de oxidación se inicia en el instante t_0 , que corresponde a un cambio de presión de oxígeno desde 0,2 hasta 1,0 atmósferas. La

reacción termina cuando se obtiene un peso constante w_6 en las condiciones de equilibrio. La disociación se inicia en el instante t_1 , ajustando rápidamente la presión de oxígeno desde 1,0 atmósferas hasta 0,2 atmósferas, con lo que se libera oxígeno de la masa reaccionante. La reacción termina una vez que se logra el peso constante w_1 . Por tanto, para un sistema reversible, el peso de la masa reaccionante recorre continuamente un ciclo entre w_1 y w_6 .

Las cargas de oxígeno utilizadas para caracterizar los datos de oxidación-reducción se pueden definir en función de las variables ilustradas en la figura 2. En las definiciones que siguen, se designa por W el peso de la muestra en el estado totalmente oxidado.

El intervalo total de reacción para las presiones normales de ensayo se define como $[100(w_6-w_1)]/W$, y viene expresado en tanto por ciento en peso.

Para la oxidación:

Carga de oxígeno después del primer minuto (OL1) =

$$\left[\frac{100(w_4-w_1)}{W} \right]$$

Carga de oxígeno después del segundo minuto (OL2) =

$$\left[\frac{100(w_5-w_1)}{W} \right]$$

Para la disociación:

$$OL1 = \left[\frac{100(w_6 - w_3)}{W} \right]$$

$$OL2 = \left[\frac{100(w_6 - w_2)}{W} \right]$$

Las comparaciones de OL1 y OL2 con el intervalo total de reacción muestran la magnitud hasta la que se ha sostenido la velocidad inicial de reacción (OL1) durante el segundo minuto de reacción, y la fracción de todo el intervalo de reactivos que se puede utilizar en un ciclo relativamente corto del proceso, de uno o dos minutos. Dicho de otro modo, los datos de oxidación-reducción aportan una medida de la velocidad con que se aproxima al equilibrio el sistema en su totalidad.

La estabilidad a largo plazo de los materiales de óxidos del presente invento se midió haciendo desarrollar ciclos isotérmicos a una muestra de reactivo con diversas combinaciones de O₂, H₂O y CO₂ durante centenares de horas. Las condiciones de los ciclos eran las siguientes: oxidación a 1,0 atmósferas de presión de oxígeno durante 2,5 minutos, disociación a 0,2 atmósferas de presión de oxígeno durante 2,5 minutos. La diferencia en pesos de muestra al final de los períodos de 2,5 minutos da la carga de oxígeno, que es una medida de las velocidades correspondientes a los tiempos impuestos en los ciclos. Estas cargas de oxígeno se midieron periódicamente a

lo largo de todo el ensayo, y se muestran en la Ta-
bla II, que se inserta a continuación, en función
del tiempo de los ciclos; indicándose la composición
particular de la fase gaseosa para cada intervalo de
5 tiempo. Como el intervalo total de reacción no es
afectado por los contaminantes (es decir, CO_2 y H_2O)
en la fase gaseosa, las cargas de O_2 medidas después
de 2,5 minutos proporcionan una medida del efecto del
 CO_2 y del H_2O sobre la velocidad de reacción, más
10 que sobre el equilibrio, de la muestra que se ensaya.

Los datos de la Tabla II demuestran la ex-
celente estabilidad de las velocidades de oxidación-
reducción en O_2 , incluso después de una exposición
prolongada al H_2O y al CO_2 durante el ciclo. Además,
15 si bien los contaminantes tales como el CO_2 y el H_2O
disminuyen claramente la velocidad de reacción de la
muestra que se ensaya respecto a su velocidad en oxí-
geno puro, la muestra no queda invariablemente "enve-
nada" por los contaminantes. Esto se deduce eviden-
20 temente del hecho de que la medida final en oxígeno
puro después de unas 594 horas dió como resultado unas
cargas iguales o mayores que los datos iniciales en
oxígeno puro. Los datos de la Tabla II se obtuvieron
con un óxido que contenía un 80,8% molar de Pr. Otros
25 datos muestran que los ejemplos que contienen menos

praseodimio, tal como, por ejemplo, un 76% molar de Pr, son menos susceptibles a la inhibición de las velocidades de reacción por parte del CO₂ y del H₂O.

TABLA II

5 DATOS DE OXIDACION-REDUCCION PARA CICLOS ISOTERMICOS DE MASA DE OXIDO DE Pr-Ce EN OXIGENO PURO Y EN DIVER
SAS COMPOSICIONES DE OXIGENO CONTAMINADO

Temperatura - 420°C

Composición de la masa - 80,8% molar

10 Intervalo de presiones - 0,2 - 1,0 atmósferas

El oxígeno puro se define como gas comprimido, anhidro y exento de CO₂.

Número de ciclos	Tiempo total transcurrido de ciclos, en horas	Pureza del oxígeno	Tanto por ciento en peso de carga de oxígeno en 2,5 minutos
0 - 2227	185,6 horas	Oxígeno puro	0,67
2228 - 3955	329,6	O ₂ +2.000 ppm de CO ₂	0,52
3956 - 4568	380,6	Oxígeno puro	0,69
4569 - 5131	427,6	O ₂ +H ₂ O a 20 Torr	0,51
5132 - 5970	497,5	Oxígeno puro	0,71
5971 - 6839	569,9	O ₂ +2.000 ppm de CO ₂ +H ₂ O a 20 Torr	0,20
6840 - 7130	594,2	Oxígeno puro	0,71

25 Para los materiales reactivos que contengan cantidades relativamente grandes de praseodimio, se pueden eliminar sustancialmente los efectos adversos

del CO_2 y del H_2O sobre la cinética de la reacción
incluyendo pequeñas cantidades de un impurificante,
tal como la plata, en la composición de óxido de
Pr-Ce. Es un hecho sorprendente que la presencia de
5 Ag mejora la resistencia de los óxidos al CO_2 y al
 H_2O hasta el punto que su velocidad de reacción es
sustancialmente la misma con oxígeno puro que con una
mezcla oxidante que contenga H_2O y CO_2 en cantidades
mucho mayores de las que normalmente se encuentran
10 en el aire ambiente. Por consiguiente, podría reali-
zarse de un modo efectivo un proceso de separación
de aire utilizando un óxido impurificado con Ag del
presente invento como material de intercambio, sin
la necesidad de efectuar una etapa inicial de barri-
15 do para eliminar el CO_2 y el H_2O de la corriente de
aire que entra al lecho del reactor.

Aunque no se conoce de una manera definida
el mecanismo exacto en virtud del cual el CO_2 y el
 H_2O afectan a la velocidad de reacción, se cree que
20 es debido a la adsorción de estos compuestos en la
superficie del reactivo. De este modo, cuando están
presentes el CO_2 y el H_2O , el oxígeno debe competir
con ellos en la búsqueda de lugares de la superficie,
en las etapas iniciales de oxidación y en la etapa
25 final de disociación. Por consiguiente, las velocida-

des totales de oxidación-reducción disminuyen. El efecto de los contaminantes se puede mitigar de varias formas. Para presiones fijas de oxígeno, los reactivos que contengan cantidades relativamente pequeñas de praseodimio tienen probabilidades de ser ciclados por oxidación-reducción a temperaturas más altas, en las que serán menores las capacidades de adsorción del CO_2 y del H_2O . Y lo que es más importante, se puede cambiar la composición de la superficie para disminuir las capacidades de adsorción del CO_2 y del H_2O ó para proporcionar otros caminos para adsorber o desorber oxígeno. La impurificación es una forma efectiva de alterar la composición de la superficie sin inducir cambios extremos en las propiedades de toda la masa. Se cree que los elementos adecuados para la impurificación son los que, introducidos en óxidos, aumentan la recombinación de las especies de oxígeno monoatómico o la oxidación catalítica. Aunque el elemento preferido es la plata, los elementos metálicos de transición tales como vanadio, manganeso, cobre, molibdeno, wolframio y platino, y los elementos que no son de transición, tales como el talio, el plomo y el bismuto, también son efectivos para este fin.

Con objeto de probar la resistencia de los óxidos de Pr-Ce impurificado con plata a los efectos

del CO_2 y del H_2O , se prepararon tres muestras de ensayo en condiciones idénticas, a excepción de la concentración de plata y de la temperatura de calcinación. La muestra sin impurificar se calcinó a 900°C ;

5 las dos restantes, que contenían un 0,2 y un 0,4% en peso de Ag, respectivamente, se calcinaron a 750°C . Todas las muestras se ciclaron isotérmicamente con O_2 puro y con una mezcla de O_2 , CO_2 y H_2O . Se midieron las velocidades de oxidación-reducción para cada

10 composición de gas después de numerosos ciclos, dejando que cada reacción llegase hasta el final. Los valores de las cargas de oxígeno de todo el intervalo y de las correspondientes al final de uno y dos minutos se muestran en la Tabla III, insertada más

15 adelante. Como puede verse, los valores para todo el intervalo no fueron afectados por los contaminantes, incluso en la muestra sin impurificar. Sin embargo, la severa caída en OL1 y OL2 experimentada por la muestra sin impurificar en presencia de CO_2 y H_2O ,

20 fué notablemente reducida en la muestra que contenía un 0,2% en peso de Ag, y totalmente eliminada en la muestra que contenía un 0,4% en peso de Ag. En pocas palabras, el procedimiento de impurificación con plata hace insensibles a los materiales de óxidos, para todos los fines prácticos, frente a los efectos de con-

25

taminantes en el aire.

TABLA III

Efectos del H₂O y del CO₂ sobre las velocidades de oxidación-reducción para óxido de Pr-Ce impurificado con plata y sin impurificar, que contiene un 80,8% molar de Pr a la temperatura de la muestra: Iso-terma de 420°C.

Muestra Nº	Contenido de Ag (tan- to por cien- to en peso)	Composición del gas	Carga de O ₂ (tanto por ciento en pe- so) entre 1,0 y 0,2 atmósferas				
			Inter- valo total	En 1 minuto Oxida- ción	Disocia- ción	En 2 minutos Oxida- ción	Disocia- ción
A	0	O ₂ puro	0,95	0,45	0,41	0,62	0,65
		O ₂ contami- nado *	0,95	0,25	0,13	0,39	0,24
B	0,2	O ₂ puro	0,67	0,34	0,50	0,41	0,60
		O ₂ contami- nado *	0,64	0,32	0,40	0,41	0,55
C	0,4	O ₂ puro	0,62	0,37	0,54	0,45	0,59
		O ₂ contamina- do *	0,64	0,36	0,50	0,47	0,59

* El O₂ contaminado comprende O₂ + -48 ppm. de CO₂ + vapor de H₂O a 20 torr.

20 La concentración óptima de Ag o de otros ma-
teriales impurificantes en el material de óxido de Pr-
-Ce variará dependiendo de la composición de la mez-
cla de gas que contiene oxígeno, y principalmente de
la naturaleza y concentración de los contaminantes.
Para una mezcla de gas que contenga hasta aproximada-
25 mente 1.000 ppm de CO₂ (como se muestra en la Tabla

III) será efectiva una concentración de alrededor del 0,4% en peso de Ag. Para composiciones diferentes de gases, que contengan H₂O y/o CO₂ en cantidades sustancialmente mayores o menores, se puede determinar fácilmente la concentración óptima de Ag por simple experimentación.

Preparación de un óxido de Pr-Ce impurificado con plata.

El método general de preparar un óxido de praseodimio y cerio de acuerdo con el invento implica dos etapas: la coprecipitación de sales insolubles y la conversión de éstas a óxidos. En el ejemplo que sigue, se describe la preparación de un óxido impurificado con Ag, pero se entenderá que el método es aplicable a otras especies impurificantes cuyas iones tienen un tamaño demasiado grande para ocupar lugares de retículo, por lo que se concentrarán cerca de las superficies de los cristales, y que también es aplicable a materiales sin impurificar. El material específico que se deseaba era un óxido que contenía un 80% molar de Pr y una pequeña cantidad de Ag (\leq 3% molar de los lantánidos).

La primera etapa del método consistía en preparar dos soluciones acuosas de agua desionizada. Una solución se preparó disolviendo 40,0034 gramos de

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10,0390 gramos de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
y 0,5874 gramos de AgNO_3 en 200 c.c. de H_2O . Otra
solución se preparó disolviendo 25,0 gramos de
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ en 400 c.c. de H_2O .

5 A continuación, la solución de nitratos
se añadió gota a gota a la solución de carbonatos,
para coprecipitar los carbonatos básicos. La mez-
cla se agitó continuamente durante toda la adición.
El precipitado se separó de las aguas madres por
10 filtración a través de vidrio poroso, utilizando
un vacío parcial de un aspirador de agua. Después
se lavó el precipitado con agua desionizada, siendo
extraída posteriormente la mayor parte del líquido,
mediante bombeo con un aspirador. Luego, se secó
15 el precipitado en un horno durante 16 horas a 110°C .

 En la segunda etapa de la preparación,
se machacaron los terrones secos de carbonato hasta
reducirlos a polvo mediante una molienda ligera,
antes de calcinarlos. Después se convirtió este mate-
20 rial en óxido calcinándolo en aire en un horno du-
rante 2 horas a 750°C . Durante este período, se sa-
có el polvo del horno varias veces justamente el
tiempo suficiente para mezclarlo; después se volvía
a introducir en el horno, mientras todavía estaba
25 caliente.

Los análisis químicos del producto indicaron que contenía: 65,1% de Pr, 15,5% de Ce, 0,4% de Ag, 0,10% de C y 0,05% de H, expresados en tantos por ciento en peso de los elementos en el óxido que resultó como producto. Así, el contenido de Pr era del 80,8% molar, y el de Ag era el 0,6% molar, expresado como (moles de Ag)/(moles de Pr + moles de Ce). Tanto la fase oxidada como la disociada de los óxidos de Pr-Ce se observaron en el diagrama de difracción por rayos X del producto, pero no hubo evidencia de fases de Ag metal o de Ag óxido. Se observó que la superficie específica era de 8,2 m²/gramo.

Separación de aire

Como se ha mencionado anteriormente, los óxidos de Pr-Ce descritos en la presente memoria son particularmente útiles para la separación de oxígeno de una mezcla gaseosa que contenga oxígeno, tal como el aire. Las etapas necesarias para un proceso de este tipo consisten, básicamente, en poner primero en contacto la mezcla gaseosa que contiene oxígeno con una masa reaccionante del presente invento a unas temperaturas y presiones tales que la fuerza motriz del equilibrio cause la oxidación de al menos una parte de la masa, después de lo cual la mezcla gaseosa em-

pobrecida en oxígeno se separa de la masa reaccionante oxidada, y luego se disocia la masa reaccionante para liberar el oxígeno. A continuación, el oxígeno liberado se separa del reactivo reducido, y se repite el ciclo.

Para los expertos en la técnica, será evidente que se pueden utilizar una gran variedad de técnicas específicas para llevar a cabo la separación citada de oxígeno del aire. Así, la masa sólida reaccionante puede estar constituida por un lecho fijo, y las condiciones que rodean al lecho se pueden variar cíclicamente. Como otra alternativa, la masa reaccionante se puede transportar a través de zonas alternadas de oxidación y reducción.

Si se utiliza un lecho estático de una masa reaccionante, la realización de ciclos puede obtenerse variando la temperatura, la presión o ambas, a fin de ocasionar la oxidación y reducción de la masa reaccionante. También será evidente que la realización de ciclos puede llevarse a cabo sin conducir a toda la masa reaccionante a la fase completamente oxidada durante la etapa de oxidación, o a la fase completamente disociada durante la etapa de reducción. Es decir, los ciclos pueden realizarse de tal manera que se lleve la reacción entre presiones y temperaturas

convenientes, de una forma tal que se aumente al máximo la carga de oxígeno para la energía necesaria para impulsar la reacción. Además, se puede utilizar una pluralidad de reactores combinados, para hacer
5 continuo el proceso. Es decir, un reactor puede encontrarse en la etapa de oxidación, mientras que un segundo reactor está en la etapa de reducción. A partir de este momento, se invierten los ciclos en cada reactor. Puesto que no es necesario que la velocidad
10 de oxidación y la velocidad de reducción se desarrollen al mismo régimen absoluto para un proceso optimizado, puede que también sea deseable utilizar, por ejemplo, un reactor para oxidación y dos reactores para disociación.

15 Además del uso de reactores de lecho estático, las masas reaccionantes del presente invento se pueden adaptar fácilmente a un proceso de lecho fluidizado en el que la masa reaccionante es transportada de forma alternada a través de zonas de oxidación y
20 reducción. El medio fluidizado puede ser gaseoso o líquido, y también puede incluir sólidos inertes.

Las propiedades de una masa reaccionante basada en el sistema Pr-Ce-O se pueden ajustar hasta cierto punto para adaptarse a los requisitos de un proceso,
25 variando las cantidades relativas de Pr y Ce. En

contraste con otras masas de separación química de aire
basadas en sustancias simples o en pares de compuestos,
los óxidos de praseodimio y cerio poseen una gama de
propiedades termodinámicas y cinéticas, por lo que se
5 puede elegir un reactivo óptimo según los parámetros
de proyecto del proceso.

Ejemplo de un procedimiento de separación química de aire

El siguiente ejemplo ilustra el desarrollo
10 de un procedimiento de separación de aire que utiliza
un reactivo de óxido de Pr-Ce del presente invento. El
oxígeno se puede separar del aire en un ciclo de
oscilaciones de presión desarrollado en un aparato como
el que se ha mostrado en la figura 3. Para los fines
15 del ejemplo, se describen las etapas del procedimiento
en función de una masa reaccionante que contiene un
80% molar de Pr. Con esta composición de la reacción,
se puede obtener una carga de oxígeno en equilibrio
de, por ejemplo, un 0,9% en peso a 425°C entre presio-
20 nes de oxígeno de 1,0 atmósferas (reactivo oxidado) y
0,2 atmósferas (reactivo disociado). Así, durante la
oxidación se utilizará aire a una presión superior a
5,0 atmósferas, y durante la disociación se extraerá
oxígeno por bombeo a presiones menores de 0,2 atmósfe-
25 ras.

Refiriéndose a la figura 3, se observa que el reactor 1 de lecho fijo tiene unas válvulas 2 y 3 de entrada y salida de gas, respectivamente. Durante la etapa de oxidación, se suministra aire al extremo de entrada del reactor 1 a través del compresor 9, precalentador 4 y válvula 2 de entrada. El gas producto de la reacción sale por el extremo de descarga del reactor 1 a través de las válvulas 3, 5 y 7. La válvula 5, que es una válvula de estrangulación adecuadamente controlada para mantener la presión prevista en el reactor 1, está puesta en comunicación con la atmósfera. La bomba 6 de vacío comunica con el reactor 1 a través del enfriador 8 de producto y de las válvulas 3 y 7.

Durante la admisión de aire (etapa de oxidación) del ciclo de oscilaciones de presión, se abre la válvula 2, se cierra la válvula 3 y el aire de entrada se pone a presión en el compresor 9 y se calienta hasta 425°C en el precalentador 4. A continuación se cierra la válvula 7, se abren las válvulas 3 y 5, y el aire de admisión a una presión de, por ejemplo, 6,5 atmósferas, se hace pasar por el reactor 1 hasta que la masa reaccionante está parcialmente oxidada. El aire empobrecido en oxígeno se pone entretanto en contacto con la atmósfera a través de la válvula de estrangulación 5.

Al finalizar la etapa de oxidación, se cierra la válvula 2 para aislar la masa reaccionante de la alimentación de entrada, y entonces el reactivo está listo para su disociación.

5 La disociación se inicia bajando la presión del reactor desde 0,5 atmósferas hasta alrededor de 1 atmósfera por medio de la válvula 5, con el fin de extraer el gas rico en nitrógeno del volumen libre del reactor 1. Después se cierra la válvula 5, se abre la
10 válvula 7, y luego se extrae el producto rico en oxígeno disociando el reactivo parcialmente oxidado. Esto se lleva a cabo bombeando el gas rico en oxígeno a través del enfriador 8 de producto con la bomba 6 de vacío, hasta que la presión en el reactor 1 ha disminuído a 0,2 atmósferas. Luego se cierra la válvula 3,
15 se abre la válvula 2 y entonces el sistema está listo, otra vez, para comenzar el ciclo de oxidación.

 Aunque se ha descrito en lo anterior el uso de los óxidos de Pr-Ce del presente invento principal
20 mente en cuanto están relacionados con un proceso de separación de aire del tipo circulación para la fabricación de oxígeno, será evidente para los expertos en la técnica que la masa de óxido reaccionante puede utilizarse también como una fuente de oxígeno almacena-
25 do que se puede liberar a voluntad. Así, se puede em-

5 plear un óxido de praseodimio y cerio como una fuente
de descomposición de oxígeno "de una sola vez", o pue-
de usarse como portador de oxígeno en un sistema de
fuente recargable de oxígeno, por ejemplo, en una uni-
dad autónoma y portátil de oxígeno para la respira-
ción.

10 La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América, con fecha
25 de Octubre de 1.973, bajo el Número 409.604, se aco-
ge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Esta-
tuto sobre Propiedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

25 Los puntos de invención propia y nueva, que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años,
son los que se recogen en las reivindicaciones siguien-
tes:

1.^a.- Un procedimiento para separar oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno, comprendiendo las etapas de: (1) oxidar una masa reaccionante que comprende un óxido de praseodimio y cerio en un estado disociado, poniéndola en contacto con dicha mezcla gaseosa que contiene oxígeno, convirtiendo de ese modo como mínimo una parte de dicha masa reaccionante en un estado relativamente más oxidado; (2) separar la masa reaccionante oxidada de la mezcla gaseosa empobrecida en oxígeno; (3) disociar al menos una parte de dicha masa reaccionante oxidada para formar un estado relativamente más reducido de óxido de praseodimio y cerio, liberando oxígeno de ese modo, y (4) separar dicho oxígeno liberado del citado estado reducido del óxido de praseodimio y cerio.

2.^a.- El procedimiento de la reivindicación 1.^a, en el que dicha mezcla gaseosa que contiene oxígeno es aire.

3.^a.- El procedimiento de la reivindicación 1.^a, en el que las etapas (1) a (4) mencionadas se repiten de una forma cíclica.

4.^a.- El procedimiento de la reivindicación 1.^a, en el que la masa reaccionante está en la forma de un lecho estático.

5.^a.- El procedimiento de la reivindicación

1ª, en el que la masa reaccionante es transportada en forma alternada a través de zonas de oxidación y reducción.

5 6ª.- El procedimiento como el de la reivindicación 1ª, en el que dicho óxido contiene pequeñas cantidades de al menos un impurificante seleccionado del grupo constituido por plata, vanadio, manganeso, cobre, molibdeno, wolframio, platino, talio, plomo y bismuto.

7ª.- El procedimiento como el de la reivindicación 6ª, en el que dicho impurificante es plata.

10 8ª.- Un procedimiento para separar oxígeno de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno.

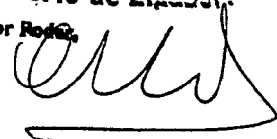
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 19. MAY 1975

P.A.

Alberto de ~~Alvarez~~
Por ~~Red.~~



10.5.76

CGD.

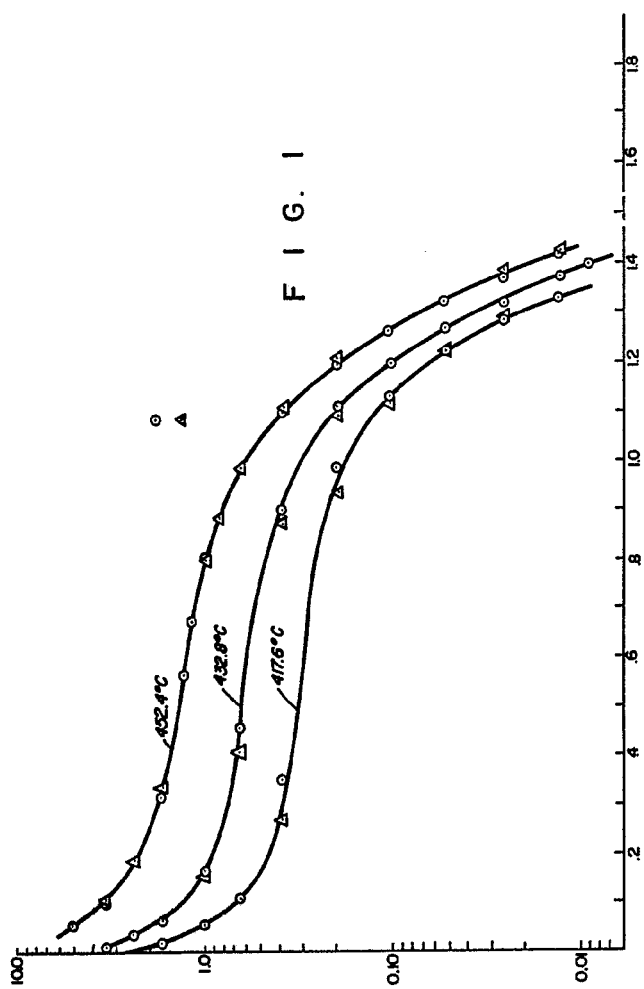
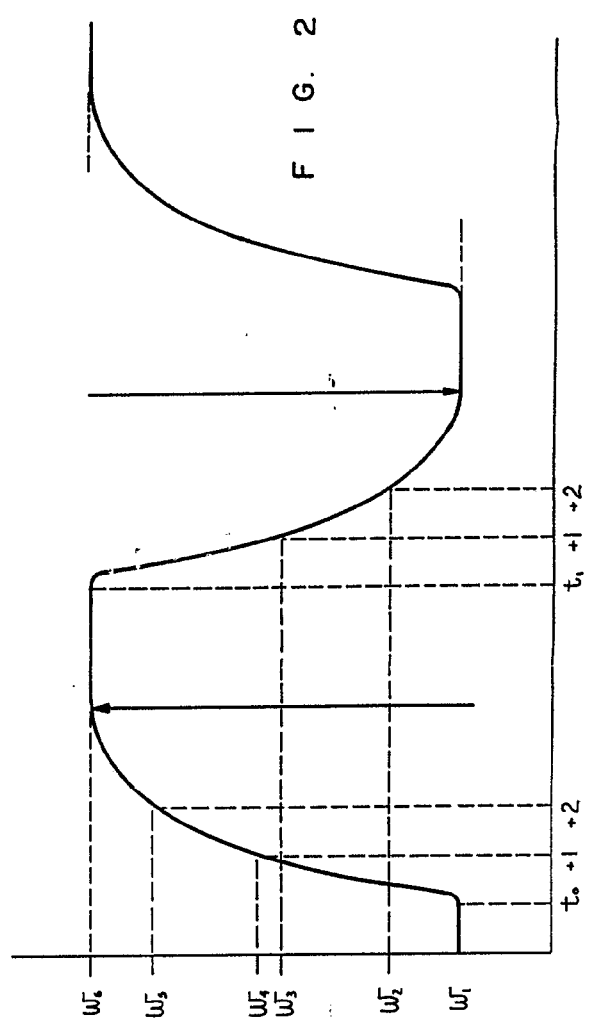
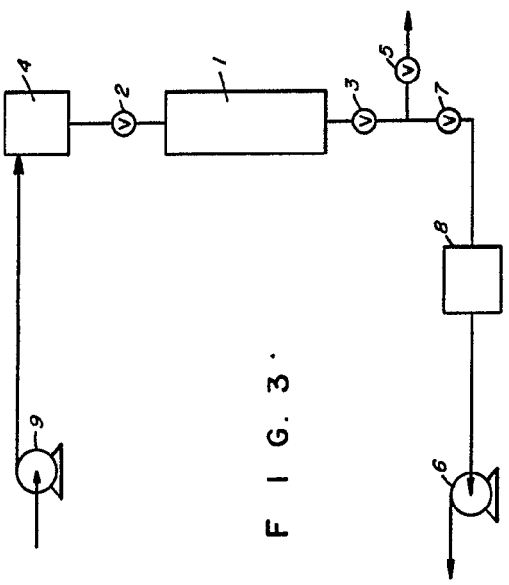
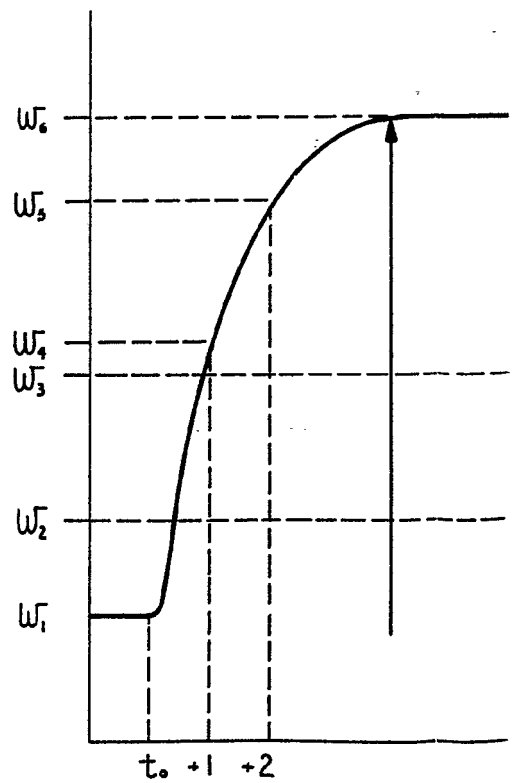
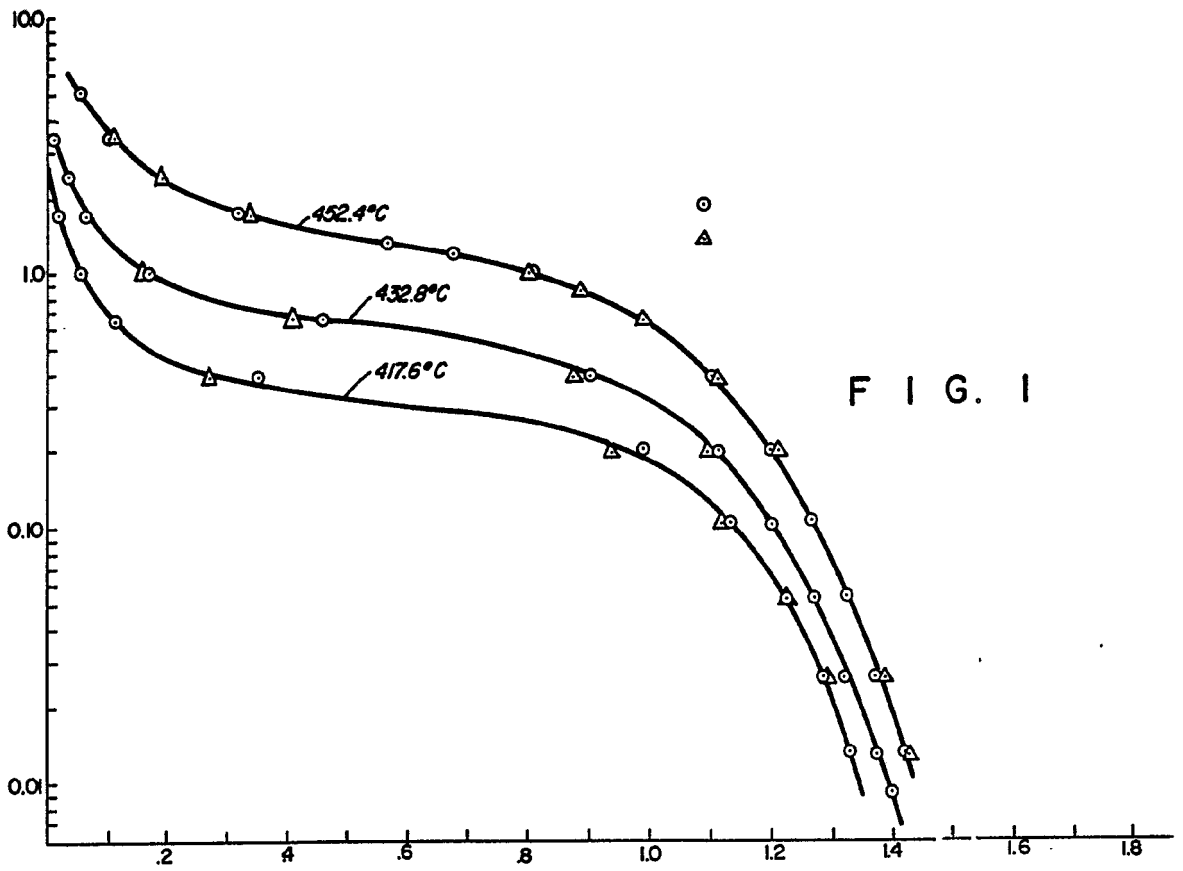


FIG. 3





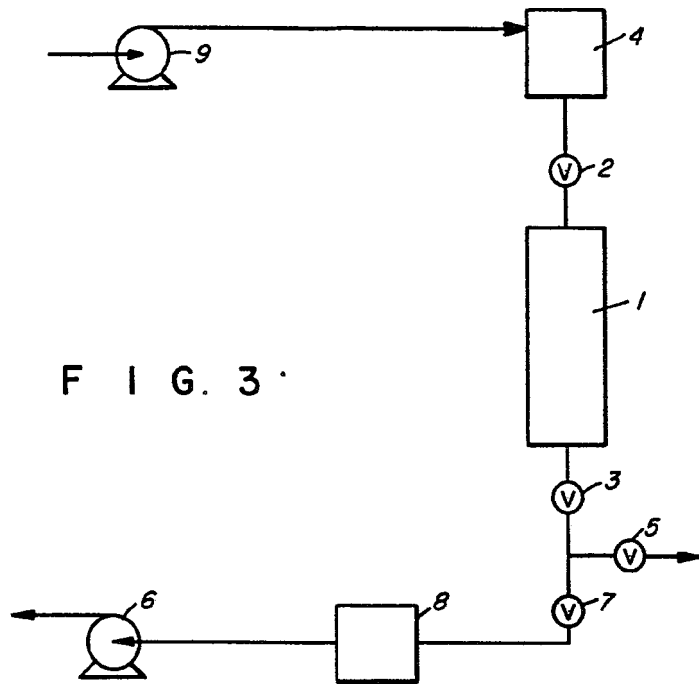


FIG. 3

1.6 1.8

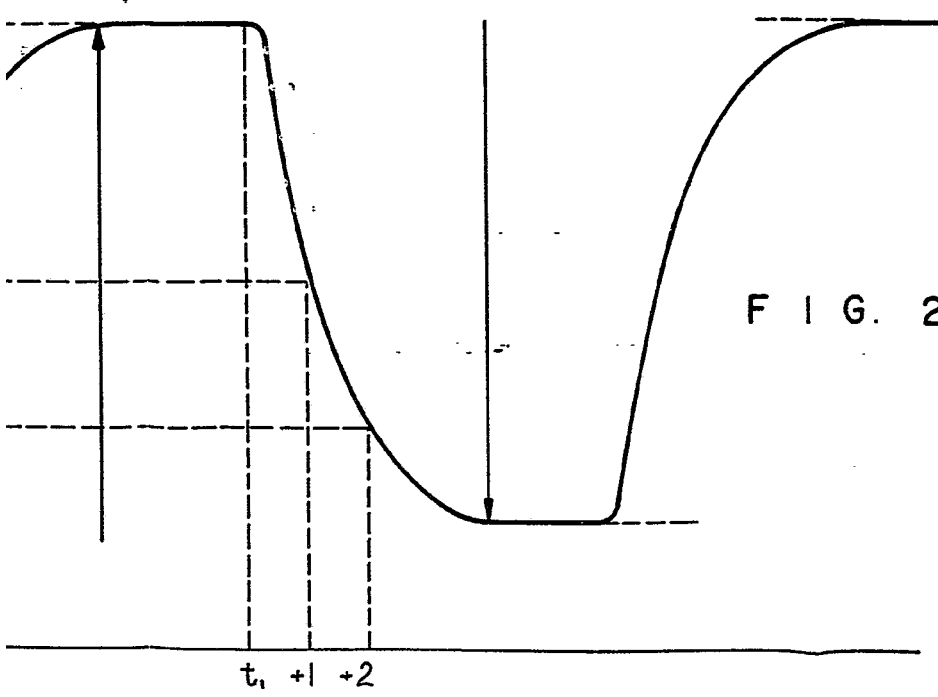


FIG. 2

Alberto de Elcayru
Per. P. 1000