

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 506**

51 Int. Cl.:  
**B01J 19/00** (2006.01)  
**C01B 3/38** (2006.01)  
**C01B 3/50** (2006.01)  
**C01B 13/02** (2006.01)  
**B01J 12/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05007860 .9**  
96 Fecha de presentación: **17.08.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1568412**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54 Título: **Método para reformado con vapor de hidrocarburos**

30 Prioridad:  
**17.08.1999 US 375614**  
**16.08.2000 US 640903**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.08.2012**

73 Titular/es:  
**BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE**  
**Pacific Northwest Laboratories Intellectual**  
**Property Services 902 Battelle Boulevard P.O.**  
**Box 999**  
**Richland, WA 99352, US**

72 Inventor/es:  
**Tonkovich, Anna Lee Y.;**  
**Wang, Yong;**  
**Fitzgerald, Sean P.;**  
**Marco, Jennifer L.;**  
**Roberts, Gary L.;**  
**Vanderwiel, David P. y**  
**Wegeng, Robert S.**

74 Agente/Representante:  
**Tomas Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 386 506 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

Método para reformado con vapor de hidrocarburos

## 5 Campo de la invención

[0001] La presente invención es un reactor químico y método para reacciones catalíticas reactivas de fase gaseosa.

10 [0002] Como se utiliza en este caso, el término "difusión molecular" se usa en su sentido clásico de la transferencia de masa basada en movimiento browniano entre capas adyacentes de fluido en flujo laminar, de transición o turbulento, e incluye transferencia de masa entre capas de fluido adyacentes que están estancadas.

15 [0003] Como se utiliza en este caso, el término "difusión de Knudsen" significa flujo de Knudsen, o flujo de molécula libre, donde el recorrido libre medio de las moléculas es largo en comparación con una dimensión característica del campo de flujo, por ejemplo, el tamaño de poro de un material a través del cual las moléculas se difunden. En la difusión de Knudsen, moléculas típicamente chocan con paredes en lugar de con otras moléculas de fase gaseosa.

Antecedentes de la invención

20 [0004] Muchas reacciones catalíticas empiezan con reactivos de fase gaseosa, por ejemplo, reformado con vapor, oxidación parcial, reacción del gas de agua y otros. No obstante, equipamiento, específicamente volumen de reactor es generalmente grande debido a masa y limitaciones de transferencia de calor. Reactores convencionales funcionan con una velocidad espacial por hora del gas de aproximadamente 1,000 a aproximadamente 3600 hr<sup>-1</sup>. En otras palabras, el tiempo de contacto es mayor de 1 segundo debido al calor y limitaciones de transferencia de masa.

25 [0005] Estos problemas han sido reconocidos y la investigación considera reactores de microcanal debido a que los microcanales han mostrado ofrecer menos resistencia al calor y transferencia de masa creando así la oportunidad para reducciones espectaculares en el volumen de hardware de proceso. Diferentes tipos de reactores de microcanal han sido descritos en la literatura.

30 [0006] Franz *et al.*, 1998 y Lowe *et al.*, 1998 informan de aplicación de un recubrimiento del catalizador activo (tal como Pt, Ag, u otro metal noble) directamente a la pared de microcanal. Este método tiene la desventaja de que la única área de superficie utilizable es aquella de la pared de microcanal.

35 [0007] Weissmeier y Honicke, 1998a-b informan de creación de una interfaz porosa directamente del material de pared de microcanal sobre el cual el catalizador es depositado. Una pared de aluminio fue anodizada para crear la interfaz de alúmina porosa que tuvo un diámetro de poro medio en el intervalo de tamaño de nanómetro (permitiendo solo difusión de Knudsen) y un espesor en el intervalo de decenas de micras. Desventajas de este método incluyen que solo es aplicable para aluminio y área de superficie limitada. Las paredes anodizadas forman un conjunto bidimensional de 700 microcanales idénticos.

40 [0008] Tonkovich/Zilka *et al.*, 1998 informaron de polvos catalíticos de embalaje directamente dentro de un conjunto de microcanales paralelos como un microlecho embalado. Una desventaja fue una tendencia a crear caídas de presión relativamente grandes forzando el fluido a fluir a través del microlecho embalado.

45 [0009] Tonkovich/Jimenez *et al.*, 1998 informaron de colocación de un catalizador de paladio soportado en una espuma de níquel metálica dentro de una cavidad (más de un orden de magnitud más grande que un microcanal) y luego enviando el efluente a un conjunto de microcanales para intercambiar calor. Nuevamente, una desventaja fue caída de presión grande a través de la espuma metálica.

50 [0010] Por lo tanto, hay una necesidad de un reactor químico para reacciones catalíticas con cinética rápida que tienen un pequeño volumen de reactor con una caída de presión baja.

Referencias de antecedentes

55 [0011] Franz, A.J., Quiram, D., Srinivasan, R., Hsing, I-M., Firebaugh, S. L., Jensen, K. F., and M.A. Schmidt, 1998, *New Operating Regimes and Applications Feasible with Microreactors, Proceedings of the Second International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, LA, p 33-38.*

60 [0012] Lowe, H., Ehrfeld, W., Gebauer, K., Golbig, K., Hausner, O., Haverkamp, V., Hessel, V., and Richter, Th., 1998, *Microreactor Concepts for Heterogeneous Gas Phase Reactions, Proceedings of the Second International Conference of Microreaction Technology, March 1998, New Orleans, Louisiana, p. 63-74.*

65 [0013] Tonkovich, A. Y., Zilka, J. L., Powell, M. R., and C. J. Call, 1998, *The Catalytic Partial Oxidation of Methane in a Microchannel Chemical Reactor, Proceedings of the Second International Conference of Microreaction Technology, March 1998, New Orleans, LA, p. 45-53.*

[0014] Tonkovich, A. Y., Jimenez, D. M., Zilka, J. L., LaMont, M., Wang, Y., y R. S. Wegeng, 1998, *Microchannel Chemical Reactors for Fuel Processing, Proceedings of the Second International Conference of Microreaction Technology, March 1998, New Orleans, LA, p. 186-195.*

[0015] Weissmeier, G., and Honicke, D., 1998a, *Strategy for the Development of Micro Channel Reactors for Heterogeneously Catalyzed Reactions, Proceedings of the Second International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, LA, p. 24-32.*

[0016] Weissmeier, G., and Honicke, D., 1998b, *Microreaction Technology: Development of a microchannel reactor and its application in heterogeneously catalyzed hydrogenation, Proceedings of the Second International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, LA, p. 152-153.*

#### Resumen de la invención

[0017] En un aspecto, la presente invención proporciona un material catalizador en una estructura porosa con una porosidad que permite difusión molecular en esta. La estructura porosa en una forma de realización tiene una longitud, una anchura y un espesor, la estructura porosa definiendo al menos una parte de al menos una pared del al menos un microcanal.

[0018] La presente invención proporciona un reactor químico incluyendo: al menos una cámara de reacción comprendiendo al menos un material catalizador poroso y al menos un área abierta donde cada una de dicha al menos una cámara de reacción tiene un volumen interno definido por paredes de cámara de reacción. El volumen interno tiene dimensiones de altura de cámara, anchura de cámara y longitud de cámara. Al menos una cámara de reacción comprende una altura de cámara o anchura de cámara que es aproximadamente 2 mm o menos. En un punto donde la altura de cámara o la anchura de cámara es aproximadamente 2 mm o menos, la altura de cámara y la anchura de cámara definen un área en corte transversal. El área en corte transversal comprende un material catalizador poroso y un área abierta, donde el material catalizador poroso ocupa de 5% a 95% del área en corte transversal y donde el área abierta ocupa de 5% a 95% de la área en corte transversal. El área abierta en el área en corte transversal ocupa un área contigua de  $5 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup> y el material catalizador poroso tiene un volumen de poro de 5 a 98 % y más de 20% del volumen de poro comprende poros con tamaños de 0,1 a 300 micras.

[0019] En otro aspecto, la invención proporciona un reactor químico incluyendo al menos una cámara de reacción en la que hay barras de catalizador, placas o deflectores con una longitud para proporción de espesor de al menos 10, y donde al menos una cámara de reacción tiene un volumen interno definido por paredes de cámara de reacción. El volumen interno tiene dimensiones de altura de cámara, anchura de cámara y longitud de cámara; y al menos una cámara de reacción comprende una altura de cámara o anchura de cámara que es de 2 mm o menos. Las barras de catalizador, placas o deflectores están dispuestas en dicha cámara de reacción de manera que la caída de presión a través de la cámara de reacción es inferior a 20% de la presión de entrada de sistema total.

[0020] En otro aspecto, la invención proporciona un reactor químico incluyendo al menos tres capas. Una primera capa comprendiendo un primer material catalizador poroso; una segunda capa comprendiendo un intercambiador de calor y al menos una trayectoria de flujo de fluido a través de la segunda capa. La segunda capa está dispuesta en la cámara de reacción de manera que el fluido que pasa a través del primer material catalizador poroso puede pasar a través de al menos una trayectoria de flujo de fluido, y una tercera capa comprendiendo un segundo material catalizador poroso donde la tercera capa está dispuesta en la cámara de reacción de manera que el fluido que pasa a través de la segunda capa puede pasar a través del segundo material catalizador poroso. La primera capa incluye canales continuos con dimensiones de altura de canal, anchura de canal y longitud de canal. Los canales continuos tienen una altura de canal y/o anchura de canal de 0,1 micrómetros a 2 mm o menos. El primer material catalizador poroso tiene un volumen de poro de 5 a 98 % y más de 20% del volumen de poro comprende poros con tamaños de 0,1 a 300 micras.

[0021] La invención también incluye un método de reformado con vapor de hidrocarburo. En este método, una corriente de reactivos comprendiendo vapor e hidrocarburo pasa a través de al menos una cámara de reacción. La cámara de reacción tiene un volumen interno con dimensiones de altura de cámara, anchura de cámara y longitud de cámara. La altura de cámara o anchura de cámara es 2 mm o menos. Cada cámara de reacción tiene un principio y un final. La longitud de cámara es la distancia desde el principio al final de la cámara de reacción. La corriente de reactivos que entra en el principio de la cámara de reacción se convierte en un flujo del producto que sale la cámara de reacción. Este flujo de producto incluye hidrógeno, dióxido de carbono y/o monóxido de carbono; donde al menos 70% de dicha conversión de equilibrio del hidrocarburo que entra al principio de dicha al menos una cámara de reacción se convierte en hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. El proceso se lleva a cabo bajo condiciones de manera que el hidrocarburo tiene un tiempo de contacto inferior a 300 milisegundos.

[0022] La invención además proporciona un método para llevar a cabo una reacción química en un reactor químico. En este método, reactivo gaseoso pasa a un primer compartimento. El reactor químico incluye un material catalizador poroso, un primer compartimento y un segundo compartimento. El primer compartimento y el segundo compartimento incluyen espacios abiertos que permiten flujo en masa de un gas. El primer compartimento tiene un volumen interno con

dimensiones de altura de compartimento, anchura de compartimento y longitud de compartimento. La altura de compartimento o anchura es aproximadamente de 2 mm o menos. El material catalizador poroso está dispuesto entre el primer compartimento y el segundo compartimento. El reactivo gaseoso reacciona en el material catalizador poroso.

5 [0023] En otro aspecto, la invención proporciona un método para llevar a cabo una reacción química en un reactor químico en el que un reactivo gaseoso pasa a un primer compartimento. La cámara de reacción comprende un primer compartimento y un segundo compartimento, y una partición dispuesta entre el primer compartimento y el segundo compartimento. La partición comprende una capa de distribución de fluido o un agente de separación. El primer compartimento tiene un volumen interno con dimensiones de altura de compartimento, anchura de compartimento y longitud de compartimento. El primer compartimento incluye un material catalizador poroso y al menos un espacio abierto que permite flujo en masa de un gas y tiene una altura de compartimento o anchura de compartimento que es aproximadamente 2 mm o menos. En este método A, gas viaja a través de la partición. En formas de realización preferidas, la partición incluye una capa de distribución de flujo y un reactivo gaseoso que viaja convectivamente a través de la capa de distribución de flujo del segundo al primer compartimento; y después de viaje a través de la chapa de distribución de flujo, reacciona en un material catalizador poroso contenido en el primer compartimento. En otra forma de realización, la partición comprende una membrana o un sorbente que puede separar selectivamente un producto formado en el primer compartimento o separar selectivamente un reactivo tal como oxígeno a partir de aire para uso en una aplicación de alimentación distribuida.

20 [0024] La invención también incluye un método para llevar a cabo una reacción química en la que un gaseoso reactivo pasa en una trayectoria de flujo en masa de al menos una cámara de reacción. La trayectoria de flujo en masa es contigua en toda dicha longitud de cámara. La cámara de reacción tiene un volumen interno con dimensiones de altura de cámara, anchura de cámara y longitud de cámara. Al menos una cámara de reacción comprende una altura de cámara o anchura de cámara que es aproximadamente 2 mm o menos. Un material catalizador poroso está dispuesto dentro de dicho volumen interno, el material catalizador poroso con una estructura porosa interna de manera que el gaseoso reactivo puede difundir molecularmente en el material. El reactivo gaseoso reacciona en el material catalizador poroso para formar al menos un producto.

30 [0025] Mientras varios aspectos de la presente invención se describen y se reivindican en cuanto a una o dos cámaras de reacción, debe reconocerse que la invención se prevé para operar más eficazmente donde reactores contienen cámaras de reacción múltiples, y, por lo tanto, la invención debería no estar limitada a reactores y métodos con solo una cámara de reacción. En muchas formas de realización, una dimensión característica de aproximadamente 2 mm o menos es seleccionada porque transporte de masa y transporte de calor en esta escala puede ser altamente eficaz.

35 [0026] Debe reconocerse que muchas de las formas de realización y diseños de cámara de reacción descritos aquí son muy adecuados para combinaciones entre los distintos diseños. Por ejemplo, las cámaras de reacción ilustradas en las figuras 10d y 10e podrían ser integradas con un conducto para fluidos de soporte de una capa a otra (tal como un conducto de una segunda capa de catalizador de nuevo la primera capa de catalizador). Por lo tanto, la invención debería ser entendida como incluyendo combinaciones de los distintos diseños y formas de realización descritos aquí.

40 [0027] El objeto de la presente invención es particularmente señalar y claramente reivindicar en la parte de conclusión de esta especificación. No obstante, la organización y método de operación, junto con otras ventajas y objetos de estos, pueden ser entendidos mejor por referencia a la descripción siguiente tomada en relación con dibujos anexos donde caracteres de referencia similares se refieren a elementos similares.

45 Breve descripción de los dibujos

[0028]

FIG. 1 es una sección transversal de un microcanal con un material poroso en este.

50 FIG. 2 es una sección transversal del material poroso con material catalizador sobre este.

FIG. 3 es una sección transversal de microcanales definidos por material poroso.

FIG. 4a es una sección transversal de un microcanal con material poroso rodeado por microcanales de transferencia de calor.

55 FIG. 4b es una sección transversal de microcanales con material poroso con un microcanal de transferencia de calor entre ellos.

FIG. 5 es una vista isométrica de un material poroso cilíndrico.

FIG. 6 es una sección transversal del material poroso con un segundo material poroso en el área de superficie porosa.

FIG. 7a es un diagrama de bloques de un sistema de reformado de vapor de microcanal.

FIG. 7b es una vista lateral de un reactor de microcanal.

60 FIG. 8 ilustra vistas esquemáticas en corte transversal de configuraciones de cámara de reacción incluyendo (a) compartimentos con un material catalizador poroso de intervención; (b) un canal de flujo en masa dispuesto entre capas catalizadoras porosas; (c) catalizador corrugado doble; (d) catalizador corrugado con flujo de gas sobre la superficie de catalizador; (e) catalizador corrugado con flujo de gas a través del catalizador; (f) hilos de material catalizador; (g) fibras; (h) deflectores con recubrimientos de material catalizador poroso; (i) deflectores compuestos por material catalizador poroso; (j) una matriz porosa con canales de flujo en masa; y (k) una chapa de distribución de flujo que distribuye flujo en un compartimento con catalizador.

FIG. 9 ilustra vistas esquemáticas de configuraciones de cámara de reacción incluyendo

- (a) una vista en perspectiva de canales de catalizador con flujo transversal de un fluido de intercambio térmico;
- (b) una vista en sección transversal de un material catalizador poroso que directamente no contacta con las paredes de la cámara de reacción;
- (c) parte superior - una cámara de reacción con un tapón poroso, y parte inferior - canales de flujo múltiples con una cámara de mezcla;
- (d) material catalizador poroso formado;
- (e) un canal con forma de U llenado con material catalizador poroso;
- (f) divisor poroso; y
- (g) corrientes reactivas de mezcla que se dirigen para fluir entre capas de material catalizador poroso.

FIG. 10a ilustra capas de un reactor químico con hojas múltiples de material catalizador poroso.

FIG. 10b ilustra una vista de una capa de material catalizador poroso.

FIG. 10c es una ilustración esquemática indicando flujo reciclado en un reactor químico.

FIG. 10d ilustra una vista esquemática en corte transversal de una configuración de cámara de reacción donde productos se pueden quitar a través de una capa permeable selectivamente.

FIG. 10e ilustra una vista esquemática en corte transversal de una configuración de cámara de reacción donde productos se pueden quitar a través de una capa permeable selectivamente.

Fig. 11 muestra resultados de prueba de reformado con vapor de metano de varias configuraciones de cámara de reacción.

Fig. 12 muestra resultados de prueba de reformado con vapor de metano de varias configuraciones de cámara de reacción.

#### Descripción de formas de realización preferidas

[0029] En un aspecto, la presente invención incluye un reactor químico para una reacción química catalítica con al menos un reactivo de fase gaseosa. El reactor (FIG. 1) tiene al menos un reactor de microcanal 100 para flujo de al menos un reactivo 102 y al menos un producto 104. Una mejora según la presente invención es que el reactor además tiene una estructura porosa 106 donde al menos un reactivo 102 reacciona para formar al menos un producto 104. La estructura porosa 106 tiene poros 200 o porosidad que resiste flujo en masa (reactivo 102, producto 104) a través estos y permite difusión molecular (parte reactiva 102a, parte de producto 104a) en estos. Los poros 200 se definen por área de superficie porosa 202 sobre la que el material catalizador 108 puede residir. El material poroso 106 además tiene una longitud L, una anchura (no mostrada) y un espesor T, y en algunas formas de realización define al menos una parte de al menos una pared de una trayectoria de flujo en masa a través de la cual al menos un reactivo 102 pasa.

[0030] Un microcanal puede ser de cualquier sección transversal que define la trayectoria de flujo en masa y se caracteriza por una dimensión característica menor de 1 mm.

[0031] En la operación, al menos un reactivo 102 entra al menos en un microcanal de reactor 100 en la trayectoria de flujo en masa, que fluye más allá y en contacto con el material poroso 106. Una parte del al menos un reactivo 102a se difunde molecularmente de manera transversal en el catalizador poroso 106 y reacciona desde donde al menos un producto 104a se difunde molecularmente de manera transversal en la trayectoria de flujo en masa transportando así a partir de al menos un producto 104 del reactor.

[0032] Reacciones reactivas catalíticas de fase gaseosa incluyen, pero de forma no limitativa, reformado con vapor, oxidación parcial de reformado de CO<sub>2</sub>, clorinación, fluoración, hidrogenación, deshidrogenación, nitración, reacción del gas de agua, reacción del gas de agua inversa, reformación autotérmica, combustión, hidrocrackeo y hidrodesulfuración. En el reformado con vapor, velocidad espacial por hora de gas es preferiblemente mayor de 10.000, más preferiblemente mayor de 50.000, y puede ser aproximadamente 100.000hr<sup>-1</sup> correspondiendo a un periodo de permanencia inferior a 10 milisegundos.

[0033] En una forma de realización preferida, la anchura de la trayectoria de flujo en masa es inferior o igual a aproximadamente 1 mm. El espesor T de la estructura porosa 106 es inferior o igual a aproximadamente 1 mm, y la longitud L preferiblemente corresponde a una longitud del microcanal inferior o igual a aproximadamente 10 cm. La anchura de la estructura porosa 106 puede variar pero es al menos aproximadamente 20% y preferiblemente al menos aproximadamente 50% de la circunferencia de la trayectoria de flujo en masa.

[0034] El material poroso 106 puede ser un material catalítico, por ejemplo, metal catalítico o cerámico en forma de una espuma o un fieltro. Alternativamente, el material poroso 106 puede ser un soporte poroso de un material no catalítico con material catalítico 108 colocado sobre este. Porosidad puede ser geoméricamente regular como en un panel o estructura de poro paralela, o porosidad puede ser geoméricamente tortuoso o aleatoria. Porosidad puede variar de aproximadamente 30% a aproximadamente 98% con tamaño de poro medio menor que la dimensión de microcanal más pequeña. Preferiblemente tamaño de poro es de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 200 μm permitiendo difusión molecular.

[0035] El material poroso 106 solo puede definir los microcanales como en la FIG. 3. En esta forma de realización, es posible usar un fluido de transferencia de calor con la condición de que el espesor T del material poroso 106 es suficiente para prevenir mezcla del al menos un reactivo 102 o al menos un producto 104 con el fluido de transferencia de calor. Alternativamente, productos se pueden difundir a través del material poroso 106 en un fluido secundario (no mostrado) para ser recogido.

5 [0036] El material poroso 106 puede ser colocado adyacente a una pared 400 de un material no poroso, por ejemplo, metal, como en la Fig. 4a, 4b como un inserto que puede ser desmontable. El uso de paredes no porosas 400 permite el uso de un fluido de transferencia de calor 402 que es diferente de al menos un reactivo 102 y/o al menos un producto 104. El fluido de transferencia de calor 402 puede fluir contracorriente, concurrente, contracorriente o combinaciones de estos en relación a al menos un reactivo 102 y/o al menos un producto 104.

10 [0037] La presente invención puede incluir geometría cilíndrica como se muestra en la FIG. 5. El diámetro interno representa el microcanal y tiene un diámetro inferior o igual a aproximadamente 1 mm. El cilindro puede ser de cualquier forma en sección transversal cerrada. Cilindros múltiples pueden ser utilizados. Cilindros se pueden formar como agujeros a través de un bloque monolítico de material poroso 106. Agujeros alternos se pueden utilizar para reactivo/producto y fluido de transferencia de calor.

15 [0038] El periodo de permanencia de reactivo(s) en el reactor es preferiblemente mayor que el tiempo de difusión para reactivo(s) para contactar con el material catalizador. En algunas formas de realización preferidas, caída de presión a través del reactor preferiblemente varía de aproximadamente 0,1 psi a aproximadamente 5 psi.

20 [0039] Otra forma de realización se muestra en la FIG. 6, donde el material poroso 106 es un primer material poroso con un segundo material poroso 600 en el área de superficie de porosidad 202. El material catalizador 108 reside en los segundos poros 602. Los segundos poros 602 son más pequeños que los poros 200, donde en los segundos poros 602 difusión de Knudsen ocurre principalmente.

25 [0040] Varias formas de realización de la presente invención y vías de configuración de un catalizador en una cámara de reacción se ilustran en las figuras 8 y 9. Las figuras ilustran cámaras de reacción únicas; no obstante, en formas de realización preferidas se usan múltiples cámaras de reacción en un dispositivo integrado cuando capacidad aumentada se presentó, preferiblemente al menos 5 cámaras de reacción, más preferiblemente al menos 100 cámaras de reacción integradas en un reactor químico. Para algunas aplicaciones de baja capacidad, solo de 1 a 5 canales pueden ser requeridos. Preferiblemente, un reactor integrado químico contiene múltiples cámaras de reacción que se conectan en paralelo, en serie, o ambos. Las cámaras de reacción son integradas preferiblemente con otros componentes tales como intercambiadores térmicos de microcanal o dispositivos tales como los ilustrados en las figuras 7a y 7b. El uso de las cámaras de reacción inventivas en dispositivos integrados habilita índices de productividad mucho mayores en volúmenes más pequeños que podrían ser conseguidos en aparato convencional.

35 [0041] El término "región de flujo en masa" se refiere a abrir áreas en la cámara de reacción. Una región de flujo en masa contiguo permite flujo de gas rápido a través de la cámara de reacción sin caídas de presión grandes. En formas de realización preferidas, hay flujo laminar en la región de flujo en masa. Regiones de flujo en masa dentro de cada cámara de reacción preferiblemente tienen un área en corte transversal de  $5 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>, más preferiblemente  $5 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>. Las regiones de flujo en masa preferiblemente comprenden al menos 5%, más preferiblemente 30-80% de bien 1) el volumen interno de la cámara de reacción, o 2) la sección transversal de la cámara de reacción.

40 [0042] La cámara de reacción tiene dimensiones de altura, anchura y longitud. La altura y/o anchura son preferiblemente aproximadamente de 2 mm o menos, y más preferiblemente de 1 mm o menos (en cuyo caso la de cámara de reacción entra en la definición tradicional de un microcanal). La longitud de la cámara de reacción es típicamente más larga. Preferiblemente, la longitud de la cámara de reacción es mayor de 1 cm, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 cm. Típicamente, los lados de la cámara de reacción se definen por paredes de cámara de reacción. Estas paredes están hechas preferiblemente de un material duro tal como una cerámica, una aleación a base de hierro tal como acero, o monel. Más preferiblemente, las paredes de cámara de reacción están compuestas de acero inoxidable o inonel que es duradero y tiene conductibilidad térmica buena.

45 [0043] En formas de realización preferidas, la cámara(s) de reacción están en contacto térmico con un intercambiador térmico de microcanal. Esta combinación de cámara(s) de reacción e intercambiador(s) de calor puede producir índices altos de transferencia térmica. Ejemplos y descripción más detallada que incluye el uso de intercambiadores térmicos de microcanal se proveen en la *U.S. patent application serial* n° 09/492,246, solicitada el 27 de enero de 2000, incorporada aquí como referencia. En formas de realización preferidas, el aparato y los métodos tienen un flujo de calor de al menos 50 0,6 W por centímetro cúbico.

55 [0044] En lugar de, o además de, un intercambiador térmico de microcanal, transferencia de calor puede ocurrir entre cámaras de reacción adyacentes (o en contacto térmicamente) - preferiblemente cámaras de reacción podrían ser acopladas de tal manera que calor de una reacción exotérmica en una cámara de reacción se transfiere a una reacción endotérmica en una cámara de reacción adyacente.

60 [0045] En algunas formas de realización preferidas, la cámara de reacción tiene una entrada y una salida con una trayectoria de flujo en masa contigua desde la entrada a la salida. En estas formas de realización preferidas, la caída de presión desde la entrada a la salida es preferiblemente menos de 20%, más preferiblemente menos de 10% de presión de entrada del sistema. La caída de presión es preferiblemente menos de 350 kPa, y más preferiblemente la caída de presión es inferior a 70 kPa. Una caída de presión baja se desea para reducir el tamaño y coste de otro equipamiento de 65

sistema tal como bombas y compresores. En otras formas de realización, la cámara de reacción puede incluir una sección, tal como un tapón poroso, que interfiere con el flujo en masa.

5 [0046] Conversión de equilibrio se define en la manera tradicional, donde la conversión máxima alcanzable es una función de la temperatura del reactor, presión y composición de la alimentación. Para el caso de reacciones de reformado con vapor de hidrocarburo, la conversión de equilibrio aumenta con temperatura en aumento y se reduce con presión en aumento.

10 [0047] El "material catalítico poroso" descrito aquí se refiere a un material poroso con un volumen de poro de 5 a 98%, más preferiblemente de 30 a 95% del volumen total del material poroso. Al menos 20% (más preferiblemente al menos 50%) del volumen de poro del material está compuesto de poros en el intervalo de tamaño (diámetro) de 0,1 a 300 micras, más preferiblemente de 0,3 a 200 micras, y todavía más preferiblemente de 1 a 100 micras. Volumen de poro y distribución de tamaño de poro se miden por porosimetría de mercurio (asumiendo geometría cilíndrica de los poros) y adsorción de nitrógeno. Como es conocido, porosimetría de mercurio y adsorción de nitrógeno son técnicas complementarias con porosimetría de poro siendo más precisa para medir grandes tamaños de poro (más grande de 30 nm) y adsorción de nitrógeno más precisa para poros pequeños (menos de 50 nm). Tamaños de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 300 micras permiten que las moléculas se difundan molecularmente a través de los materiales con la mayoría de condiciones de catálisis de fase gaseosa. El material poroso en sí puede ser un catalizador, pero más preferiblemente el material poroso comprende un metal, cerámica o soporte compuesto con una capa o capas de un material catalizador o materiales depositados sobre este. Preferiblemente el soporte es un metal de espuma o cerámica de espuma.

25 [0048] Ingredientes activos importantes preferidos de los catalizadores incluyen: elementos en el grupo de la IUPAC IIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IVB, serie de lantánido y serie de actínidos. Las capas de catalizador, si están presentes, son preferiblemente también porosas. El tamaño de poro medio (promedio de volumen) de la capa (s) de catalizador es preferiblemente más pequeño que el tamaño de poro medio del soporte. Los tamaños de poro medios en la capa(s) de catalizador dispuesta sobre el soporte preferiblemente varían de  $10^{-9}$  m a  $10^{-7}$  m como medido por adsorción de  $N_2$  con método BET. Más preferiblemente, al menos 50 del % de volumen total de poro está compuesto de poros en el intervalo de tamaño de  $10^{-9}$  m a  $10^{-7}$  m de diámetro. Difusión dentro de estos pequeños poros en la capa(s) de catalizador es típicamente Knudsen en naturaleza, por lo cual las moléculas chocan con las paredes de los poros más frecuentemente que con otras moléculas de fase gaseosa.

35 [0049] En formas de realización preferidas, catalizadores están en la forma de insertos que pueden ser insertados convenientemente y quitados de una cámara de reacción. Cámaras de reacción (o bien del mismo tipo o de diferentes tipos) se puede combinar en serie con múltiples tipos de catalizadores. Por ejemplo, reactivos se pueden pasar a través de una primera cámara de reacción con un primer tipo de catalizador, y los productos de esta cámara pasan en una cámara de reacción posterior (o una fase posterior de la misma cámara de reacción) con un segundo tipo de catalizador en el que el producto (o más correctamente denominado, el intermedio) se convierte en un producto más deseado. Si se desea, reactivo(s) adicional se puede añadir a la cámara de reacción posterior.

40 [0050] Procesos catalíticos de la presente invención incluyen: acetilación, reacciones de adición, alquilación, desalquilación, hidrodesalquilación, alquilación reductiva, aminación, aromatización, arilación, reformación autotérmica, carbonilación, descarbonilación, carbonilación reductiva, carboxilación, carboxilación reductiva, acoplamiento reductivo, condensación, agrietado, hidrocraqueo, ciclización, ciclooligomerización, deshalogenación, dimerización, epoxidación, esterificación, intercambio, Fischer-Tropsch, halogenación, hidrohalogenación, homologación, hidratación, deshidratación, hidrogenación, deshidrogenación, hidrocarboxilación, hidroformilación, hidrogenólisis, hidrometalación, hidrosilación, hidrólisis, hidrotatamiento (HDS/HDN), isomerización, metilación, desmetilación, metátesis, nitración, oxidación, oxidación parcial, polimerización, reducción, reformación, reacción del gas de agua inversa, sulfonación, telomerización, transesterificación, trimerización y reacción del gas de agua.

50 [0051] Otra ventaja de la presente invención es que rendimientos buenos se pueden obtener con tiempos de contacto cortos. En métodos preferidos, el tiempo de contacto es inferior a 100 milisegundos (ms), más preferiblemente menos de 50 ms y todavía más preferiblemente entre 1 y 25 ms. Tiempo de contacto puede ser reducido reduciendo la distancia de difusión entre el flujo en masa y el catalizador poroso mientras al mismo tiempo se reduce la longitud de canal. A estos tiempos de contacto, en una forma de realización preferida de reformado con vapor de hidrocarburo, al menos 70%, más preferiblemente al menos 90%, de la conversión al equilibrio del hidrocarburo entra en el principio de dicha al menos una cámara de reacción se convierte a hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. Mejoras similares se pueden obtener en otros procesos.

60 [0052] La Fig. 8a. ilustra una cámara de reacción 802 con un primer compartimento 804 con al menos una dimensión de aproximadamente 2 mm o menos, un material catalizador poroso 806 y un segundo compartimento 808. Esta cámara de reacción se puede usar en diferentes maneras. Por ejemplo, una reacción catalizada puede ser cuidadosamente controlada pasando un reactivo (p. ej., metano) 810 en el primer compartimento, pasando un segundo reactivo (por ejemplo, agua) 812 en el segundo compartimento y, de esta manera, efectuar una reacción controlada en el material catalizador poroso 806. Flujo se puede controlar por diferenciales de presión o conectando un compartimento (p. ej. tapón 814), y el producto(s) formado en el material poroso se puede dirigir a través de salida 816.

5 [0053] La Fig. 8k ilustra el aparato 860 donde una capa de distribución de flujo 862 (típicamente una chapa con poros aleatorios, regulares, o distanciados, ranuras, agujeros, o similares) puede distribuir alimentación 864 a lo largo de una longitud de la cámara de reacción 866. La cámara de reacción 866 contiene preferiblemente un material catalizador poroso 868 (aunque ilustrado como una única capa a lo largo de la longitud de la cámara de reacción, permitiendo así caída de presión baja, debe reconocerse que un material catalizador poroso podría tener cualquiera de las configuraciones descritas aquí). Producto 870 sale de la cámara de reacción. Distribución de la alimentación sirve para bajar la presión local parcial de uno de los reactivos. Esto tiene ventajas para reacciones que son paralelas o paralelas en serie en naturaleza, donde la concentración local tiende a favorecer una vía de reacción sobre otra. Por ejemplo, reacciones de oxidación parciales se pueden mejorar por este método de alimentación distribuida que aumenta selectividad al producto deseado sobre los productos de oxidación muy indeseados.

15 [0054] La Fig. 8b ilustra una forma de realización de la cámara de reacción inventiva en la que una trayectoria de flujo en masa 820 está dispuesta entre material catalizador poroso 822, aunque algún flujo puede convectivamente desplazarse a través de los poros grandes en el material catalizador poroso. El flujo a través de los poros grandes aumenta cuando el diámetro de poro del inserto poroso aumenta y se acerca a un orden de magnitud por debajo del diámetro hidráulico del área abierta. Esta cámara de reacción podría ser configurada como un tubo, con un anillo o anillo parcial de catalizador, pero es más preferiblemente una disposición plana. La disposición plana habilita apilamiento económico de cámaras de reacción con otros componentes tales como: cámaras de reacción adicionales, intercambiadores térmicos, etc. La configuración contigua directa del canal de flujo en masa crea la oportunidad de ejecutar catálisis de fase gaseosa con caídas de presión bajas.

25 [0055] Las Figuras 8c y 8d ilustran configuraciones de cámara de reacción en las que insertos catalizadores corrugados 826 proporcionan área de superficie alta para catálisis de fase gaseosa mientras vías de flujo contiguas 828, 832 permiten catálisis par ser realizada con caías de presión bajas. Los insertos 826 bien tienen un recubrimiento de superficie de un material catalizador poroso o, preferiblemente, están compuestos de un material catalizador poroso. Una configuración similar se ilustra en la Fig. 9d.

30 [0056] Fig. 8e ilustra una forma de realización en la que un material catalizador corrugado poroso 826 está dispuesto en la cámara de reacción de manera que flujo de gas está parcialmente a través de y alrededor del catalizador. Esta configuración asegura contacto con el catalizador poroso; no obstante, esta configuración tiene la desventaja de caídas de presión significativamente más altas pero la ventaja de contacto mas íntimo de los reactivos con la superficie catalizadora activa.

35 [0057] Las Figuras 8f y 8g utilizan fibras de catalizador 836, 838. Estas fibras pueden, por ejemplo, ser de cerámica porosa, metal o fibras compuestas. Las fibras paralelas 836 son preferidas porque estas causan menos de una caída de presión. Las fibras 838 crean flujo tortuoso a través de la cámara de reacción. En cualquier caso, fibras catalizadoras se prefieren sobre polvos porque estas causan menos caída de presión, pueden tener mejor conductibilidad térmica y pueden proporcionar una superficie controlada y más constante para catálisis. Las paredes catalizadoras 840, 842 pueden ser cerámicas (para operación a alta temperatura), metálicas (para buena conductibilidad térmica), compuestas, o catalizador poroso (para reactividad adicional y/o adición o eliminación de componentes de gas).

45 [0058] Las Figuras 8h y 8i ilustran cámaras de reacción con deflectores 846, 848. Deflectores 846 comprenden placas o barras compuestas por un material catalizador poroso o que se revisten con un material catalizador poroso. Deflectores 848 comprenden placas o barras compuestas por un material catalizador poroso. Flujo puede ser bien paralelo 849 o no paralelo 847 o reactivos que difieren pueden fluir en direcciones que difieren (p. ej. flujos reactivos ortogonales). En cualquier caso, hay un flujo en masa contiguo a través de la cámara. Estos deflectores pueden crear turbulencia y mejorar contacto de reactivos gaseosos con un catalizador. Los deflectores, que preferiblemente comprenden un metal conductor térmicamente, proporcionan transporte de calor bueno para (o a partir de) las paredes de reactor. Las paredes de cámara de reacción 854 pueden ser de los mismos materiales anteriormente descritos para las paredes 842.

50 [0059] La Fig. 8j ilustra un material matricial catalizador poroso 850 dentro del que hay canales de flujo en masa contiguos 852. La matriz 850 puede ser las paredes de cámara de reacción o el artículo entero 855 puede ser un inserto que encaja en una abertura. Preferiblemente el material matricial contiene de 1 a 10.000 más preferiblemente 5 a 1000 canales de flujo en masa 852. En una forma de realización preferida, los canales de flujo en masa 852 son esencialmente rectos. En otra forma de realización, estos canales son tortuosos. En otra forma de realización, los canales 852 están llenos de un material catalizador y flujo en masa de reactivos y productos es principalmente a través de la matriz.

60 [0060] La Fig. 9a ilustra un reactor 902 con tubos/cámaras de reacción 904, cada uno de los cuales puede contener un material catalizador poroso (no mostrado) en cualquiera de las configuraciones descritas aquí. En el exterior de estos tubos es un volumen de flujo en masa 906. En una forma de realización preferida, un fluido de intercambio térmico fluye a través del volumen de flujo en masa; flujo del fluido de intercambio térmico puede ser flujo transversal, flujo concurrente o contraflujo al flujo de reactivos gaseosos y productos.

65

- 5 [0061] La Fig. 9b ilustra una configuración en la que un material catalizador poroso 908 está dispuesto en la cámara de reacción sin contacto directo con las paredes de cámara de reacción 910. En otra forma de realización (no mostrada), el material 908 comprende un núcleo de una estructura de poro grande (en el que difusión molecular ocurre) y una pequeña estructura de poro (a través de la cual difusión de Knudsen ocurre) en los lados externos. Catalizador se puede revestir en la pequeña estructura de poro, o en la estructura de poro grande, o en ambos.
- 10 [0062] La parte superior de la figura 9c ilustra una cámara de reacción 911 con una trayectoria de flujo en masa 912 y material catalizador poroso 914, 916. El tapón poroso 916 sirve para proporcionar contacto de catalizador para cualquier reactivo gaseoso que permanece sin reaccionar después de pasaje a través de trayectoria de flujo en masa 912. El régimen de flujo en este ejemplo, y en otras figuras, es típicamente laminar basado en la definición tradicional del número de Reynolds menor de 2000. Aunque el régimen de flujo puede también ser transicional o turbulento en los microcanales, esto es menos común. Para flujo laminar, habrá reactivos que se mueven a lo largo de la línea central del canal. No todas las moléculas pueden tener una oportunidad para difundir al catalizador poroso y reaccionar. Para aquellas moléculas que no se difunden a la pared para reaccionar, esto es referido como 'deslizamiento'. La conversión de reactor total puede así ser unos puntos de porcentaje inferior al equilibrio sugeriría alcanzable. El uso del material catalizador poroso a través de la sección transversal entera para una fracción de la longitud de reactor sirve para reducir deslizamiento y permite conversiones totales con un método más cercano a equilibrio.
- 20 [0063] La parte inferior de la figura 9c ilustra un reactor compuesto de multi cámaras de reacción 922 y una cámara de mezcla 924. La cámara de mezcla combina gases de al menos dos cámaras de reacción 922. La cámara de mezcla ayuda a igualar concentración entre cámaras de reacción múltiples mediante la mezcla de la línea de flujo laminar posiblemente y ayuda a asegurar una conversión más alta globalmente que si al menos dos cámaras de reacción fueron juntadas en una cámara reduciendo el deslizamiento de línea central de reactivos.
- 25 [0064] La Fig. 9e ilustra un reactor en el que el flujo en masa de al menos dos cámaras de reacción 930, 932 fluye en material poroso 934. En un modo alternativo de operación, flujo entra a través de trayectoria de flujo 930, a través de material poroso 934 y fuera a través de trayectoria de flujo 932. Esta forma de realización también sirve para reducir el deslizamiento posible de reactivos y llevar la conversión de reactores total más cerca a la predicha en equilibrio.
- 30 [0065] La Fig. 9f ilustra una configuración ahorquillada en la que un reactivo gaseoso entra en un primer compartimento 936, con una dimensión de aproximadamente 2 mm o menos, y se desplaza convectivamente material catalizador poroso pasado 938 y luego se desplaza convectivamente a través de material catalizador poroso 940. Mientras desplazamiento en el compartimento 936, la alimentación puede difundir al catalizador poroso y reaccionar. El gas que sale del material catalizador poroso 940 fluye en los segundos compartimentos 942. Los compartimentos 936 y 942 pueden o no pueden ser compensados. Por compensación de divisores porosos 938, el gas fluye en primeros compartimentos adyacentes son además mezclados para reducir el deslizamiento de reactivos.
- 35 [0066] La Fig. 9g ilustra una configuración de flujo donde la alimentación fluye a lo largo de un lado de un catalizador poroso en la primera trayectoria de flujo, hace al menos un plegado, y luego viaja de vuelta a lo largo del revés del catalizador poroso en la dirección de flujo opuesta para formar al menos una segunda trayectoria de flujo. En una configuración alternativa, un segundo catalizador se puede utilizar para la segunda trayectoria de flujo. En otra configuración, una pared puede separar los catalizadores porosos usados en la primera y segunda trayectoria de flujo.
- 40 [0067] La Fig. 10a-10c ilustra otro aspecto de la invención en el que un intercambiador térmico 504 está dispuesto entre dos capas de hojas catalizadoras porosas 502, 506. Las capas se pueden ensamblar como hojas o como un dispositivo integrado. En una forma de realización preferida, un gas que sale de la primera chapa catalizadora porosa 502 luego pasa a través de al menos un conjunto de microcanales en el intercambiador térmico 504 y viaja en dirección a la segunda chapa catalizadora porosa 506. Un fluido de intercambio térmico separado se prefiere en intercambiador térmico 504 para bien eliminar calor de una reacción exotérmica en la cámara 502 o a añadir calor en el caso de una reacción endotérmica en la cámara 502. El flujo de fluido de intercambio térmico puede ser bien corriente paralela, contracorriente, o corriente transversal. En una forma de realización alternativa, el intercambiador térmico 502 podría operar en un modo de intercambio térmico recuperativo, por lo cual los reactivos fríos podrían ser precalentados en al menos un primer conjunto de microcanales en intercambiador térmico 504, luego alimentado a la cámara de reacción en 502 para sufrir una reacción exotérmica, y luego enfriados en al menos un segundo conjunto de microcanales en intercambiador térmico 504 que está intercambiando calor con el primer conjunto de microcanales en el intercambiador térmico 504. La mezcla de producto desde la primera cámara de reacción 502 que viaja a través de la cámara de intercambio térmico 504 puede luego desplazarse por lo menos a una segunda cámara de reacción 506 para sufrir una reacción similar o diferente.
- 45 [0068] Esta estructura alternante puede ser repetida cualquier número de capas deseadas. En una forma de realización preferida, las capas mostradas en la Fig. 10a se pueden laminar y paredes colocar alrededor del laminado para formar un reactor. El reactor tiene aberturas apropiadas, válvulas, etc., para controlar entrada de reactivos, salida de productos y flujo de fluidos de intercambio térmico. Las capas catalizadoras porosas pueden ser iguales o pueden ser diferentes. Por ejemplo, productos desde la primera capa de catalizador 502 se pueden someter a una segunda reacción (diferente de la primera reacción) posiblemente con el uso de uno o más catalizadores porosos (diferentes del catalizador en la primera capa) a la segunda chapa 506 para formar un producto diferente. Las capas catalizadoras porosas deben ser
- 50
- 55
- 60
- 65

suficientemente porosas para permitir el flujo de gases a través de las capas y, preferiblemente, estas capas están compuestas del material catalizador poroso descrito aquí. La capa catalizadora porosa 502 y preferiblemente otras capas catalizadoras porosas (por ejemplo, 506), deberían tener canales contiguos a través de la capa. La anchura más pequeña o dimensión de altura de estos canales es de 0,1 micrómetro a aproximadamente 2 mm, preferiblemente de 0,3 micrómetros a 2 mm. Un material catalizador poroso está dispuesto en las capas de manera que movimiento de gas a través de las capas contacta con el material catalizador poroso. Estos canales podrían también ser cualquiera de las cámaras de reacción descritas aquí. La longitud de canales puede ser cualquier longitud que incluye menos de 2mm.

[0069] En otro aspecto, la invención se puede definir para incluir un reactor químico incluyendo una capa catalizadora porosa 502 y un intercambiador térmico 504. Opcionalmente, flujo de fluido a través del intercambiador térmico se puede dirigir a una cámara de reacción tal como cualquiera de las cámaras de reacción descritas aquí.

[0070] El intercambiador térmico es preferiblemente un intercambiador térmico de microcanal. Como se ilustra en la Fig. 10c, el laminado se puede configurar de manera que una parte de flujo de cualquier capa puede ser reciclado de vuelta arriba a otra vez flujo a través de todos o parte del laminado. Reciclaje puede ser deseable para levantar la conversión si es termodinámicamente alcanzable. Como una configuración alternativa, el producto puede ser separado de la alimentación sin reaccionar mientras en el trayecto de reciclaje vuelve a una sección de reacción anterior.

[0071] En la Fig 10d, un producto se puede separar de la cámara de reacción 520 mientras se forma a través del uso de un agente de separación activo 522 tal como una membrana o sorbente. La eliminación continua de productos puede conducir de otra manera a reacciones de equilibrio limitado para finalización. Los productos que se difunden fuera del catalizador poroso 524 se pueden difundir además a través del área abierta 526 al agente de separación activo en la pared opuesta. Por ejemplo, el agente de separación 522 puede ser una membrana de paladio para la eliminación selectiva de gas hidrógeno. En una forma de realización alternativa mostrada en la Fig 10e, los productos se pueden difundir a través del catalizador poroso a la pared adyacente que es también un agente de separación activo.

**Ejemplo 1**

[0072] Un experimento fue realizado para demostrar la presente invención usando 1 microcanal para reformado de vapor de metano. El microcanal fue colocado dentro de un horno de tubo para proporcionar el calor de reacción endotérmica requerido. El microcanal fue 1,52-cm de largo y 0,66-cm de alto. La anchura (o abertura) del microcanal fue 0,0762-cm o 762-micras. La anchura de 0,0762-cm incluyó dos estructuras porosas que cubrieron paredes opuestas y cada una tuvo una anchura de 254-micras dejando una trayectoria de flujo en masa entre las dos estructuras porosas de 254 micras. La estructura porosa contuvo un catalizador de 13,8%-Rh/6%-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un fieltro metálico de aleación de FeCrAl obtenido de Technetics, Deland, Florida. 13,8 % en peso Rh 6% en peso MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalizador en polvo fue preparado por 1) calcinación de una gamma-alúmina de área de superficie alta a 500°C durante 5 horas; 2) impregnación de la gamma alúmina con MgO usando el método de humedad incipiente con una solución acuosa de nitrato de magnesio; y obtención de un soporte de gamma alúmina modificada por MgO; 3) secado del soporte modificado a 110°C durante 4 horas seguidas de 4) una segunda calcinación a 900°C durante 2 horas; 5) impregnación del soporte modificado con Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el método de humedad incipiente de una solución de nitrato de rodio; 6) seguido de un secado final a 110°C durante 4 horas y un 7) calcinaciones finales a 500°C durante 3 horas para obtener un polvo del catalizador soportado. El catalizador en polvo fue molido por bolas durante toda la noche y compuesto acuoso revestido por inmersión en el fieltro FeCrAl hasta que la carga deseada es conseguida. El catalizador revestido fue secado a 90°C durante toda la noche y calcinado a 350°C durante cuatro horas. Antes de la evaluación de catalizador, catalizador fue reducido en 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (100cc(STP)/min) a 110°C durante cuatro horas.

[0073] El caudal de flujo de entrada de metano fue 50,3-cc/min en condiciones estándar y el caudal de flujo de agua (líquido) fue 7,3 mL/hr, correspondiendo a un vapor para proporción de carbono de aproximadamente 3:1. El metano y agua fueron precalentados hasta cerca de la temperatura de reacción antes de entrar en el microcanal. Flujo de gas fue en la trayectoria de flujo en masa entre las estructuras porosas tiene un número de Reynold menor de aproximadamente 500, y difusión molecular portó reactivos y productos a y desde cada superficie de poro con el catalizador.

[0074] Los resultados se muestran en la tabla 1-1 de rendimiento como función de temperatura para tiempos de contacto muy cortos (menos de 10-milisegundos).

Tabla 1-1: Datos de rendimiento en microcanal único

Temperatura	Tiempo de contacto (milisegundos)	Conversión de metano (%)	Selectividad de CO (%)	Caída de presión (psi)
650	2,3	54,2	42,3	0,05
700	2,2	70,9	50,9	0,13
800	2,0	88,9	65,4	0,45
900	1,8	89,6	74,6	1,00

**Ejemplo 2**

- [0075] Un experimento fue realizado usando el aparato ilustrado en la FIG. 7a incluyendo una cámara de combustión de combustible 700, vaporizador de agua 702, un intercambiador térmico de precalentamiento reactivo 704 y una unidad de reformado con vapor 706. La unidad de reformado con vapor 706 fue construido con 12 canales paralelos (FIG. 7b) 1, 2, 3 ... 12 cada uno de longitud 2,79 cm, altura 2,54 cm y anchura de 750 micras. La estructura porosa 106 fue aleación de FeCrAl de fieltro con una porosidad que varía de 35% a 90% obtenida de Technetics, Orlando, Florida, con una anchura de aproximadamente 250 micras. Piezas de fieltro metálico con longitud y altura casi igual a la longitud de canal y altura fueron revestidas con el catalizador que usa el mismo método de inmersión de compuesto acuoso y catalizador de polvo como se describe en el ejemplo 1. Estos fieltros fueron fijados a las paredes en lados opuestos de los canales que dejan una trayectoria de flujo en masa de aproximadamente 250 micras en cada canal. Los microcanales de reactor fueron dispersados con canales de intercambio térmico a, b, c ... m para proporcionar el calor de reacción endotérmica. Los adyacente (e intercalados) (13 total) fueron herméticamente sellados con respecto a los microcanales de reacción para prevenir derivación de reactivo alrededor del material de catalizador. Los microcanales de intercambio térmico tuvieron casi la misma altura y longitud que los microcanales de reacción. La anchura de cada canal de intercambio térmico fue 508-micras. El fluido de intercambio térmico 402 en la unidad de reformado con vapor fue el producto de combustión de hidrógeno (20 SLPM alimentación) y exceso de aire (168 SLPM alimentación). El producto de combustión 402 fue alimentado en una configuración de flujo transversal en la dirección de flujo de reactivo 102.
- [0076] Reactivos fueron metano y agua en forma de vapor a índices de flujo de 1 SLPM y 2, 1-SLPM (o 2, 6- ml/min líquido) respectivamente. Velocidad espacial gas por hora fue aproximadamente  $100,000 \text{ hr}^{-1}$  correspondiendo a un periodo de permanencia de 9,2 milisegundos. Temperatura de entrada del reactor fue  $736 \text{ }^{\circ}\text{C}$  recibiendo una mezcla de metano y vapor. La caída de presión a través de la unidad de reformado con vapor de microcanal fue menos de 0,6 psi.
- [0077] Conversión de producto de metano fue 79% y selectividad para CO fue 65%.

**Ejemplo 3**

- [0078] Experimentos de reformado con vapor fueron realizados para evaluar la eficacia de varias configuraciones de catalizador dentro de una cámara de reacción. Catalizadores creados genéticamente con varias estructuras fueron sintetizados y activados usando los mismos procedimientos como descritos en el ejemplo 1. Las capas de fieltro y volante son materiales porosos formados de fibras de aleación de FeCrAl, y fueron comprados de Technetics, Deland, Florida.
- [0079] Catalizador fue insertado en el único dispositivo de canal con un ajuste exacto. Todos los catalizadores fueron evaluados en un único dispositivo de canal. El único dispositivo de canal se coloca en un horno de tubo. Reactivos fueron precalentados en la zona superior del horno y fueron introducidos en el único dispositivo de canal en un modo de flujo descendente. Reformado con vapor de metano fue realizado en un tiempo de contacto fijo, una proporción de vapor-a-carbono de 2/1 y una temperatura mantenida a  $850^{\circ}\text{C}$  (temperatura de cámara fue continuamente monitoreada por un termopar). Caudal de flujo efluente fue medido por un flujómetro de burbuja y producto fue analizado usando cromatografía de gases. Las configuraciones de catalizador evaluadas y dirección de flujo se ilustran en la parte inferior de la figura 11. Presión varió de 0 a 350 psig. Para todos los experimentos descritos en el ejemplo 3, la caída de presión medida a través del catalizador creado genéticamente fue menos de 0,2 psig. Tiempo de contacto se define como el volumen de gas de alimentación total a temperatura estándar y presión dividida por el volumen de cámara de catalizador.
- [0080] Catalizador de fieltro único (0,01 "x 0,05" x 2" / 0,025 cm x 0,08 cm x 5,0 cm) soportado fue evaluado en un único dispositivo de canal (0,03"x0,05"x2" / 0,075 cm x 0,08 cm x 5,0 cm). El fieltro fue colocado en medio del único dispositivo de canal para simular un concepto de flujo por donde el catalizador no está en contacto con las paredes de canal. En este caso, el volumen de cámara de catalizador se confina como el único volumen de canal (0,03"x0,35"x2" / 0,075 cm x 0,88 cm x 5,0 cm).
- [0081] Cada uno de los catalizadores de fieltro en la configuración de fieltro doble tienen las dimensiones idénticas como aquella del único fieltro (0,01"x0,05"x2"), y fueron evaluados en un único dispositivo de canal (0,03"x 0,05"x 2" / 0,075 cm x 0,08 cm x 5,0 cm). Dos fieltros con un espacio de 0,01" fueron colocados en el único dispositivo de canal de modo que ambos fieltros estuvieron en contacto cerca con las paredes. Nuevamente, el volumen de cámara de catalizador se define como el único volumen de canal.
- [0082] Fieltro con un espesor de 0,01" (0,025 cm) fue rizado en una forma corrugada y se llama un volante. Volantes estudiados en este trabajo tienen una longitud de onda fija de 0,117" (0,295 cm) y una amplitud fija de 0,05" (0,127 cm). Las dimensiones de volante son 0,35" (0,88 cm) en anchura y 2" (8,0 cm) en longitud. Reactivos fluyen en dirección perpendicular a las ondas. Único volante fue ajustado de manera cómoda en un único dispositivo de canal (0,05"x0,35"x2"), que confina el volumen de cámara de catalizador. Configuración de doble volante se diseña por apilamiento de dos volantes idénticos con una cuña (0,01"x 0,35"x 2" / 0,025 cm x 0,88 cm x 5,0 cm) en medio. Doble volante fue evaluado en un dispositivo de canal más amplio único (0,11" x 0,35"x 2" / 0,28 cm x 0,88 cm x 5,0 cm), que confina el volumen de cámara de catalizador. Datos experimentales se muestran en las Figuras 11-12. Para estos datos

el error experimental fue aproximadamente 5%. Para propósitos de comparación, conversiones de equilibrio se incluyen también en estas figuras bajo las condiciones estudiadas. Sobre el intervalo de presión investigado, todas las cuatro estructuras catalizadoras mostraron actividades bastante altas como indicado por conversiones altas (>50%) a tiempos de contacto cortos (<50ms).

5

[0083] Los mejores resultados fueron obtenidos usando la configuración de fieltro doble. En esta configuración, no hubo ninguna diferencia significativa entre un tiempo de contacto de 28 mseg y 14 mseg, mientras un tiempo de contacto de 7 mseg demostró una conversión menos eficaz. Globalmente, actividad de estructuras catalizadoras creadas genéticamente se redujo en el siguiente orden: dobles fieltros>volante único>dobles volantes>fieltro único. Es notorio que la densidad de sitio de catalizador por volumen también sigue la misma tendencia que la actividad. Además de densidad de sitio de catalizador, características de transferencia térmica no son iguales con varias estructuras, y eficiencia de transferencia térmica se estima que se reduce en el mismo orden que el de actividad.

10

[0084] Bajo la temperatura fija, presión y estequiometría de alimentación, la información con conversiones de metano y tiempo de contacto puede utilizarse para tener un alto grado la actividad de varias estructuras creadas genéticamente. En general, tiempo de contacto más largo produce conversiones más altas. La Figura 12 compara la actividad entre fieltro único y fieltros dobles. Bajo las condiciones idénticas excepto el tiempo de contacto, actividad de fieltro único sigue siendo inferior a la de fieltros dobles aunque el tiempo de contacto es tres veces más largo (45,9ms vs 13,75ms). La Figura 11 compara la actividad entre volante único y volantes dobles. Bajo las condiciones idénticas (15ms contacto), único volante mostró conversiones 10% más altas que las de dobles volantes. La Figura 11 muestra que en un tiempo de contacto idéntico (7,5ms), fieltros dobles superaron único volante por al menos 10%. Ya que fieltros dobles mostraron actividad tres veces más alta que fieltro único, mientras fieltros dobles solo mostraron actividad 10% ligeramente más alta que sobre único volante, y único volante solo mostró actividad 10% ligeramente más alta que sobre dobles volantes, se puede concluir fácilmente que doble fieltro es más activo que fieltro único.

15

20

25

#### Conclusión

[0085] Mientras formas de realización preferidas de la presente invención han sido mostradas y descritas, será aparente a los expertos en la técnica que muchos cambios y modificaciones pueden hacerse sin apartarse de la invención en sus aspectos más amplios. Las reivindicaciones anexas están, por lo tanto, destinadas a incluir todos estos cambios y modificaciones como que entran dentro del verdadero espíritu y ámbito de la invención.

30

## REIVINDICACIONES

1. Método de reformado con vapor de hidrocarburo, comprendiendo:  
5 paso de una corriente de reactivos comprendiendo vapor e hidrocarburo en al menos una cámara de reacción;  
donde la cámara de reacción tiene un volumen interno con dimensiones de altura de cámara, anchura de  
cámara y longitud de cámara;  
donde la cámara tiene una longitud mayor de 1 cm;  
donde la altura de cámara o anchura de cámara es de 2 mm o menos;  
10 donde la cámara de reacción tiene una entrada y una salida con una trayectoria de flujo en masa contiguo  
desde la entrada hasta la salida;  
donde la cámara de reacción está en contacto térmico a través de una pared de cámara de reacción con una  
cámara de reacción exotérmica;  
transferencia de calor desde la cámara de reacción exotérmica hasta la cámara de reacción a través de la  
15 pared de cámara de reacción;  
donde el método es controlado bajo condiciones de manera que el hidrocarburo tiene un tiempo de contacto  
inferior a 300 ms;  
donde la corriente de reactivos se convierte en un flujo de producto; y  
donde al menos 70% de la conversión de equilibrio del hidrocarburo entrando en la cámara de reacción se  
20 convierte a hidrógeno, monóxido de carbono o dióxido de carbono.
2. Método según la reivindicación 1, donde la velocidad espacial por hora del gas es mayor de 10.000.
3. Método según la reivindicación 2, donde la velocidad espacial por hora del gas es mayor de 50.000.
- 25 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la altura de cámara de reacción o anchura de  
cámara es de 1 mm o menos.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la caída de presión desde la entrada hasta la  
30 salida es inferior a 20%.
6. Método según la reivindicación 5, donde la caída de presión desde la entrada hasta la salida es inferior a 10%.
7. Método según la reivindicación 5 o reivindicación 6, donde la caída de presión desde la entrada hasta la salida es  
35 inferior a 70 kPa.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el paso transferencia de calor de la cámara de  
reacción exotérmica a la cámara de reacción a través de la pared de cámara de reacción es realizado a una velocidad  
de manera que el flujo de calor entre la cámara de reacción y la cámara de reacción exotérmica es al menos 0,6W por  
40 centímetro cúbico.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el método es controlado bajo condiciones de  
manera que el hidrocarburo tiene un tiempo de contacto inferior a 50 ms.
- 45 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos 90% de la conversión al equilibrio del  
hidrocarburo entrando en la cámara de reacción se convierte a hidrógeno, monóxido de carbono o dióxido de carbono.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el método es realizado en al menos 100  
cámaras de reacción en un dispositivo integrado.
- 50 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la reacción exotérmica comprende combustión  
de combustible, y además donde el método es realizado en una unidad que incluye un intercambiador de calor de  
precalentamiento integrado de reactivos.
- 55 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el hidrocarburo es metano.
14. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde un reactivo es alimentado desde una capa de  
distribución de flujo en una cámara de reacción a lo largo de la longitud de la cámara de reacción.

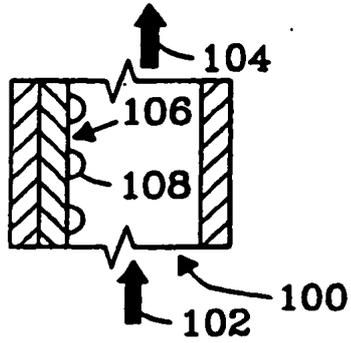


Fig. 1

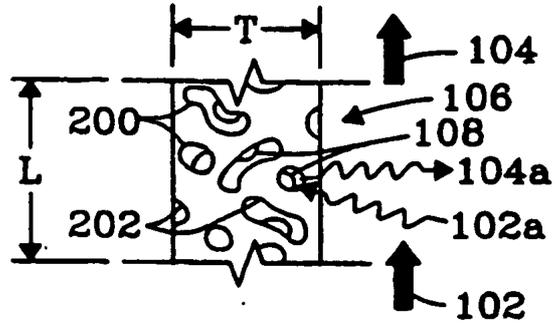


Fig. 2

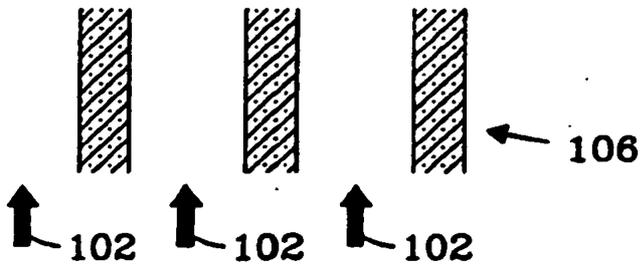


Fig. 3

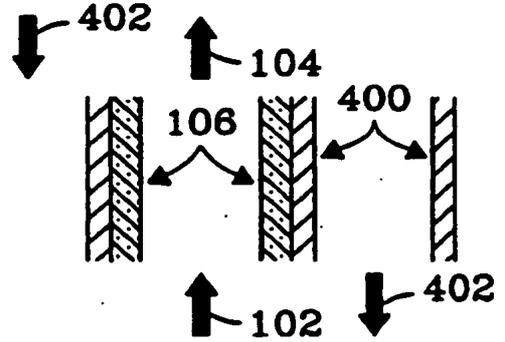


Fig. 4a

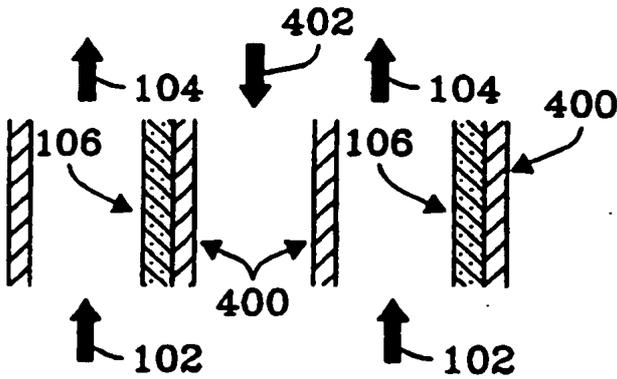


Fig. 4b

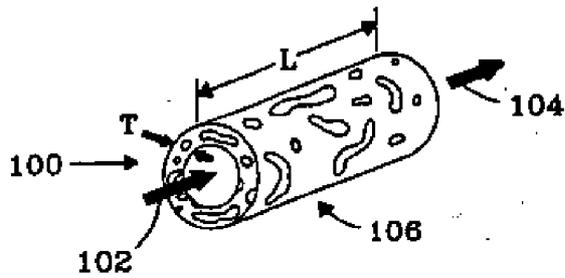


Fig. 5

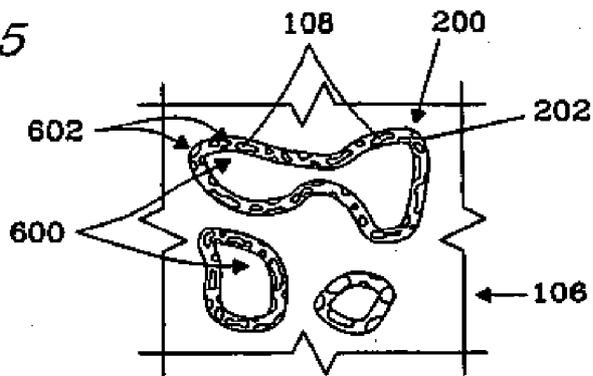


Fig. 6

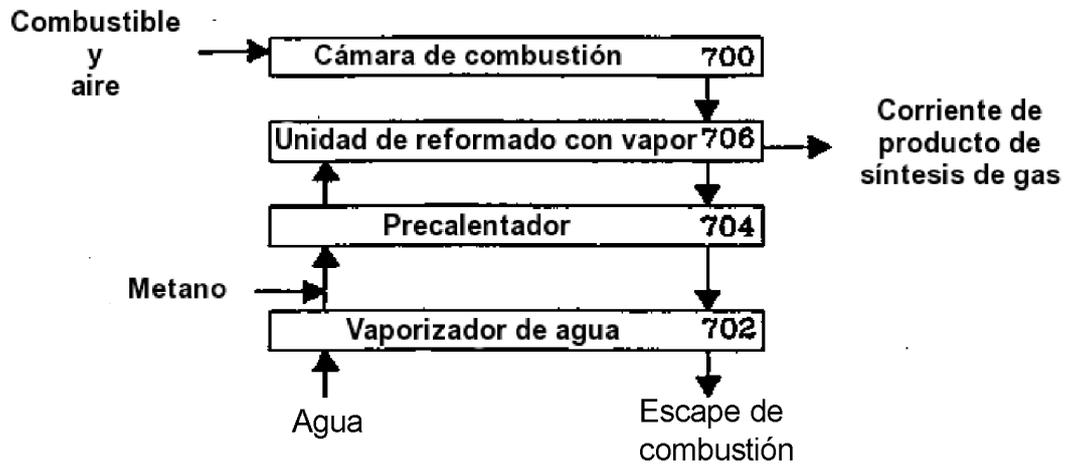


Fig. 7a

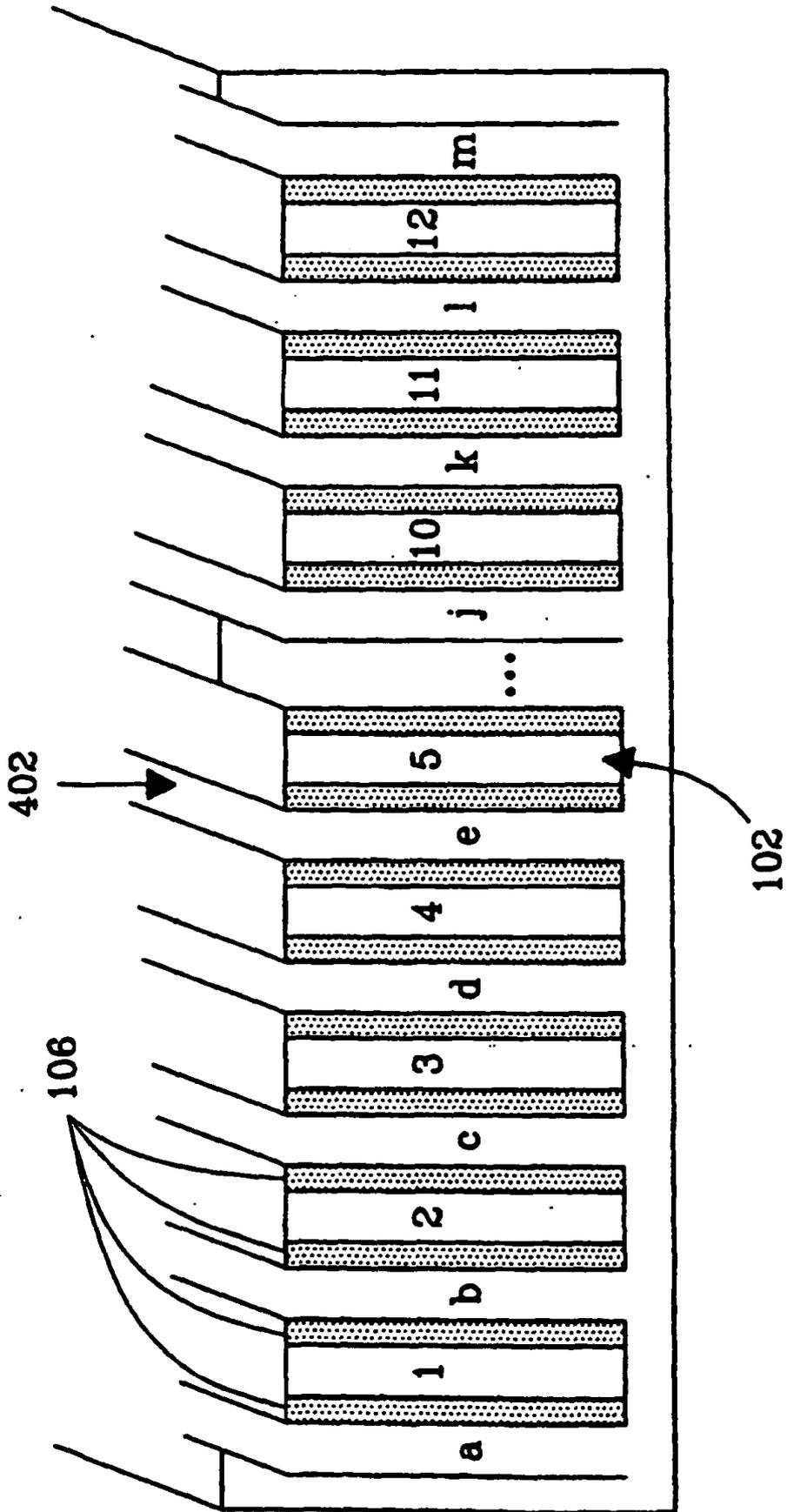
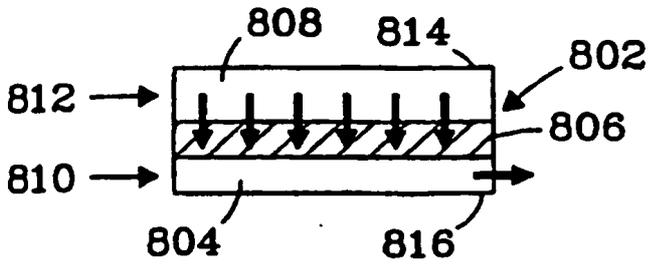
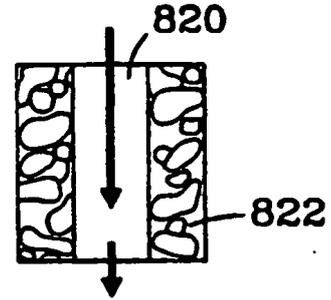


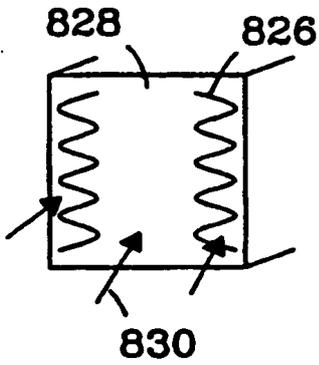
Fig. 7b



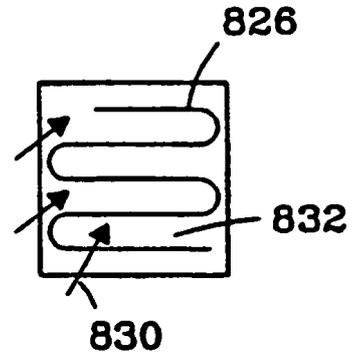
*Fig. 8a*



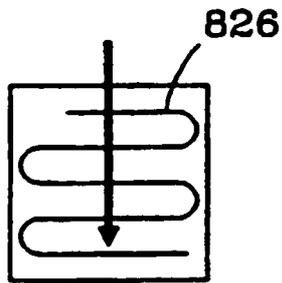
*Fig. 8b*



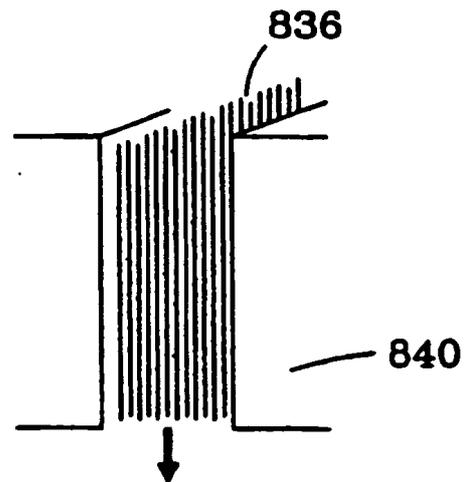
*Fig. 8c*



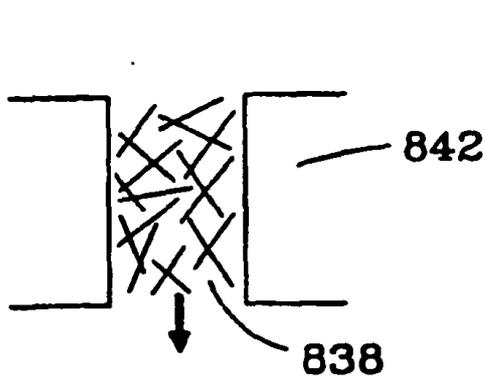
*Fig. 8d*



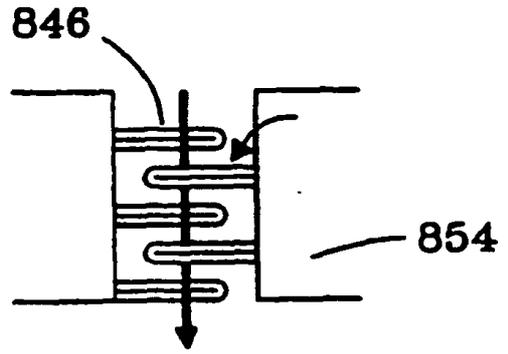
*Fig. 8e*



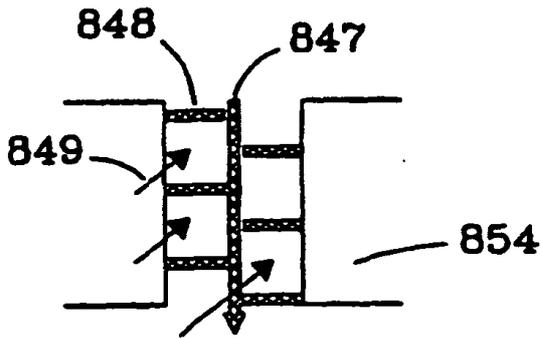
*Fig. 8f*



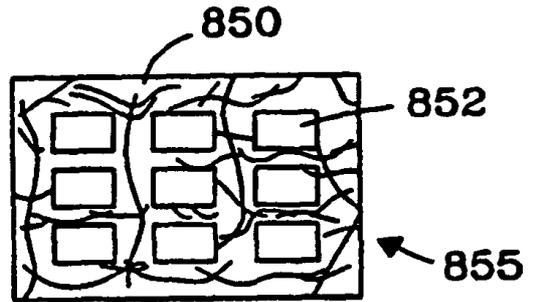
*Fig. 8g*



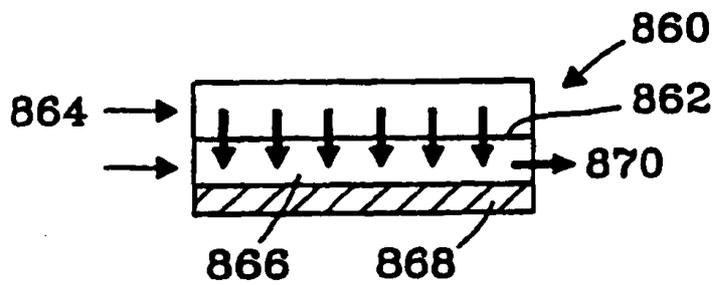
*Fig. 8h*



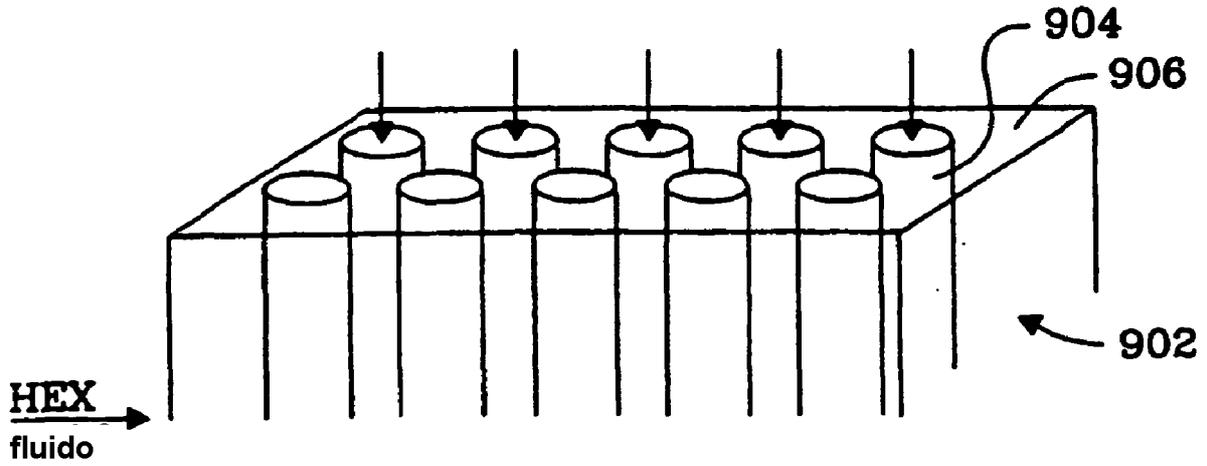
*Fig. 8i*



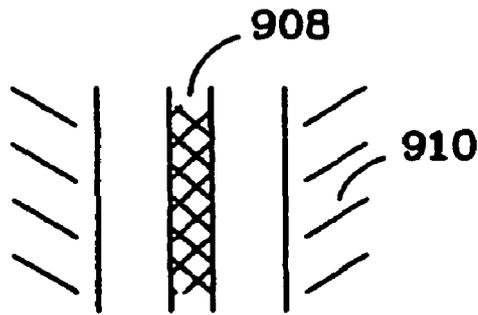
*Fig. 8j*



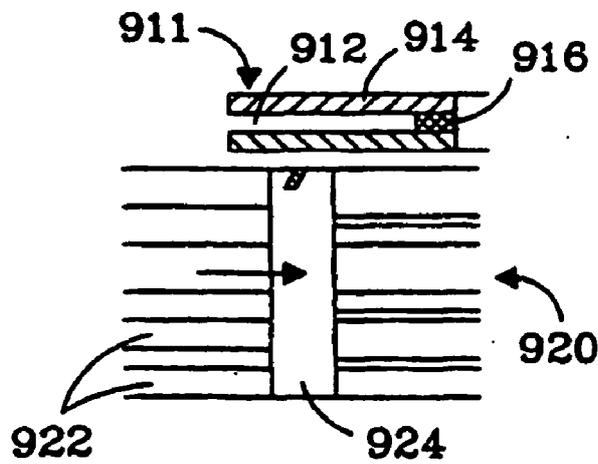
*Fig. 8k*



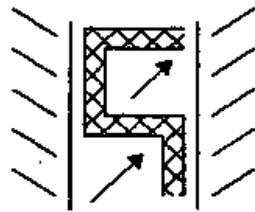
*Fig. 9a*



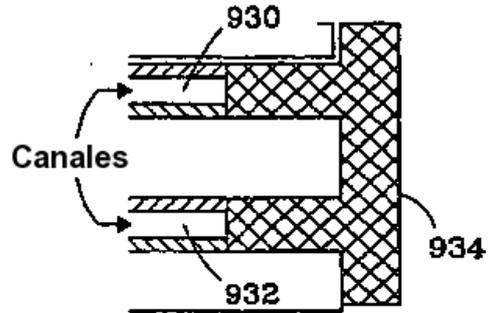
*Fig. 9b*



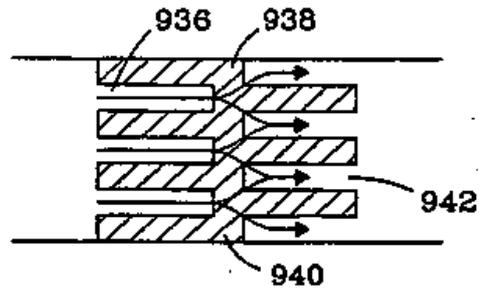
*Fig. 9c*



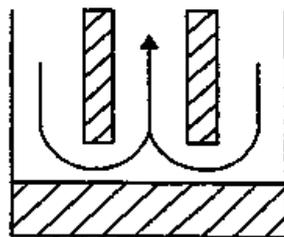
*Fig. 9d*



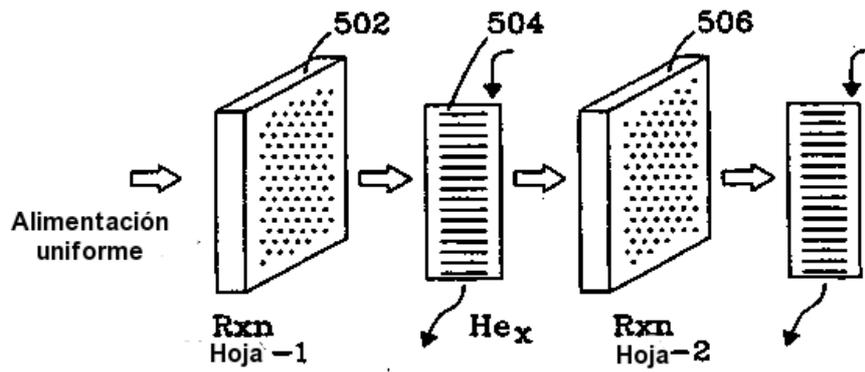
*Fig. 9e*



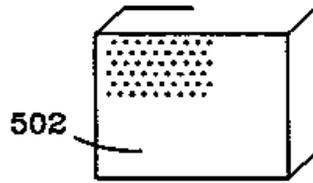
*Fig. 9f*



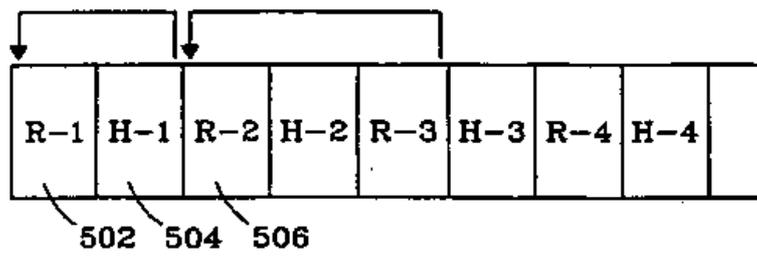
*Fig. 9g*



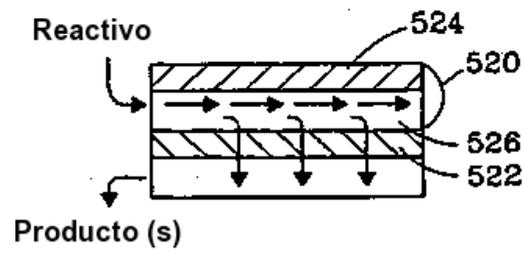
*Fig. 10a*



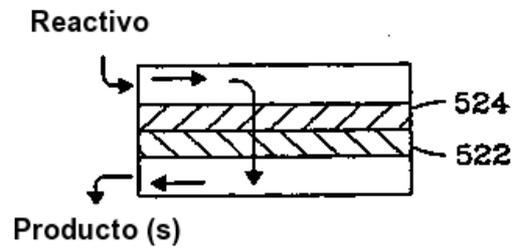
*Fig. 10b*



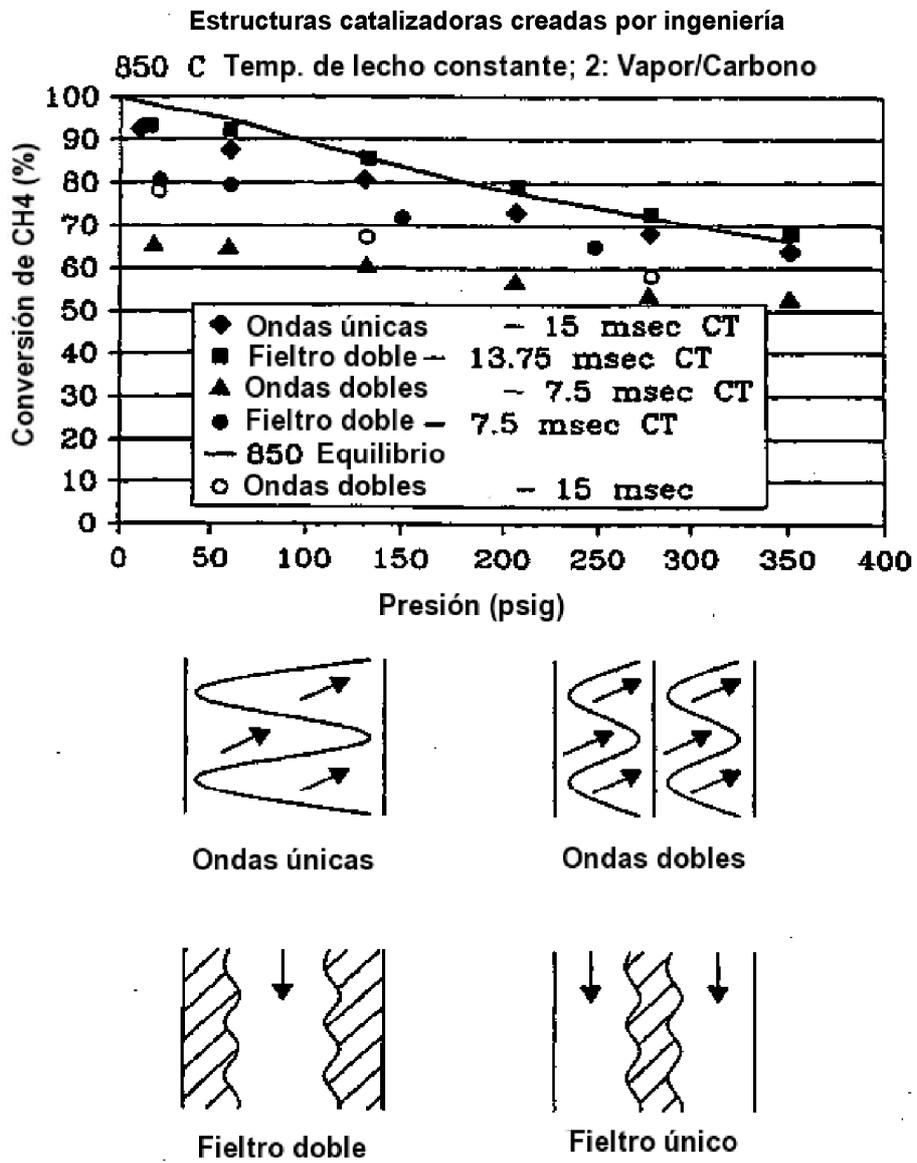
*Fig. 10c*



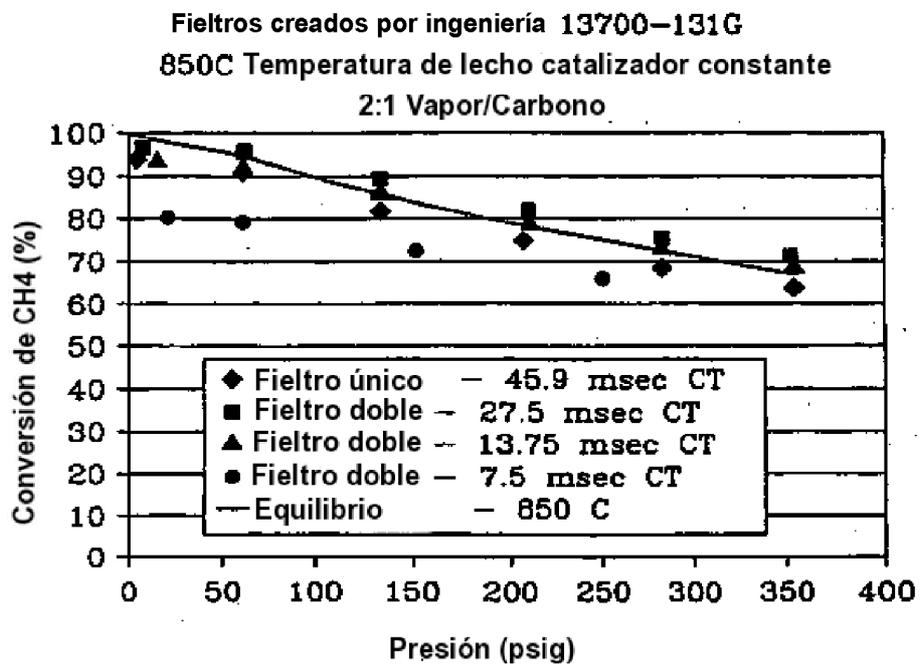
*Fig. 10d*



*Fig. 10e*



*Fig. 11*



*Fig. 12*