


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



PCT

IQ

PATENTE DE INVENCION ^{OK}

EXPEDIENTE No. _____



Organización y
Digitalización CSA Ltda

Contiene los documentos relativos a la solicitud de registro de:

09-75423

Título: SISTEMA REACTOR PARA LA PRODUCCION DE PRODUCTOS GASEOSOS.

Clase: de la Clasificación Internacional de Niza

Solicitantes : VIRENT ENERGY SYSTEM, INC.

De : WISCONSIN, USA.

Apoderado: MAURICIO JARAMILLO

Bogotá, D.C., Julio de 2009

PETITO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-075423- -00000-0000

Fecha: 2009-07-21 16:09:47 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE :

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capitulo I

☐ Capitulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.

Dirección: 3571 ANDERSON STREET
MADISON, WISCONSIN 53704
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Teléfono: Fax:

E-Mail:

Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

IDENTIFICACION

C.C.

NIT

C.E.

Otro

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO

Dirección: CALLE 67 No. 7-35 BOGOTA COLOMBIA

Teléfono: 3192900 Fax: 3210295

E-Mail: mjaramillo@gpzlegal.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.

NIT

C.E.

Otro

Número

80.421.942 TP 74.555
C.S.J.

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: CORTRIGHT, Randy D.
ROZMIAREK, Robert, T.
HORNEMANN, Charles, C.

Dirección: 202 N. Allen Street, Madison, WI 53726,
EUA
21 Fawn Ridge Circle, Middleton, WI
53562, EUA
326 North Street, Madison, WI 53704,
EUA

Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

C.C.

NIT.

5

PTC (86)

Solicitud internacional No. PCT/US2007/088417 Fecha 20.12.2007

Publicación Internacional No. WO/2008/140617 A1 Fecha 20.11.2008

6

TITULO (54)

SISTEMA REACTOR PARA LA PRODUCCION DE PRODUCTOS GASEOSOS

7

Clasificación Internacional (51) B01J 8/06 (2006.01), B01J 8/02 (2006.01), C01B 3/32 (2006.01)

8

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

ESTADOS UNIDOS DE
AMERICA

(32) Fecha

20.12.2006

(31) Número de Solicitud

60/876,015

9

Comprobante de pago No.

Fecha:

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

⑩

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional

⑪

FIGURA CARACTERISTICA:

⑫

solicito la concesión de la patente

NOMBRE:

MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO

FIRMA:

C.C. 80.421.942 de Usaquén T.P. 74.555 C.S.J.

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACION SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N. De solicitud : (22) fecha de solicitud : (30) prioridad (31) No. Prioridad (32) fecha 1: 60/876,015 – 20/12/2006 -US (33) país ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		(51) Int. Cl: B01J 8/06 (2006.01), B01J 8/02 (2006.01), C01B 3/32 (2006.01) (71) Solicitante (s) VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC. (72) Inventor (es) 1: CORTRIGHT, Randy D. 2: ROZMIAREK, Robert, T. 3: HORNEMANN, Charles, C. (74) Apoderado: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 20.07.2009 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 20/12/2007 No. De solicitud: PCT/US2007/088417		(87) publicación internacional fecha (dd/mm/aa): 20/11/2008 N. publicación: WO/2008/140617	
(54) Titulo: SISTEMA REACTOR PARA LA PRODUCCION DE PRODUCTOS GASEOSOS			

RESUMEN

Los sistemas del reactor se proporcionan para la conversión catalítica de la carga de alimentación líquida a gases de síntesis y otros productos gaseosos condensables. Los sistemas del reactor incluyen un reactor de intercambio de calor configurado para permitir la carga de alimentación líquida y producto de gas a flujo paralelo en una dirección de flujo descendente. Los sistemas del reactor son particularmente útiles para producir hidrógeno e hidrocarburos ligeros de los hidrocarburos oxigenados derivados de la biomasa usando la reformación en fase acuosa. Los gases generados pueden encontrar uso como una fuente de combustible para la generación de energía por medio de las celdas de combustible PEM, celdas de combustible de óxido sólido, motores de combustión interna, o equipos generadores de turbina de gas, o usado en otros procesos químicos para producir los productos adicionales. Los productos gaseosos pueden también recolectarse para uso posterior o distribución.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 November 2008 (20.11.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/140617 A2

(51) International Patent Classification:
B01J 8/06 (2006.01) **C10G 3/00** (2006.01)

Fawn Ridge Circle, Middleton, WI 53562 (US). **HORNE-MANN, Charles, C.** [US/US]; 326 North Street, Madison, WI 53704 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2007/088417

(74) Agent: **ROGERS, Christopher, P.**; Quarles & Brady LLP, 33 East Main Street, Madison, WI 53703-3095 (US).

(22) International Filing Date:
20 December 2007 (20.12.2007)

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/876,015 20 December 2006 (20.12.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.** [US/US]; 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704 (US).

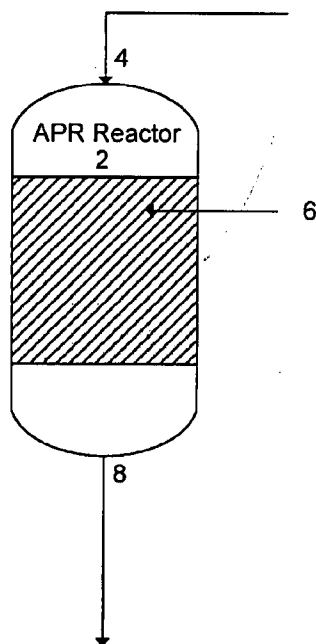
(72) Inventors; and

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

(75) Inventors/Applicants (for US only): **CORTRIGHT, Randy, D.** [US/US]; 202 N. Allen Street, Madison, WI 53726 (US). **ROZMIAREK, Robert, T.** [US/US]; 21

[Continued on next page]

(54) Title: REACTOR SYSTEM FOR PRODUCING GASEOUS PRODUCTS



(57) Abstract: Reactor systems are provided for the catalytic conversion of liquid feedstocks to synthesis gases and other noncondensable gaseous products. The reactor systems include a heat exchange reactor configured to allow the liquid feedstock and gas product to flow concurrently in a downflow direction. The reactor systems are particularly useful for producing hydrogen and light hydrocarbons from biomass-derived oxygenated hydrocarbons using aqueous phase reforming. The generated gases may find use as a fuel source for energy generation via PEM fuel cells, solid-oxide fuel cells, internal combustion engines, or gas turbine gensets, or used in other chemical processes to produce additional products. The gaseous products may also be collected for later use or distribution.

FIGURE 1



European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *without international search report and to be republished
upon receipt of that report*

5

REACTOR SYSTEM FOR PRODUCING GASEOUS PRODUCTS

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] Priority is hereby claimed to provisional application Ser. No. 60/876,015, filed December 20, 2006, and incorporated herein by reference.

FEDERALLY SPONSORED RESEARCH OR DEVELOPMENT

[0002] This invention was made with United States Government support awarded by the U.S. Department of Energy under DE-FG36-05GO15046. The United States has certain rights in this invention.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] Many technologies and processes exist for converting feedstocks into liquid or gaseous products using heterogeneous catalyst systems. Such processes are typically categorized based upon whether the feedstock (reactant) and/or product are in a single phase (solid, gas or liquid) or a multi-phase involving two or more of the foregoing. The processes are also categorized based upon the flow pattern in which the feedstock and product flow through the catalyst; namely, either a concurrent configuration where both the feedstock and product flow in the same direction or a countercurrent configuration where the feedstock and product flow across each other in opposite directions. The processes are also typically classified as downflow when the feedstock and product flow down with gravity through the catalyst bed and upflow when the feedstock and product flow up against gravity through the catalyst bed.

[0004] The type of reactor system utilized for any given process depends on the nature of the feedstock and its resulting products. For example, concurrent downflow reactors are often used in reactions involving the catalytic conversion of gaseous reactants to gaseous products, or liquid reactants to liquid products, or in trickle bed reactors involving the concurrent flow of both a gas and liquid reactant that react together to produce the desirable product. Concurrent downflow reactors are generally not used for reactions involving the conversion of liquid feedstocks to gas products as the hydrodynamic flow patterns usually become irregular and unpredictable due to the variance between the density and buoyancy of the liquid reactant and the gas phase products. The flow pattern is critical as an irregular or unpredictable flow pattern can lead to vapor-lock and other hydrodynamic problems. In multi-tubular reactor systems, this is significant as vapor-lock and other

6

hydrodynamic problems can lead to mal-distribution of the liquid feedstock or other negative effects (e.g., hot spots, selectivity issues, reactor performance, etc.). Expeditious removal of the gas products from the reactor system is also desirable in order to prevent subsequent, undesired reactions from taking place. As a result, concurrent upflow systems are used in reactions involving the catalytic conversion of a liquid reactant to gaseous products, a process termed flooded flow.

[0005] One process which differs from conventional systems is disclosed in European Patent Application No. 88202871.5 (Publication No. 0323663A2) to Terlouw et al. The disclosed process generally relates to controlling the exothermic nature of catalytic reactions between two or more reactants by causing the reactions to occur under substantially isothermic conditions. The reaction mixture includes at least one compound having a boiling point lower than the other compounds in the mixture, and that the one compound is present in an amount sufficient to consume, by vaporization thereof, the heat generated by the exothermic reaction of the mixture. To achieve an isothermic state, the reactor is operated at the boiling pressure of the one compound and in a manner as to provide a concurrent downflow of a liquid and gas phase, wherein the gas phase is the vaporized form of the one compound having the lowest boiling point. The process differs from conventional fixed-bed reactors in that the gas or vapor phase comprises a vaporized component from the liquid phase. The fact that the vapor phase is substantially a vaporized component of the liquid phase is critical to the functionality of the system. Here, vapor-lock and hydrodynamic concerns are limited due to the ability of any vapor trapped within the system to recondense into its liquid form for either continued use or removal from the system.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0006] The present invention provides a reactor system for converting a liquid feedstock to a noncondensable gas product. The reactor system includes a reaction chamber having at least one reaction tube, with a catalyst packed therein, an inlet disposed above the reaction chamber for introducing the liquid feedstock, and an outlet disposed below the reaction chamber for discharging the noncondensable gas product and an effluent stream. The pressure at the inlet is greater than the pressure at the outlet, thereby causing the liquid feedstock, the noncondensable gas product and the effluent to concurrently flow in a downflow direction. In one embodiment, the system includes a multi-tube reactor containing a plurality of reaction tubes, an outer shell enclosing the reaction tubes, and a heating medium system for introducing a heating medium into the shell. The catalyst is preferably a

heterogeneous catalyst having one or more materials capable of producing noncondensable gases under aqueous phase reforming conditions, such as Group VIIIIB metals, whether alone or in combination with Group VIIIB metals, Group VIB metals, Group VB metals, Group IVB metals, Group IIB metals, Group IB metals, Group IVA metals, or Group VA metals.

[0007] The present invention also involves methods for producing synthesis gases, such as hydrogen and light hydrocarbons, and other noncondensable gases from liquid feedstocks. The method includes the steps of (a) introducing at a first pressure a liquid feedstock through an inlet into a reaction chamber; (b) reacting the liquid feedstock over a heterogeneous catalyst at a temperature and pressure effective to produce noncondensable gas and an effluent stream; and (c) removing the noncondensable gas and effluent from the reaction chamber at a second pressure less than the first pressure and in a manner that provides a concurrent downflow of the liquid feedstock, gas and effluent. The liquid feedstock preferably includes water and an oxygenated hydrocarbon having at least two carbon atoms, such as any one of a number of polyols, sugars, sugar alcohols, alcohols, starches, lignins, cellulose and water soluble saccharides. The catalyst is preferably a heterogeneous catalyst having one or more materials capable of producing noncondensable gases under aqueous phase reforming conditions, such as Group VIIIIB metals, whether alone or in combination with Group VIIIB metals, Group VIB metals, Group VB metals, Group IVB metals, Group IIB metals, Group IB metals, Group IVA metals, or Group VA metals.

[0008] The resulting gases may be used as a fuel source for energy generation via PEM fuel cells, solid-oxide fuel cells, internal combustion engines, or gas turbine gensets, or used in other chemical processes to produce additional products. The gaseous products may also be purified, collected for later use or distributed.

[0009] One aspect of the invention is a concurrent downflow reactor for converting a liquid feedstock to a noncondensable gas product using a heterogeneous catalyst, the reactor comprising a reaction chamber comprising at least one reaction tube containing a heterogeneous catalyst therein; an inlet having a pressure P_i and adapted to feed the liquid feedstock to an upper portion of the reaction chamber; an outlet having a pressure P_o and adapted to discharge the noncondensable gas product and an effluent stream from a lower portion of the reaction chamber, wherein P_i is greater than P_o .

[00010] In an exemplary embodiment of the reactor, the reaction chamber comprises a plurality of reaction tubes each containing a catalyst therein, an outer shell adapted to enclose at least a portion of the reaction tubes, and a heating system adapted to introduce a heating medium into the shell to provide heat to the reaction tubes.

[00011] In another exemplary embodiment of the reactor, the catalyst comprises at least one Group VIIIB metal and wherein the feedstock comprises water and at least one C₂₊ water soluble oxygenated hydrocarbon.

[00012] In another exemplary embodiment of the reactor, the Group VIIIB metal is platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, iridium, iron, an alloys thereof, or a mixtures thereof, and wherein the oxygenated hydrocarbon is a C₂₋₆ oxygenated hydrocarbon.

[00013] In another exemplary embodiment of the reactor, the catalyst further comprises a second catalytic material being Group VIIIB metals, Group VIIB metals, Group VIB metals, Group VB metals, Group IVB metals, Group IIB metals, Group IB metals, Group IVA metals, Group VA metals, alloys thereof, or mixtures thereof.

[00014] In another exemplary embodiment of the reactor, the second catalytic material is rhenium and the Group VIIIB transition metal is iron, nickel, palladium, platinum, ruthenium, rhodium, alloys thereof, or mixtures thereof.

[00015] In another exemplary embodiment of the reactor, the catalyst is adhered to a support constructed from one or more materials being carbon, silica, silica-alumina, alumina, zirconia, titania, ceria, vanadia or mixtures thereof.

[00016] In another exemplary embodiment of the reactor, the noncondensable gas product comprises one or more gases being hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, methane, ethane, ethylene, propane, propylene, butane, pentane and pentene.

[00017] Another aspect of the invention is an energy generation system comprising any one of the inventive reactors set forth herein and an energy generation device adapted to use the noncondensable gas product as a fuel.

[00018] In an exemplary embodiment of the energy generation system, the energy generation device is an internal combustion engine, PEM fuel cell, solid-oxide fuel cell, or a gas turbine genset.

[00019] Another aspect of the invention is a method for manufacture of noncondensable gas using any one of the inventive reactors set forth herein, the method comprising the acts or steps of reacting a liquid feedstock comprising water and at least one C₂₊ water soluble oxygenated hydrocarbon using a heterogeneous catalyst comprising one or more Group VIIIB metals, at a temperature between about 80°C to 300°C and a reaction pressure suitable to produce the noncondensable gas and an effluent, wherein a pressure gradient provides concurrent downflow of the liquid feedstock, effluent and noncondensable gas.

[00020] In an exemplary embodiment of the method of manufacture, the Group VIIIB metal is platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, iridium, iron, alloys thereof, or mixtures thereof.

[00021] In another exemplary embodiment of the method of manufacture, the catalyst further comprises a second catalytic material being Group VIIIB metals, Group VIB metals, Group VB metals, Group IVB metals, Group IIB metals, Group IB metals, Group IVA metals, Group VA metals, alloys thereof, or mixtures thereof.

[00022] In another exemplary embodiment of the method of manufacture, the second catalytic material is rhenium and the Group VIIIB metal is iron, nickel, palladium, platinum, ruthenium, rhodium, alloys thereof, or mixtures thereof.

[00023] In another exemplary embodiment of the method of manufacture, the catalyst is adhered to a support constructed from one or more materials being carbon, silica, silica-alumina, alumina, zirconia, titania, ceria, vanadia or mixtures thereof.

[00024] In another exemplary embodiment of the method of manufacture, the oxygenated hydrocarbon is a C₁₋₆ oxygenated hydrocarbon.

[00025] In another exemplary embodiment of the method of manufacture, the oxygenated hydrocarbon is a sugar or a sugar alcohol.

[00026] In another exemplary embodiment of the method of manufacture, the reaction temperature is between about 150°C and about 270°C and the reaction pressure is between about 72 psig and about 1300 psig.

[00027] In another exemplary embodiment of the method of manufacture, the noncondensable gas comprises one or more gases being hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, methane, ethane, ethylene, propane, propylene, butane, pentane and pentene.

[00028] In another exemplary embodiment of the method of manufacture, the pressure gradient is in the range of 0.5-3 psig.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[00029] Figure 1 is an illustration of a single chamber reactor system.

[00030] Figures 2 is a schematic of an exemplary multi-tube reactor system.

[00031] Figure 3 is a top view of an exemplary multi-tube reactor system.

[00032] Figure 4 is a basic system schematic of an exemplary embodiment of a single chamber reactor system in combination with an energy generation apparatus or machine.

[00033] Figure 5 is a block diagram illustrating a reactor system according to one exemplary embodiment integrated.

[00034] Figure 6 is an illustration of the single tube reactor system used in Example 1.

[00035] Figure 7 illustrates the catalyst bed temperature along the length of a single tube reactor during the production of synthesis gas from glycerol.

[00036] Figure 8 illustrates the multiphase transition along the length of a reactor.

[00037] Figure 9 illustrates the gas concentration gradient for an exemplary embodiment of the present invention as compared to trickle-bed reactor systems, such as that disclosed in EP Application 0323663.

DETAILED DESCRIPTION OF THE EXEMPLARY EMBODIMENTS

[00038] The present invention is directed to reactor systems and their use in converting liquid feedstocks to noncondensable gases, such as hydrogen and light hydrocarbons. The reactor systems differ from conventional systems in that the reactor is designed so that the feedstock solution, resulting gas products and any effluent flow in a concurrent downflow direction. The generated gases are useful as a fuel source for energy generation via PEM fuel cells, solid-oxide fuel cells, internal combustion engines, or gas turbine gensets, or used in other chemical processes to produce additional products. The gaseous products may also be purified and collected for later use or distribution.

[00039] Referring to Figure 1, an aqueous feedstock solution is introduced into reaction chamber 2 through inlet 4 where it is reacted over a heterogeneous catalyst 6 at a pressure and temperature effective to produce the desirable noncondensable gases and an effluent stream. The noncondensable gases and effluent flow in a concurrent downflow direction to outlet 8 where they are collected and/or transferred for downstream processing or use. The concurrent downflow is achieved by maintaining the pressure (P_i) at inlet 4 at a level greater than the pressure (P_o) at outlet 8 so as to provide a pressure gradient along the length of the reaction chamber 2. To maximize performance, it is also desirable to maintain a substantially similar pressure across the horizontal plane of the reaction chamber 2 so as to cause equal distribution of the feedstock, gas product and effluent across the reactor and the continuous flow of the gas product through outlet 8.

[00040] The reactor system is particularly useful for producing light hydrocarbons (e.g., C_{1-4} paraffins and olefins) and hydrogen from biomass-derived oxygenated hydrocarbons using aqueous phase reforming. Aqueous-Phase Reforming (APR) is a catalytic reforming process that generates light hydrocarbons (e.g. methane, ethane, ethylene,

propane, propylene, butane, 1-butene, pentane, 1-pentene, 2-pentene, hexane, etc.), carbon monoxide, carbon dioxide and/or hydrogen by the reaction of oxygenated compounds with liquid water at low temperatures. The key breakthrough of the APR process is that the reforming can be done in the liquid phase and at temperatures (e.g., 150°C to 270°C) where the water-gas shift reaction is favorable, thereby making it possible to generate hydrogen with low amounts of CO in a single chemical reactor. In the case of hydrogen production, the reaction also tends to be endothermic, thereby avoiding the concerns associated with exothermic reactions. Various methods and techniques for practicing APR are described in U.S. Patent Nos. 6,699,457; 6,964,757 and 6,964,758; and U.S. Patent Application No. 11/234,727 (all to Cortright et al., entitled "Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons"); and U.S. Patent No. 6,953,873 (to Cortright et al., and entitled "Low Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons"); and commonly owned co-pending International Patent Application No. PCT/US2006/048030 (to Cortright et al., and entitled "Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds"), all of which are incorporated herein by reference.

[00041] In addition to aqueous phase reforming, the present invention is also useful in other systems that generate noncondensable gases from liquid feedstocks. Noncondensable gases are generally classified as those gases that exist in the gas phase at standard temperature and pressure. Illustrated examples of various noncondensable gases and their boiling points, critical pressures and critical temperatures are set forth in Table 1 below.

TABLE 1

Gas	Boiling Point (°C)	Critical Pressure (psia)	Critical Temp (°C)
Hydrogen	-252.8	188.1	-239.9
Carbon Monoxide	-191.5	507.4	-140.02
Carbon Dioxide	-78.4	1070.6	31
Methane	-161.5	673.1	-82.1
Ethane	-88.6	712.8	32.4
Propane	-42.1	618.7	96.8
n-Butane	-0.5	550.7	152
Ethylene	-103.7	742.1	9.9
Propylene	-47.7	667.1	91.8
1-Butene	-6.3	583.4	146.4
Nitrogen	-195.8	492.2	-149.9
Oxygen	-183	731.4	118.6
Helium	-268.9	33.2	-268

[00042] In its operation, the liquid feedstock enters the reaction chamber where it is contacted with the catalyst. As the liquid feedstock continues down the reaction chamber it is catalytically reacted to produce gaseous product and an effluent containing water, unreacted feedstock and any other byproducts. The result is a liquid phase zone in the early portions of the reactor, followed by a two-phase zone containing both gaseous product and effluent, and then, in some applications, a complete conversion to a gas phase as the effluent is vaporized (Fig. 8). The production of the gaseous products results in an increase in the catalyst bed temperature (Fig. 7) and a continued increase in the concentration of gaseous products (Fig. 9) as the reaction commences down the length of the reactor. Contrast that with trickle-bed reactors where the gas reactant is consumed along the length of the reactor such that the gas concentration decreases, or is passed directly through the system as a diluent (Fig. 9).

[00043] The present invention differs from conventional technologies in that it makes use of a downflow configuration. A downflow configuration is a non-desirable flow scheme due to the problems of gas removal, vapor lock and mal-distribution of flow, especially as the concentrations of gaseous products increased. If liquid flow diminished or ceased, and a subsequent stall of reaction activity occurred, a heat sink would no longer exist, leading to stagnation and overheating in the system. As such, the downflow configuration is a non-desirable system for producing gaseous products from liquid feedstocks.

[00044] The present invention overcomes the vapor lock, flow mal-distribution and gas removal problems by maintaining a substantially similar pressure gradient across the reactor, especially in multi-tube reactors, thereby imparting enough force on the gaseous products to overcome buoyancy. By maintaining a pressure gradient along the length of the reactor, the resulting flow further assists in overcoming stagnation and gas removal issues. The pressure gradient may be of any range so long as the pressure at the inlet is greater than the pressure at the outlet, and may be achieved by considering the throughput of the reactor in conjunction with the main variables of catalyst particle size and length to diameter (L/D) ratio of the reactor.

[00045] Unlike reactors systems in which gaseous feedstocks are converted to synthesis gases, and other noncondensable gas products, the present invention involves the conversion of the liquid feedstock directly to the desirable gas product. The conversion in this manner has several benefits as compared to the gas-to-gas systems. Specifically, the present invention does not require the extreme temperatures or system pressures required of gas-based systems. The ability to perform the conversion reactions at lower pressures (typically 15 to 50 bar) also allows for the gas product stream to be more effectively purified and reduces the need for energy consuming pressure systems. The low temperatures also minimize the occurrence of undesirable decomposition reactions typically encountered when carbohydrates are heated to elevated temperatures, thereby allowing for the use of biomass derived feedstocks. The down-flow configuration may also improve the selectivity, stability and efficiency of the process, and advantageously improves the overall conversion of the liquid feedstock to the desirable noncondensable gas products. In terms of scaled-up production, after start-up, the reactor systems could be process controlled, and the reactions would proceed at steady-state.

[00046] The use of a liquid feedstock also assists in overcoming the vapor lock, flow mal-distribution and gas removal concerns. For instance, the liquid feedstock simplifies the equal distribution across the reactor system, especially in multi-tube systems, and removes the need for complex elements required in two-phase systems, such as the liquid and gas mixers used in trickle-bed reactors. The single liquid phase at the inlet also serves as a cap or barrier that impedes the buoyant gaseous products produced in the later two-phase portion of the reactor from percolating up to the inlet and disturbing the incoming feedstock distribution.

[00047] In one application of the invention, the noncondensable gases are generated from an aqueous feedstock solution containing oxygenated hydrocarbons. The oxygenated

hydrocarbons can be any water-soluble oxygenated hydrocarbon having two or more carbon atoms and at least one oxygen atom. Preferably, the oxygenated hydrocarbon has 2 to 12 carbon atoms, and more preferably 2 to 6 carbon atoms. The oxygenated hydrocarbon may also have an oxygen-to-carbon ratio ranging from 0.5:1 to 1.5:1, including ratios of 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0, and other ratios there-between. In exemplary embodiments, the oxygenated hydrocarbon has an oxygen-to-carbon ratio of 1:1. Nonlimiting examples of water-soluble oxygenated hydrocarbons include ethanediol, ethanedione, acetic acid, propanol, propanediol, propionic acid, glycerol, glyceraldehyde, dihydroxyacetone, lactic acid, pyruvic acid, malonic acid, butanediols, butanoic acid, aldotetroses, tauric acid, aldopentoses, aldohexoses, ketotetroses, ketopentoses, ketohexoses, alditols, sugars, sugar alcohols, cellulosic derivatives, lignocellulosic derivatives, saccharides, starches, polyols and the like. In one exemplary embodiment, the oxygenated hydrocarbon includes sugar, sugar alcohol, saccharides and glycerol. More particularly, the oxygenated hydrocarbon is a sugar, such as glucose, fructose, sucrose, maltose, lactose, mannose or xylose, or a sugar alcohol, such as arabitol, erythritol, glycerol, isomalt, lactitol, malitol, mannitol, sorbitol or xylitol.

[00048] The oxygenated hydrocarbon is combined with water to provide an aqueous feedstock solution having a concentration effective for conversion to the desirable gaseous products. The water-to-carbon ratio on a molar basis should be from about 0.5:1 to about 20:1, including ratios such as 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 15:1, and any ratios there-between. The feedstock solution may also be characterized as a solution having at least 20 weight percent (wt %) of the total solution as an oxygenated hydrocarbon. For example, the solution may include one or more oxygenated hydrocarbons, with the total concentration of the oxygenated hydrocarbons in the solution being at least about 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, or greater by weight, including any percentages between, and depending on the oxygenated hydrocarbons used. In one exemplary embodiment, the feedstock solution includes at least about 20%, 30%, 40%, 50%, or 60% of a sugar, such as glucose, fructose, sucrose or xylose, or a sugar alcohol, such as sorbitol, mannitol, glycerol or xylitol, by weight.

[00049] The temperature and pressure conditions are such that at least a portion of the feedstock is maintained in the liquid phase at the reactor inlet. The temperature and pressure conditions may also be selected to more favorably produce the desirable gaseous products in the vapor-phase. In general, the reaction should be conducted at a temperature where the thermodynamics are favorable. For instance, the minimum pressure required to maintain a portion of the feedstock in the liquid phase will vary with the reaction temperature. As

temperatures increase, higher pressures will generally be required to maintain the feedstock in the liquid phase. In terms of scaled-up production, after start-up, the reactor systems could be process controlled, and the reactions would proceed at steady-state equilibrium.

[00050] The reaction temperature may be from about 80°C to about 300°C, and the reaction pressure from about 72 psig to about 1300 psig. In one exemplary embodiment, the reaction temperature is between about 120°C and about 300°C, or between about 150°C and about 270°C. The reaction pressure is between about 72 and 1200 psig, or between about 145 and 1200 psig, or between about 200 and 725 psig, or between about 365 and 675 psig.

[00051] In general, the reaction should be conducted under conditions where the residence time (t_r) of the feedstock solution over the catalyst is appropriate to generate the desirable gaseous products. For example, the WHSV for the reaction may be at least about 0.25 gram of oxygenated hydrocarbon per gram of catalyst per hour, or at least 0.5 grams, or at least 5.0 grams, or at least 10.0 grams, or at least 100.0 grams, or at least 1000.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of catalyst per hour.

[00052] Alkali or alkali earth salts may also be added to the feedstock solution to optimize the proportion of hydrogen in the reaction products. Examples of suitable water-soluble salts include one or more selected from the group consisting of an alkali or an alkali earth metal hydroxide, carbonate, nitrate, or chloride salt. For example, adding alkali (basic) salts to provide a pH of about pH 4.0 to about pH 10.0 can improve hydrogen selectivity.

[00053] The heterogeneous catalyst is capable of catalyzing the reaction of water and oxygenated hydrocarbons to form hydrogen and/or hydrocarbons under the conditions described above. The exemplary catalyst includes a nitride, or a carbide or at least one Group VIII_B metal, and any alloy or mixtures thereof. The catalyst may also include a nitride, or a carbide, or at least one Group VIII_B metal, in combination with at least one second metal selected from Group VIII_B, Group VII_B, Group VI_B, Group V_B, Group IV_B, Group III_B, Group II_B, Group IB, Group IVA or Group VA metals. The exemplary Group VII_B metals include rhenium, manganese, or combinations thereof. The exemplary Group VI_B metals include chromium, molybdenum, tungsten, or a combination thereof. The exemplary Group VIII_B metals include platinum, rhodium, ruthenium, palladium, nickel, or combinations thereof. Specific illustrative examples include Ni:Pt and Pt:Re.

[00054] Preferred loading of the primary Group VIII_B metal is in the range of 0.25 wt% to 25 wt% on carbon, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%.

The preferred atomic ratio of the second metal is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

[00055] One exemplary catalyst composition is achieved by the addition of oxides of Group IIIB, and associated rare earth oxides. In such event, the components include oxides of either lanthanum or cerium. The atomic ratio of the Group IIIB compounds to the primary Group VIIB metal may be in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

[00056] Another exemplary catalyst composition is one containing platinum and rhenium. The atomic ratio of platinum to rhenium may be in the range of 0.25:1 to 10:1 including ratios there-between, such as 0.50:1, 1.00:1, 2.50:1, 5.00:1, and 7.00:1. The loading of the platinum may be in the range of 0.25 wt% to 5.0 wt%, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as .35%, .45%, .75%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 3.0%, and 4.0%.

[00057] The catalyst systems may also include a support suitable for suspending the catalyst in the feedstock solution. The support should be one that provides a stable platform for the chosen catalyst and the reaction conditions. The support may take any form which is stable at the chosen reaction conditions to function at the desirable levels, and specifically stable in aqueous feedstock solutions. Such supports include, without limitation, carbon, silica, silica-alumina, alumina, zirconia, titania, ceria, vanadia and mixtures thereof. Nanoporous supports such as zeolites, carbon nanotubes, or carbon fullerene may also be used.

[00058] One exemplary catalyst support is carbon, especially carbon supports having relatively high surface areas (greater than 100 square meters per gram). Such carbons include activated carbon (granulated, powdered, or pelletized), activated carbon cloth, felts, or fibers, carbon nanotubes or nanohorns, carbon fullerene, high surface area carbon honeycombs, carbon foams (reticulated carbon foams), and carbon blocks. The carbon may be produced via either chemical or steam activation of peat, wood, lignite, coal, coconut shells, olive pits, and oil based carbon. Another support is granulated activated carbon produced from coconuts. In one embodiment, the catalyst system consists of platinum on carbon, with the platinum being further alloyed or admixed with nickel, ruthenium, copper, iron, or rhenium.

[00059] Another exemplary catalyst support is zirconia. The zirconia may be produced via precipitation of zirconium hydroxide from zirconium salts, through sol-gel processing, or any other method. The zirconia may be present in a crystalline form achieved through calcination of the precursor material at temperatures exceeding 400°C and may include both

tetragonal and monoclinic crystalline phases. A modifying agent may also be added to improve the textural or catalytic properties of the zirconia. Modifying agents include, without limitation, sulfate, tungstenate, phosphate, titania, silica, and oxides of Group IIIB metals, especially cerium, lanthanum, or yttrium. In one embodiment, the catalyst system consists of platinum on a primarily tetragonal phase silica modified zirconia, with the platinum being further alloyed or admixed with nickel, ruthenium, copper, iron, or rhenium.

[00060] Another exemplary catalyst support is titania. The titania may be produced via precipitation from titanium salts, through sol-gel processing, or any other method. The titania may be present in a crystalline form and include both anatase and rutile crystalline phases. A modifying agent may also be added to improve the textural or catalytic properties of the titania. Such modifying agents include, without limitation, sulfate, silica, and oxides of Group IIIB metals, especially cerium, lanthanum, or yttrium.

[00061] Another exemplary catalyst support is silica. The silica may be optionally combined with alumina to form a silica-alumina material. In one embodiment, the catalyst system is platinum on silica-alumina or silica, with the platinum being further alloyed or admixed with nickel, ruthenium, copper, iron or rhenium. In another embodiment, the catalyst system is nickel on silica-alumina or silica, with the nickel being further alloyed or admixed with copper, rhenium, ruthenium or iron.

[00062] The support may also be treated or modified to enhance its properties. For example, the support may be treated, as by surface-modification, to modify surface moieties, such as hydrogen and hydroxyl. Surface hydrogen and hydroxyl groups can cause local pH variations that affect catalytic efficiency. The support may also be modified, for example, by treating it with sulfates, phosphates, tungstenates, and silanes. For carbon supports, the carbon may be pretreated with steam, oxygen (from air), inorganic acids or hydrogen peroxide to provide more surface oxygen sites. The pretreated carbon may also be modified by the addition of oxides of Group IVB and Group VB, such as the oxides of titanium, vanadium, zirconium and mixtures thereof.

[00063] The catalyst systems, whether alone or mixed together, may be prepared using conventional methods known to those skilled in the art. Such methods include incipient wetting, evaporative impregnation, chemical vapor deposition, wash-coating, magnetron sputtering techniques, and the like. The method chosen to fabricate the catalyst is not particularly critical to the function of the invention, with the proviso that different catalysts will yield different results, depending upon considerations such as overall surface area, porosity, etc.

[00064] Figures 2 and 3 provide a detailed schematic of one reactor system useful in practicing the present invention. Although a multi-tube reactor system is illustrated, it is recognized that the present invention may also be practiced in reactor systems having a single reaction vessel or in other configurations utilizing other multiple reaction vessels.

[00065] Referring to Figure 2, a liquid feedstock is introduced at the inlet 4 to a reactor 2 containing reaction tubes 16 packed with catalyst and having an outer shell region defined by an exterior housing 18. The liquid feedstock enters an open plenum (not shown) where a distribution plate 14 resides to distribute the liquid feedstock into the multiple reactor tubes 16. As illustrated in Figure 3, the liquid feedstock is isolated to flow only to the reactor tubes 16 as a result of a gasket on the seal surface 28, which is compressed by bolts through bolt holes 30. The sealed environment has the additional benefit of facilitating the equal distribution of the liquid feedstock across all of the reactor tubes, thereby assisting in maintaining an equal pressure distribution across the reactor system. Once in the reactor tubes 16, the liquid feedstock flows through the catalyst where it reacts to form the noncondensable gas and effluent stream. The gas product and effluent collect in the hemispherical collection area 26 prior to exiting through the outlet port 8.

[00066] A heating medium is introduced into the external shell 18 to provide process heat to the reactor system. The heating medium can be of any kind typically used in heat exchange reactors, and may vary based on the specific aspects of the desirable reaction and the heat exchange mechanism employed. The medium may be either gas, liquid or solid, and may include, without limitation, exhaust from the system, air, steam, heating oil, molten salt, sand, water, etc.

[00067] In this illustration, the shell 18 contains internal features 20 to enhance the flow characteristics of the heating medium. The heating media enters at 22 and exits the system at 24, but may flow through the shell region 18 in a co-current or counter current direction as each flow pattern has its advantage depending upon the feedstock, catalysts and general energy requirements of the system as a whole. The shell may also have side ports 54, whereby exhaust gases from an energy generation apparatus flow at cross-current to the reaction mixture in the reactor tubes 16. The shell may also be vertically segmented and a plurality of inlet and outlet ports provided, whereby more precise temperature control may be achieved by introducing heating mediums of various temperatures through the segments.

[00068] The noncondensable gas product may be purified and separate for its intended purpose or feed directly into an associated downstream process. For instance, the gas product may be feed directly into a combustion engine. The presence of H_2 and CO_2 in fuel gases has

shown to have a beneficial effect on combustion in internal combustion engines. Hydrogen is a particular beneficial additive as it has a wide flammability range with fast flame speeds respective to other hydrocarbon fuels. The addition of H₂ to traditional hydrocarbon fuels has also shown an extension to the lean-burn of combustion, which provides a higher air to fuel ratio, lower combustion temperatures and a decrease in nitrogen oxide (NO_x) emissions. Carbon dioxide, which is present in APR gas, has also been used in exhaust gas recycle (EGR) to reduce the combustion temperature which, in turn, can lower nitrogen oxides (NO_x) emissions.

[00069] For certain applications, it may also be desirable to first purify the product stream to isolate the noncondensable gas product. The elevated pressure at which the reactor operates also provides a synergistic result when used in conjunction with a gas purification device, such as a PSA or a membrane. Purifications systems are well known in the art and include various phase separators, membranes and gas distillation columns. For example, a phase separator may be employed to collect the hydrogen for further use in downstream processes, such as various chemical reactions that make use of hydrogen as a reactant. In other embodiments, a separation membrane may be employed to purify the gas stream to capture the hydrogen for use directly in hydrogen applications, such as for use in hydrogen fuel cells.

[00070] The elevated pressure at which the reactor operates also provides a synergistic result when used in conjunction with an energy generation device, such as an internal combustion engine or fuel cell. With a high level of gaseous or high boiling hydrocarbons in the hydrocarbon mix, the entry pressure for the device should be between about 2 and 120 psig. If the reactor system pressure is higher than the desirable feed pressure, the pressure can be reduced to the desirable, but still elevated, pressure.

[00071] Referring to Figure 4 and particularly to Figure 5, a feed tank 101 storing a mixture of oxygenated compounds and water feeds a charge pump 103 through a feed line 102. The charge pump 103 increases the pressure of the liquid feedstock solution to the desirable reaction pressure in the reactor system 107. The discharge 104 of the charge pump 103 feeds into a pre-heat exchanger 105 that extracts heat from the reactor effluent to heat the liquid feed that is fed through line 106 to reactor 107 having reactor tube(s) 107a and shell 107b. The reactor tubes 107a are packed with the desirable catalysts, which may be homogeneously mixed or sequentially packed.

[00072] Hot effluent gas 135 from the catalytic burner 134 is directed to the shell region 107b of the reactor 107 to heat the reactor tubes 107a to the desirable temperature.

20

The reactor effluent containing the reaction products passes through line 108 and into the reactor pre-heat exchanger 105 and is then sent through line 109 to a heat recuperator 110 that heats the excess combustion air 113 to the burner 134. A blower 111 provides the necessary combustion air to the recuperator through line 112. The cooled reactor effluent (line 114) is then further cooled utilizing a liquid cooled heat exchanger 115. The cooling liquid for this system is provided via a recirculation pump 116 that feeds cooling liquid to the heat exchanger 117. The resulting heated liquid leaves the heat exchanger 117 through line 118.

[00073] The cooled reactor effluent 119 containing the noncondensable gas product and liquid water are sent to a water-vapor separator 120. The water level in this separator is monitored utilizing a level sensor (not shown) that sends a signal to a level controller that controls a valve on the separator effluent line 121. The vapor-phase product exits the water-vapor separator via line 122. The pressure of the separator 120 and upstream of the reactor 107 is controlled via a mechanical back pressure regulator 123 on line 122. The gas is then sent to a set of surge tanks 124 which allow for storage of the gaseous reactor products and to allow for buffering in the event of system changes.

[00074] In the case illustrated in Figure 5, an internal combustion engine (ICE) 129 is employed to use the gas products as a fuel for generating energy. The noncondensable gas travels through line 125 to a forward pressure regulator 126 that reduces the pressure to that required to supply the ICE 129. The gas is mixed with ambient air from line 128 and combusted to cause the engine to turn an electrical generator 130 which produces electricity. In another embodiment, the ICE 129 may also be connected to a drive shaft that directly runs associated machinery.

[00075] In the illustrated embodiment, the combustion exhaust product from the engine 129 travels through line 131 and is diverted around the system by way of line 137 and 138 to the outside atmosphere. Alternatively, the exhaust gas may also be diverted into line 132 where it mixes with preheated blower air in line 113. The exhaust and air gas mixture then passes over the catalytic burner 134. If additional heat is required for the reactor 107, additional gas can be sent to the catalytic burner 134 from the surge tanks 124 via the control valve 140.

21

EXAMPLES

[00076] The following examples are to be considered illustrative of various aspects of the invention and should not be construed to limit the scope of the invention, which are defined by the appended claims.

EXAMPLE 1

[00077] A single reactor system was used to compare the effect of flow patterns (upflow versus downflow) on the efficiency and conversion of a feedstock to a gas product. A single reactor system (as illustrated in Fig. 6) was loaded with approximately 140 grams of a 5% Pt Pt:Re0.25 catalyst on a Calgon 206 CAT P 80x120 (1031-023-1) support. The reactor tube had an outside diameter of 1 inch and a total length of approximately 24 inches. An aqueous feedstock solution of glycerol (32.6 wt% glycerol to water) was fed into the reactor at a weight hourly space velocity (WHSV) of 1.0 gram of glycerol per gram of catalyst per hour. The reaction conditions were set at 625 psig and 250°C (preheater) with a co-current heating medium air flow of 400°C. The pressure gradient from the inlet to the outlet ranged from 1 psig to 2.5 psig. Figure 7 illustrates the catalyst bed temperature along the length of the reactor for a single downflow condition.

Table 2. Performance improvement due to downflow reactor configuration

Experiment	Reactor Operating Temperature (°C)	Conversion to Gaseous Products (%)	Efficiency (%)
Downflow	260	60	40
Upflow	260	52	20
Downflow	270	90	60
Upflow	270	85	52

[00078] As shown in Table 2, the downflow configuration shows higher conversion to gaseous products and higher efficiencies, especially at the lower temperature. As illustrated in Table 3, the downflow configuration also shows stability enhancement on the conversion to gaseous products and efficiency over time. The conversion to gaseous products is defined as the molar ratio of carbon in the gaseous product stream to carbon fed to the system over the same time period. Process efficiency is defined as a ratio of the product of the flow rate and lower heating value of the gaseous product stream to the rate of heat imparted to the catalytic reactor.

[00079] The data in Table 3 shows the reactor performance after a month of operation. As can be seen, a marked enhancement in stability is evident during downflow operation with respect to the conversion to gaseous products and efficiency.

Table 3. Performance of upflow and downflow configurations over time

Day	Flow orientation	Conversion to gaseous products (%)	Efficiency (%)
27	Upflow	60	48
34	Upflow	50	18
36	Upflow	45	28
37	Downflow	59	60
38	Downflow	57	60
39	Downflow	57	58

EXAMPLE 2

[00080] A downflow multi-tube reactor system as illustrated in Figures 2 and 3 was used to generate synthesis gas from glycerol. The reactor system included 47 reactor tubes loaded with a combined total of approximately 6,460 grams of a 5% Pt Pt:Re 0.50 catalyst on a Calgon 206 CAT P 80 x 120 support. The reactor tubes had an outside diameter of 1 inch and a total catalyst filled length of approximately 24 inches. An aqueous feedstock solution of glycerol (36.2 wt% glycerol to water) was fed into the reactor at a WHSV of 0.5 to 1.0 gram of glycerol per gram of catalyst per hour. The reaction conditions were set at 600 psig and 250°C (preheater). A co-current heating medium air flow was supplied at an airflow rate of 90 SCFM and a temperature varying from approximately 350°C to 415°C depending on conditions. The pressure gradient from the inlet to the outlet across the reactor ranged from approximately 0.5 to 3 psig.

[00081] Performance of the system and comparative data from a similarly operated single tube reactor are shown below in Table 4. The performance of the multi-tube reactor is indistinguishable from that of the single tube reactor used in Example 1, loaded with the same 5% Pt Pt:Re 0.5 catalyst and operated at similar conditions, with respect to the conversion to hydrogen and light hydrocarbons and hydrogen yield in the downflow configuration, indicating that the downflow configuration has little or no adverse effect on flow distribution in a multi-tubular reactor. Hydrogen yield is defined as a ratio of the amount of hydrogen in

the product stream to the amount that would be present if the reaction had proceeded with stoichiometric selectivity to hydrogen.

Table 4. Single tube and multi-tube reactor performance comparison

Reactor	Conversion to gas (%), WHSV 1	Conversion to gas (%), WHSV 0.8	Conversion to gas (%), WHSV 0.5	Hydrogen yield (%), WHSV 1	Hydrogen yield (%), WHSV 0.8	Hydrogen yield (%), WHSV 0.5
Single tube	93 to 94	85 to 91	94 to 98	43 to 47	44 to 50	45 to 48
Multi-tube	94 to 96	87 to 91	93 to 96	43 to 45	39 to 46	46 to 48

24

We Claim:

1. A concurrent downflow reactor for converting a liquid feedstock to a noncondensable gas product using a heterogeneous catalyst, the reactor comprising:
a reaction chamber comprising at least one reaction tube containing a heterogeneous catalyst therein;
an inlet having a pressure P_i and adapted to feed the liquid feedstock to an upper portion of the reaction chamber;
an outlet having a pressure P_o and adapted to discharge the noncondensable gas product and an effluent stream from a lower portion of the reaction chamber; and
wherein P_i is greater than P_o .
2. The reactor of Claim 1, wherein the reaction chamber comprises a plurality of reaction tubes each containing a catalyst therein, an outer shell adapted to enclose at least a portion of the reaction tubes, and a heating system adapted to introduce a heating medium into the shell to provide heat to the reaction tubes.
3. The reactor of Claim 1, wherein the catalyst comprises at least one Group VIII B metal and wherein the feedstock comprises water and at least one C_{2+} water soluble oxygenated hydrocarbon.
4. The reactor of Claim 3, wherein the Group VIII B metal is selected from the group consisting of platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, iridium, iron, alloys thereof, and mixtures thereof, and wherein the oxygenated hydrocarbon is a C_{2-6} oxygenated hydrocarbon.
5. The reactor of Claim 4, the catalyst further comprising a second catalytic material selected from the group consisting of Group VIII B metals, Group VII B metals, Group VI B metals, Group V B metals, Group IV B metals, Group III B metals, Group II B metals, Group I B metals, Group IV A metals, Group V A metals, alloys thereof, and mixtures thereof.
6. The reactor of Claim 5, wherein the second catalytic material is rhenium and the Group VIII B transition metal is selected from the group consisting of iron, nickel, palladium, platinum, ruthenium, rhodium, alloys thereof, and mixtures thereof.

7. The reactor of Claim 3, wherein the catalyst is adhered to a support constructed from one or more materials selected from the group consisting of carbon, silica, silica-alumina, alumina, zirconia, titania, ceria, vanadia and mixtures thereof.

8. The reactor of Claim 1, wherein the noncondensable gas product comprises one or more gases selected from the group consisting of hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, methane, ethane, ethylene, propane, propylene, butane, butane, pentane and pentene.

9. An energy generation system comprising any one of the reactors of Claim 1-8 and an energy generation device adapted to use the noncondensable gas product as a fuel.

10. The energy generation system of Claim 9, wherein the energy generation device is a member selected from the group consisting of an internal combustion engine, PEM fuel cell, solid-oxide fuel cell, and gas turbine genset.

11. A method for the manufacture of noncondensable gas, the method comprising: reacting a liquid feedstock comprising water and at least one C₂₊ water soluble oxygenated hydrocarbon using a heterogeneous catalyst comprising one or more Group VIIIB metals, at a temperature between about 80°C to 300°C and a reaction pressure suitable to produce the noncondensable gas and an effluent, wherein a pressure gradient provides concurrent downflow of the liquid feedstock, effluent and noncondensable gas.

12. The method of Claim 11, wherein the Group VIIIB metal is selected from the group consisting of platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, iridium, iron, alloys thereof, and mixtures thereof.

26

13. The method of Claim 11, wherein the catalyst further comprises a second catalytic material selected from the group consisting of Group VIIB metals, Group VIB metals, Group VB metals, Group IVB metals, Group IIB metals, Group IB metals, Group IVA metals, Group VA metals, alloys thereof, and mixtures thereof.
14. The method of Claim 13 wherein the second catalytic material is rhenium and the Group VIIB metal is selected from the group consisting of iron, nickel, palladium, platinum, ruthenium, rhodium, alloys thereof, and mixtures thereof.
15. The method of Claim 11 wherein the catalyst is adhered to a support constructed from one or more materials selected from the group consisting of carbon, silica, silica-alumina, alumina, zirconia, titania, ceria, vanadia and mixtures thereof.
16. The method of Claim 11, wherein the oxygenated hydrocarbon is a C₁₋₆ oxygenated hydrocarbon.
17. The method of Claim 16, wherein the oxygenated hydrocarbon is a member selected from the group consisting of sugar and sugar alcohol.
18. The method of Claim 11, wherein the reaction temperature is between about 150°C and about 270°C and the reaction pressure is between about 72 psig and about 1300 psig.
19. The method of Claim 11 using any one of the reactors of Claims 1-8.
20. The method of Claim 11, wherein the noncondensable gas comprises one or more gases selected from the group consisting of hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, methane, ethane, ethylene, propane, propylene, butane, butene, pentane and pentene.
21. The method of Claim 11, wherein the pressure gradient is in the range of 0.5-3 psig.

27

1/9

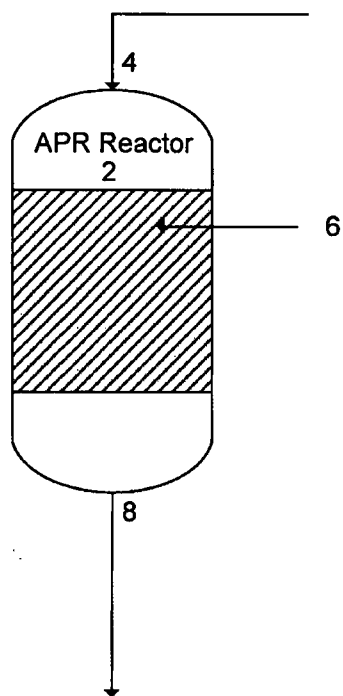


FIGURE 1

70

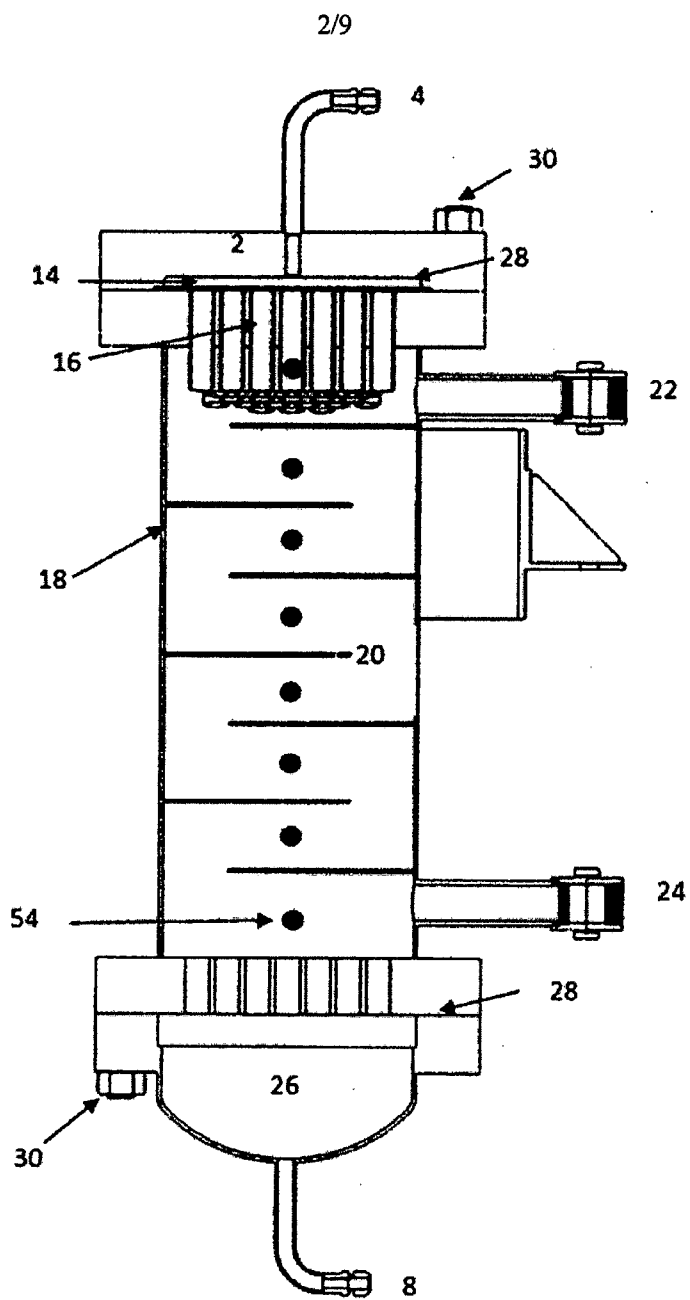


FIGURE 2

19

3/9

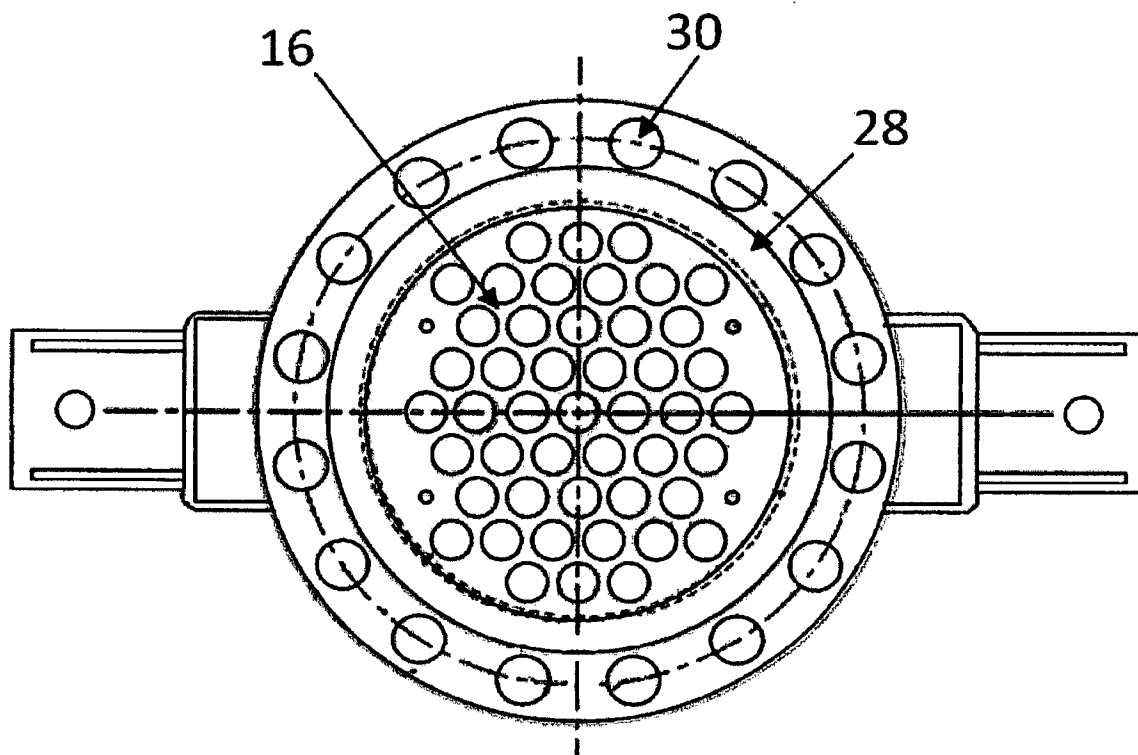


FIGURE 3

4/9

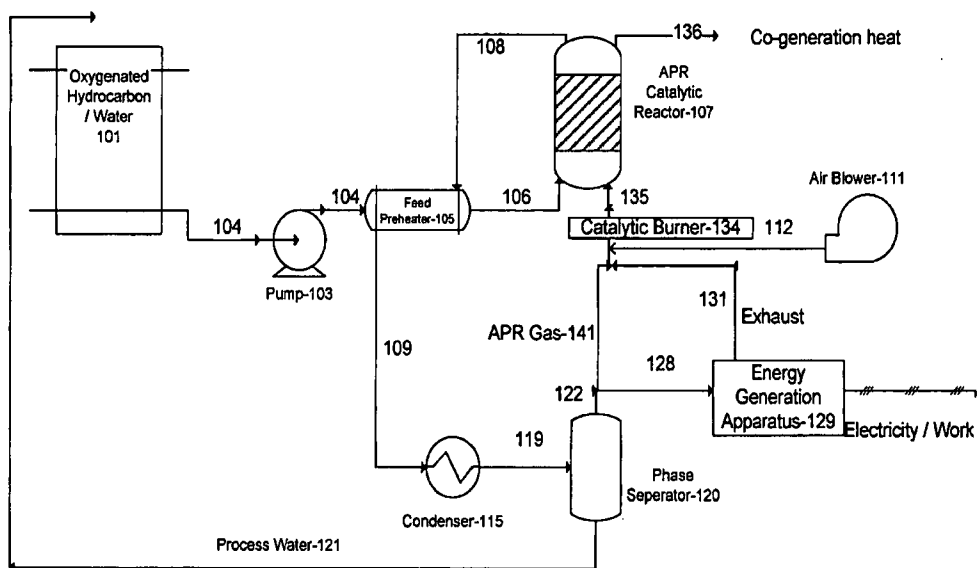


FIGURE 4

5/9

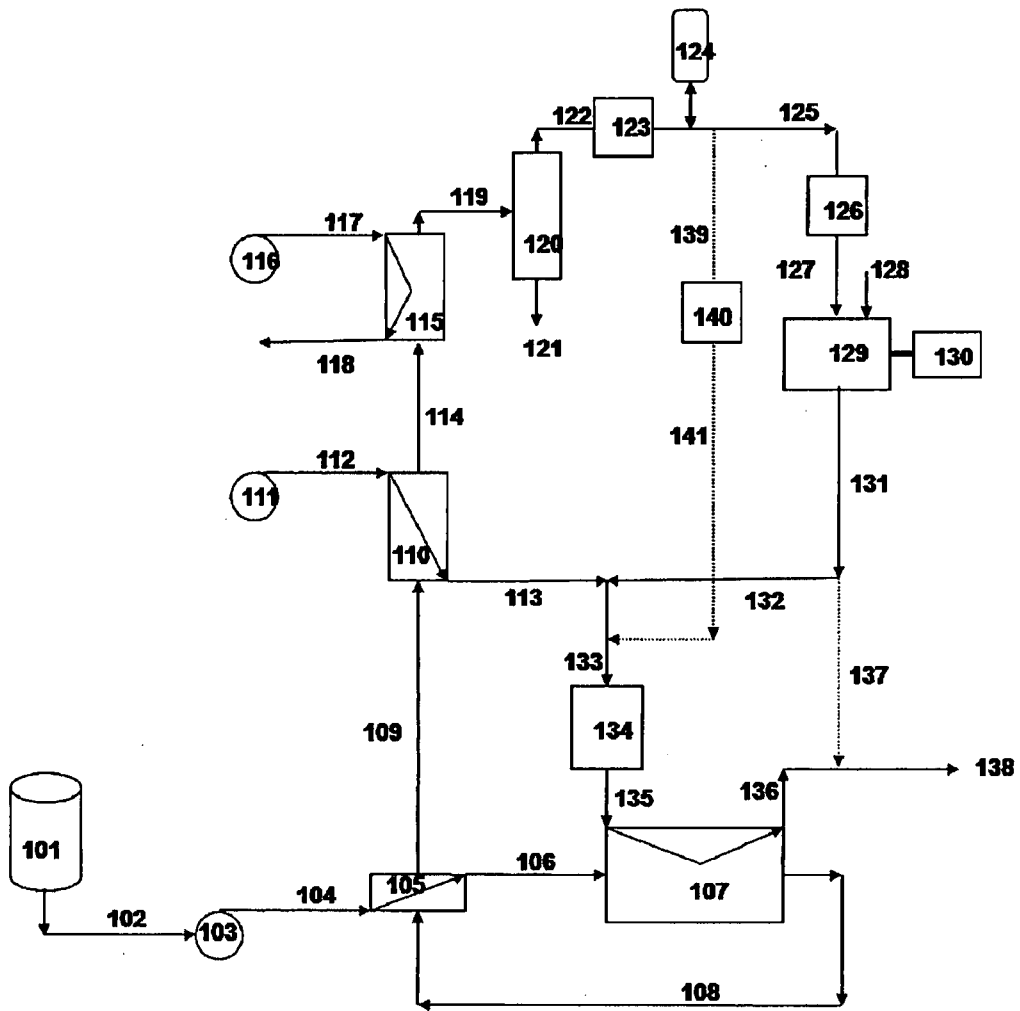


FIGURE 5

32

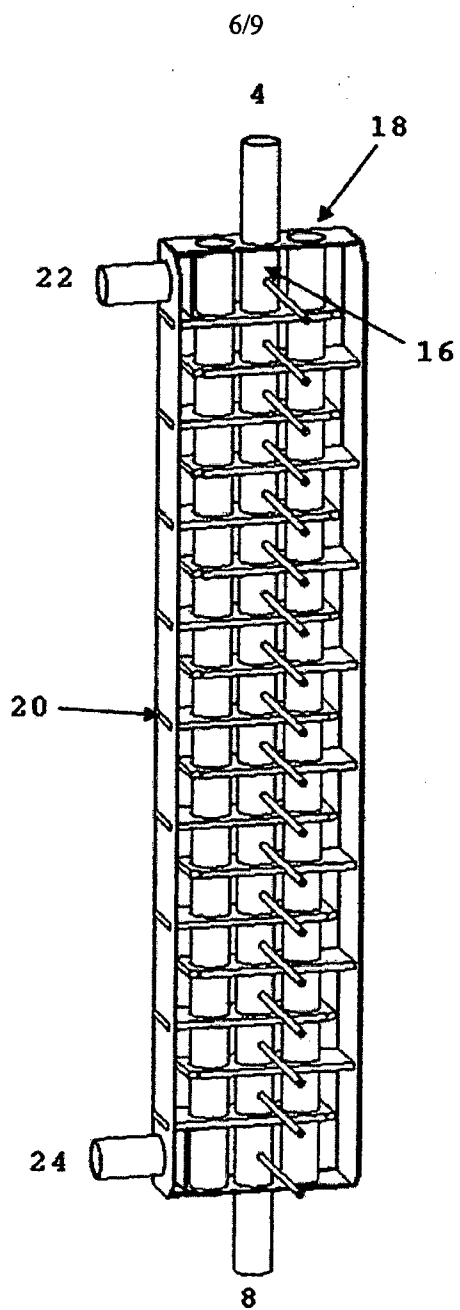


FIGURE 6

7/9

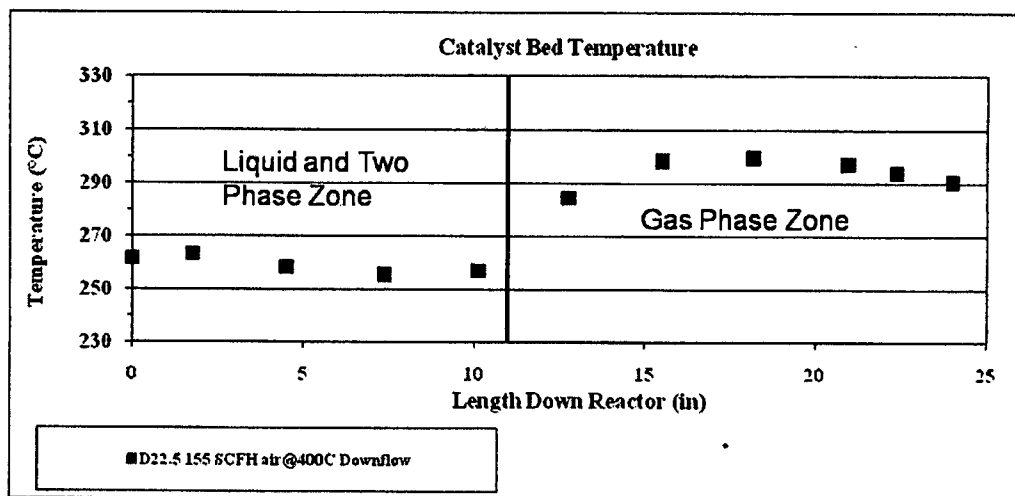


FIGURE 7

24

8/9

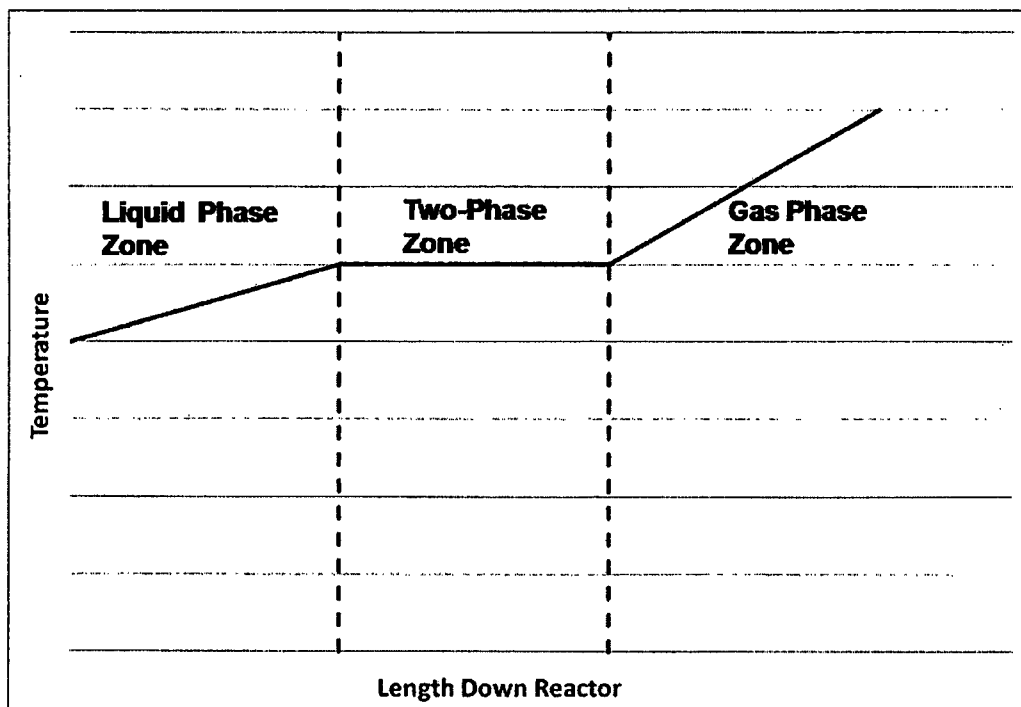


FIGURE 8

55

9/9

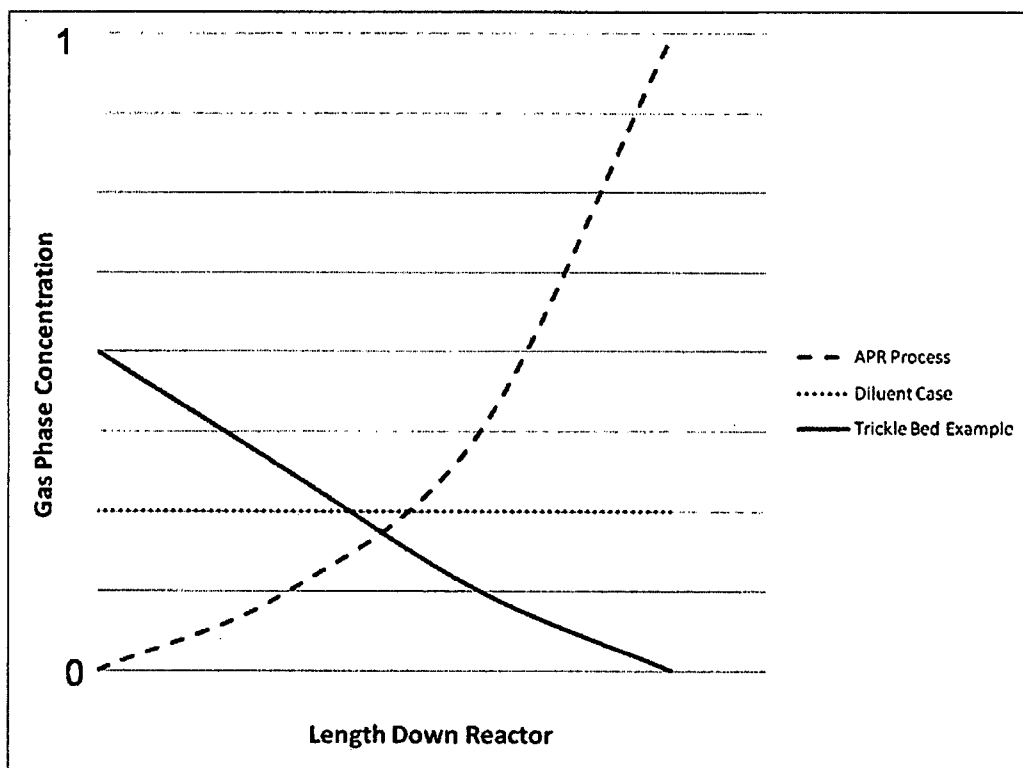


FIGURE 9

SISTEMA REACTOR PARA LA PRODUCCIÓN DE PRODUCTOS GASEOSOS

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Muchas tecnologías y procesos existen para convertir las
5 cargas de alimentación en productos líquidos o gaseosos
usando los sistemas catalizadores heterogéneos. Tales
procesos normalmente se clasifican basándose en la carga de
alimentación (reactivo) y/o producto que están en una fase
sencilla (sólida, gas o líquida) o una multi-fase que
10 involucra dos o más de los anteriores. Los procesos también
se caracterizan basándose en el patrón de flujo en el cual la
carga de alimentación y el flujo del producto a través del
catalizador; principalmente, ya sea una configuración
paralelo donde tanto la carga de alimentación como el flujo
15 del producto van en la misma dirección o en una configuración
a contracorriente donde la carga de alimentación y el flujo
del producto se cruzan uno con el otro en direcciones
opuestas. Los procesos se clasifican también típicamente como
flujo descendente cuando la carga de alimentación y el
20 producto fluyen hacia abajo con gravedad a través del lecho
de catalizador y flujo ascendente cuando la carga de
alimentación y el producto fluyen hacia arriba con gravedad a
través del lecho de catalizador.

El tipo del sistema de reactor utilizado para cualquier
25 proceso dado depende de la naturaleza de la carga de
alimentación y sus productos resultantes. Por ejemplo, los

57

reactores de flujo descendente paralelos se usan frecuentemente en las reacciones que involucran la conversión catalítica de los reactivos gaseosos a productos gaseosos, o reactivos líquidos a productos líquidos, o en reactores de lecho de goteo que involucran el flujo paralelo de tanto un reactivo de gas y líquido que se hacen reaccionar juntos para producir el producto deseable. Los reactores de flujo descendente paralelos no se usan generalmente para las reacciones que involucran la conversión de carga de alimentación líquida a productos de gas ya que los patrones de flujo hidrodinámicos que usualmente son irregulares e impredecibles debido a la variación entre la densidad y flotabilidad del reactivo líquido y los productos de fase de gas. El patrón de flujo es crítico como un patrón de flujo irregular o impredecible que puede llevar a un bloqueo de vapor y otros problemas hidrodinámicos. En los sistemas del reactor multi-tubular, esto es importante ya que el bloqueo de vapor y otros problemas hidrodinámicos pueden llevar a una mala distribución de la carga de alimentación líquida u otros efectos negativos (por ejemplo, puntos calientes, emisiones de selectividad, desempeño del reactor, etc.). La rápida eliminación de los productos de gas del sistema reactor también es deseable con objeto de prevenir las reacciones no deseables, subsecuentes que tengan lugar. Como resultado, los sistemas de flujo ascendente paralelos se usan en las reacciones que involucran la conversión catalítica de un

30

reactivo líquido a productos gaseosos, un proceso denominado flujo inundado.

Un proceso el cual difiere de los sistemas convencionales se describe en la solicitud de patente europea
5 No. 88202871.5 (Publicación No. 0323663A2) para Terlouw et al. El proceso descrito generalmente se refiere a controlar la naturaleza exotérmica de las reacciones catalíticas entre dos o más reactivos por provocar las reacciones que se presentan bajo condiciones substancialmente isotérmicas. La
10 mezcla de reacción incluye al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición inferior a los otros compuestos en la mezcla, y que el compuesto está presente en una cantidad suficiente para consumirse, por la vaporización del mismo, el calor generado por la reacción exotérmica de la mezcla. Para
15 lograr un estado isotérmico, el reactor se opera a la presión de ebullición de un compuesto y en una manera como para proporcionar un flujo descendente paralelo de una fase líquida y de gas, en donde la fase gaseosa es la forma vaporizada de un compuesto que tiene el punto de ebullición
20 más bajo. Los procesos difieren de reactores de lecho fijo convencionales en que la fase de gas o vapor comprende un componente vaporizado de la fase líquida. El hecho de que la fase de vapor es substancialmente un componente vaporizado de la fase líquida es crítico para la funcionalidad del sistema.
25 En la presente, las preocupaciones sobre el bloqueo de vapor y la hidrodinámica, se limitan debido a la habilidad de

39

cualquier vapor atrapado dentro del sistema para recondensarse en su forma líquida para ya sea el uso continuo o la remoción del sistema.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un sistema reactor para convertir una carga de alimentación líquida a un producto de gas no condensable. El sistema reactor incluye una cámara de reacción que tiene al menos un tubo de reacción, con un catalizador empaquetado en su interior, una entrada colocada arriba de la cámara de reacción para introducir la carga de alimentación líquida, y una salida colocada abajo de la cámara de reacción para descargar el producto de gas no condensable y una corriente efluente. La presión en la entrada es mayor que la presión en la salida, por ello causando que la carga de alimentación líquida, el producto de gas no condensable y el efluente fluyan simultáneamente en una dirección de flujo descendente. En una modalidad, el sistema incluye un reactor de multi-tubo que contiene una pluralidad de tubos de reacción, una envolvente exterior que encierra los tubos de reacción, y un sistema del medio de calentamiento para introducir un medio de calentamiento en la envolvente. El catalizador es preferiblemente un catalizador heterogéneo que tiene uno o más materiales capaces de producir gases no condensables bajo condiciones de reformación en fase acuosa, tales como metales del grupo

40

VIIIB, ya sea solos o en combinación con los metales del grupo VIIB, metales del grupo VIB, metales del grupo VB, metales del grupo IVB, metales del grupo IIB, metales del grupo IB, metales del grupo IVA, o metales del grupo VA.

5 La presente invención también involucra los métodos para producir los gases de síntesis, tales como hidrógeno e hidrocarburos ligeros, y otros gases no condensables de cargas de alimentación líquidas. El método incluye las etapas de (a) introducir en una primera presión una carga de
10 alimentación líquida a través de una entrada en una cámara de reacción; (b) hacer reaccionar la carga de alimentación líquida sobre un catalizador heterogéneo en una temperatura y presión efectiva para producir gas no condensable y una corriente efluente; y (c) remover el gas no condensable y el
15 efluente de la cámara de reacción en una segunda presión menor que la primera presión y en una manera que proporciona un flujo descendente paralelo de la carga de alimentación líquida, gas y efluente. La carga de alimentación líquida preferiblemente incluye agua y un hidrocarburo oxigenado que
20 tiene al menos dos átomos de carbono, tal como cualquiera de uno de un número de polioles, azúcares, alcoholes de azúcar, alcoholes, almidones, ligninas, celulósicos y sacáridos solubles en agua. El catalizador es preferiblemente un catalizador heterogéneo que tiene uno o más materiales
25 capaces de producir gases no condensables bajo condiciones de reformación en fase acuosa, tales como los metales del grupo

41

VIIIB, si ésta solo o en combinación con los metales del grupo VIIB, metales del grupo VIB, metales del grupo VB, metales del grupo IVB, metales del grupo IIB, metales del grupo IB, metales del grupo IVA o metales del grupo VA.

5 Los gases resultantes pueden usarse como una fuente de combustible para generar energía por medio de las celdas de combustible PEM, celdas de combustible de óxido sólido, motores de combustión interna, o grupos electrógenos de turbina de gas, o usados en otros procesos químicos para
10 producir los productos adicionales. Los productos gaseosos pueden también purificarse, recolectarse para su uso posterior o distribuirse.

Un aspecto de la invención es un reactor de flujo descendente paralelo para convertir una carga de alimentación
15 líquida a un producto de gas no condensable usando un catalizador heterogéneo, el reactor comprende una cámara de reacción que comprende al menos un tubo de reacción que contiene un catalizador heterogéneo; una entrada que tiene una presión P_1 y adaptada para alimentar la carga de
20 alimentación líquida a una porción superior de la cámara de reacción; una salida que tiene una presión P_0 y adaptada para descargar el producto de gas no condensable y una corriente efluente de una porción inferior de la cámara de reacción, en donde P_1 es mayor que P_0 .

25 En una modalidad ejemplar del reactor, la cámara de reacción comprende una pluralidad de tubos de reacción cada

42

uno contiene un catalizador, un envolvente exterior adaptado que encierra al menos una porción de los tubos de reacción, y un sistema de calentamiento adaptado para introducir un medio de calentamiento en la envolvente para proporcionar calor a los tubos de reacción.

En otra modalidad ejemplar del reactor, el catalizador comprende al menos un grupo de metal VIIIB y en donde la carga de alimentación comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua C_{2+} .

En otra modalidad ejemplar del reactor, el grupo de metal VIIIB es platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, indio, hierro, aleaciones de los mismos, o mezclas de los mismos, y en donde el hidrocarburo oxigenado es un hidrocarburo oxigenado C_{2-6} .

En otra modalidad ejemplar del reactor, el catalizador además comprende un segundo material catalítico que son los metales del grupo VIIIB, metales del grupo VIIB, metales del grupo VIB, metales del grupo VB, metales del grupo IVB, metales del grupo IIB, metales del grupo IB, metales del grupo IVA, metales del grupo VA, aleaciones de los mismos, o mezclas de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del reactor, el segundo material catalítico es renio y el metal de transición del grupo VIIIB es hierro, níquel, paladio, platino, rutenio, rodio, aleaciones de los mismos, o mezclas de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del reactor, el catalizador

se adhiere a un soporte construido de uno o más materiales como carbono, sílice, sílice-alúmina, alúmina, zirconio, titanio, cerio, vanadio o mezclas de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del reactor, el producto de
5 gas no condensable comprende uno o más gases que son hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, pentano y penteno.

Otro aspecto de la invención es un sistema de generación
10 de energía que comprende cualquiera de uno de los conjuntos de reactores inventivos formados en la presente y un dispositivo de generación de energía adaptado para usar el producto de gas no condensable como un combustible.

En una modalidad ejemplar del sistema de generación de
15 energía, el dispositivo de generación de energía es un motor de combustión interna, celdas de combustible PEM, celdas de combustible de óxido sólido, o un grupo electrógeno de turbina de gas.

Otro aspecto de la invención es un método para la
20 manufactura del gas no condensable usando cualquiera del conjunto de los reactores inventados en la presente, el método comprende los hechos o etapas de hacer reaccionar una carga de alimentación líquida que comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua C_{2+} usando un
25 catalizador heterogéneo que comprende uno o más metales del grupo VIIIB, en una temperatura entre alrededor de 80°C hasta

300°C y una presión de reacción adecuada para producir el gas no condensable y un efluente, en donde un gradiente de presión proporciona un flujo descendente paralelo de la carga de alimentación líquida, efluente y gas no condensable.

5 En una modalidad ejemplar del método de manufactura, el metal del grupo VIIIB es platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio, hierro, aleaciones de los mismos, o mezclas de los mismos.

10 En otra modalidad ejemplar del método de manufactura, el catalizador además comprende un segundo material catalítico que es de los metales del grupo VIIB, metales del grupo VIB, metales del grupo VB, metales del grupo IVB, metales del grupo IIB, metales del grupo IB, metales del grupo IVA, metales del grupo VA, aleaciones de los mismos, o mezclas de
15 los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método de manufactura, el segundo material catalítico es renio y el metal del grupo VIIIB es hierro, níquel, paladio, platino, rutenio, rodio, aleaciones de los mismos, o mezclas de los mismos.

20 En otra modalidad ejemplar del método de manufactura, el catalizador se adhiere a un soporte construido de uno o más materiales que son carbono, sílice, sílice-alúmina, alúmina, zirconio, titanio, cerio, vanadio o mezclas de los mismos.

25 En otra modalidad ejemplar del método de manufactura, el hidrocarburo oxigenado es un hidrocarburo oxigenado C₁₋₆.

En otra modalidad ejemplar del método de manufactura, el

45

hidrocarburo oxigenado es un azúcar o un alcohol de azúcar.

En otra modalidad ejemplar del método de manufactura, la temperatura de la reacción está entre alrededor de 150°C y alrededor de 270°C y la presión de la reacción está entre
5 alrededor de 5.06 kg/cm² (72 psig) y alrededor de 91.39 kg/cm² (1300 psig).

En otra modalidad ejemplar del método de manufactura, el gas no condensable comprende uno o más gases que son hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano,
10 etano, etileno, propano, propileno, butano, butano, pentano y penteno.

En otra modalidad ejemplar del método de manufactura, el gradiente de presión está en el rango de 0.03515-0.2109 kg/cm² (0.5-3 psig).

15

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una ilustración de un sistema de reacción de cámara sencilla.

20 La Figura 2 es una vista esquemática de un sistema de reactor multi-tubo ejemplar.

La Figura 3 es una vista superior de un sistema de reactor multi-tubo ejemplar.

25 La Figura 4 es una vista esquemática del sistema básico de una modalidad ejemplar de un sistema de reacción de cámara sencilla en combinación con un aparato o máquina de

46

generación de energía.

La Figura 5 es un diagrama de bloque que ilustra un sistema reactor de acuerdo a una modalidad ejemplar integrada.

5 La Figura 6 es una ilustración del sistema del reactor de tubo sencillo usado en el ejemplo 1.

La Figura 7 ilustra la temperatura del lecho del catalizador a lo largo de la longitud de un reactor del tubo sencillo durante la producción de gas de síntesis del
10 glicerol.

La Figura 8 ilustra la transición multifase a lo largo de la longitud de un reactor.

La Figura 9 ilustra el gradiente de concentración de gas para una modalidad ejemplar de la presente invención cuando
15 se compara a los sistemas del reactor de lecho de goteo, tales como aquellos descritos en la solicitud EP 0323663.

Descripción Detallada de las Modalidades Ejemplares

La presente invención se dirige a sistemas del reactor y
20 su uso en convertir cargas de alimentación líquidas a gases no condensables, tales como hidrógeno e hidrocarburos ligeros. Los sistemas del reactor difieren de sistemas convencionales en aquellos en que el reactor se diseña de manera que la solución de la carga de alimentación, los
25 productos de gas resultantes y cualquier efluente fluyen en una dirección de flujo descendente paralelo. Los gases

generados son útiles como una fuente de combustible para la generación de la energía por medio de las celdas de combustible PEM, celdas de combustible de óxido sólidos, motores de combustión interna, o grupos electrógenos de turbina de gas, o usados en otros procesos químicos para producir los productos adicionales. Los productos gaseosos pueden también purificarse y colocarse para uso posterior o distribución.

Refiriéndose a la Figura 1, una solución de la carga de alimentación acuosa se introduce en la cámara de reacción 2 a través de la entrada 4 donde se hace reaccionar sobre un catalizador heterogéneo 6 en una presión y temperatura efectiva para producir los gases deseables no condensables y una corriente efluente. Los gases no condensables y el flujo efluente en una dirección de flujo descendente paralelo a la salida 8 donde se colectan y/o transfieren para procesamiento en la corriente descendente o uso. El flujo descendente paralelo se realiza por mantener la presión (P_i) en la entrada 4, en un nivel mayor que la presión (P_o) en la salida 8 a fin de proporcionar un gradiente de presión a lo largo de la longitud de la cámara de reacción 2. Para maximizar el desempeño, es también deseable mantener una presión substancialmente similar a través del plano horizontal de la cámara de reacción 2 a fin de causar una distribución igual de la carga de alimentación, producto de gas y efluente a través del reactor y el flujo continuo del producto de gas a

través de la salida 8.

El sistema reactor es particularmente útil para producir hidrocarburos ligeros (por ejemplo, parafinas y olefinas C_{1-4}) e hidrógeno de los hidrocarburos oxigenados derivados de la biomasa usando la reformación en fase acuosa. La reformación en fase acuosa (APR) es un proceso de reformado catalítico que genera los hidrocarburos ligeros (por ejemplo, metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, 1-butenos, pentano, 1-penteno, 2-penteno, hexano, etc.), monóxido de carbono, dióxido de carbono y/o hidrógeno por la reacción de los compuestos oxigenados con agua líquida a temperaturas bajas. El avance clave del proceso de APR es que la reformación puede hacerse en la fase líquida y a temperaturas (por ejemplo, 150°C hasta 270°C) donde la reacción de cambio agua-gas es favorable, lo que hace posible generar hidrógeno con cantidades menores de CO en un reactor químico sencillo. En el caso de la producción de hidrógeno, la reacción también tiende a ser endotérmica, por ello se evitan los problemas asociados con las reacciones exotérmicas. Diversos métodos y técnicas para la práctica del APR se describen en las patentes de E.U.A Nos. 6,699,457; 6,964,757 y 6,964,758; y Solicitud de Patente de E.U.A No. 11/234,727 (todas por Cortright et al., titulada "Producción de hidrógeno a baja temperatura de los hidrocarburos oxigenados"); y patente de E.U.A No. 6,953,873 (por Cortright et al., y titulada "Producción de hidrocarburos a baja temperatura de

hidrocarburos oxigenados"); y la Solicitud de Patente Internacional co-pendiente comúnmente en propiedad No. PCT/US2006/048030 (por Cortright et al., y titulada "Catalizador y métodos para reformar los compuestos oxigenados"), todos los cuales se incorporan en la presente para referencia.

Además de la reformación en fase acuosa, la presente invención también es útil en otros sistemas que generan gases no condensables de las cargas de alimentación líquidas. Los gases no condensables se clasifican generalmente como aquellos gases que existen en la fase de gas a temperatura y presión estándar. Los ejemplos ilustrados de diversos gases no condensables y sus puntos de ebullición, presiones críticas y temperaturas críticas se establecen en la tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Gas	Punto de ebullición (°C)	Presión crítica (psia(kg/cm ²))	Temperatura crítica (°C)
Hidrógeno	-252.8	188.1 (13.22343 kg/cm ²)	-239.9
Monóxido de carbono	-191.5	507.4 (35.67022 kg/cm ²)	-140.02
Dióxido de carbono	-78.4	1070.6 (75.26318 kg/cm ²)	31
Metano	-161.5	673.1 (47.31893 kg/m ²)	-82.1
Etano	-88.6	712.8	32.4
Propano	-42.1	618.7	96.8
n-Butano	-0.5	550.7	152
Etileno	-103.7	742.1	9.9
Propileno	-47.7	667.1	91.8
1-Buteno	-6.3	583.4	146.4
Nitrógeno	-195.8	492.2	-149.9
Oxígeno	-183	731.4	118.6
Helio	-268.9	33.2	-268

En su funcionamiento, la carga de alimentación líquida entra en la cámara de reacción donde se conecta con el catalizador. Como la carga de alimentación líquida continúa descendiendo la cámara de reacción se hace reaccionar catalíticamente para producir el producto de gaseoso y un efluente que contiene agua, carga de alimentación sin reaccionar y cualquier otro subproducto. El resultado es una zona de fase líquida en las primeras porciones del reactor, seguido por una zona de dos fases que contiene tanto el producto de gaseoso y el efluente, y luego, en algunas solicitudes, una conversión completa a una fase de gas como el efluente se vaporiza (Fig. 8). La producción de los productos gaseosos resulta en un incremento en la temperatura del lecho del catalizador (Fig. 7) y un incremento continuo en la concentración de los productos gaseosos (Fig. 9) cuando la reacción comienza descendiendo a lo largo del reactor. En contraste con los reactores de lecho de goteo donde el gas reactivo se consume a lo largo de la longitud del reactor tal que la concentración del gas disminuye, o se pasa directamente a través del sistema como un diluyente (Fig. 9).

La presente invención difiere de las tecnologías convencionales que hacen uso de una configuración de flujo descendente. Una configuración de flujo descendente es un esquema de flujo no deseable debido a los problemas de remoción del gas, bloqueo de vapor y mal distribución de

51

flujo, especialmente como las concentraciones de los productos gaseosos se incrementan. Si el flujo líquido disminuye o cesa, y una pérdida posterior de la actividad de la reacción se presenta, ya no existiría una disipación de calor, llevando a un estancamiento y sobrecalentamiento en el sistema. Como tal, la configuración de flujo descendente es un sistema no deseable para producir los productos gaseosos de las cargas de alimentación líquidas.

La presente invención supera el bloqueo de vapor, la mala distribución del flujo y los problemas de remoción de gas por mantener un gradiente de presión substancialmente similar a través del reactor, especialmente en reactores de multi-tubo, así impartiendo suficiente fuerza en los productos gaseosos para superar la flotabilidad. Al mantener un gradiente de presión a lo largo de la longitud del reactor, el flujo resultante además ayuda en superar el estancamiento y las cuestiones de remoción de gas. El gradiente de presión puede ser de cualquier rango siempre y cuando la presión en la entrada sea mayor que la presión en la salida, y puede realizarse considerando el rendimiento del reactor en conjunto con las variables principales del tamaño de la partícula catalizada y la longitud de la relación del diámetro (L/D) del reactor.

A diferencia de los sistemas de reactores en los cuales las cargas de alimentación gaseosas se convierten a gases de síntesis, y otros productos de gas no condensables, la

52

presente invención involucra la conversión de la carga de alimentación líquida directamente al producto de gas deseable. La conversión en esta manera tiene diversos beneficios cuando se compara a los sistemas de gas a gas.

5 Específicamente, la presente invención no requiere las temperaturas extremas o presiones del sistema requeridas de los sistemas basados en gas. La habilidad para desarrollar las reacciones de conversión en las presiones inferiores (típicamente 15 hasta 50 bar) también permite que la
10 corriente del producto de gas sea más efectivamente purificada y reduzca la necesidad de la energía que consumen los sistemas de presión. Las temperaturas bajas también minimizan la presencia de las reacciones de descomposición no deseables típicamente encontradas cuando los carbohidratos se
15 calientan a temperaturas elevadas, por ello permitiendo el uso de biomásas derivadas de las cargas de alimentación. La configuración de flujo descendente puede también mejorar la selectividad, estabilidad y eficiencia de los procesos, y ventajosamente mejora la conversión general de la carga de
20 alimentación líquida a los productos de gas no condensable deseados. En los términos de la producción a escala, después del inicio, los sistemas del reactor podrían ser procesos controlados y las reacciones podrían procesarse en estado de estable.

25 El uso de una carga de alimentación líquida también ayuda a superar el bloqueo de vapor, la mala distribución del

flujo y las preocupaciones de remoción de gas. Por ejemplo, la carga de alimentación líquida simplifica la distribución igual a través del sistema reactor, especialmente en sistemas multi-tubo, y remueve la necesidad de los elementos complejos requeridos en los sistemas de dos fases, tal como mezcladoras de líquido y de gas usadas en los reactores de lecho de goteo. La fase de líquido sencilla en la entrada también sirve como una tapa o barrera que impide que la percolación de los productos gaseosos flotantes producidos en la última porción de dos fases del reactor hasta la entrada y perturbar la entrada de la distribución de la carga de alimentación.

En una aplicación de la invención, los gases no condensables se generan de una solución de la carga de alimentación acuosa que contiene hidrocarburos oxigenados. Los hidrocarburos oxigenados pueden ser cualquier hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene dos o más átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno. Preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado tiene 2 hasta 12 átomos de carbono, y más preferiblemente 2 hasta 6 átomos de carbono. El hidrocarburo oxigenado puede también tener una relación oxígeno a carbono en el rango desde 0.5:1 hasta 1.5:1, incluyendo las relaciones de 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0, y otras relaciones entre estas. En las modalidades ejemplares, el hidrocarburo oxigenado tiene una relación oxígeno a carbono de 1:1. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos oxigenados solubles en agua incluyen

54

etanodiol, etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido piruvico, ácido malónico, butanodiol, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido tautárico, aldopentosas, aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetohehexosas, alditoles, azúcares, alcoholes de azúcar, derivados celulósicos, derivados lignocelulósicos, sacaridos, almidones, polioles y similares. En una modalidad ejemplar, el hidrocarburo oxigenado incluye azúcar, alcohol de azúcar, 10 sacáridos y glicerol. Más particularmente, el hidrocarburo oxigenado es una azúcar, tal como glucosa, fructosa, sucrosa, maltosa, lactosa, manosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, tal como arabitól, eritritol, glicerol, isomalta, lactitol, malitol, manitol, sorbitol o xilitol.

15 El hidrocarburo oxigenado se combina con agua para proporcionar una solución de la carga de alimentación acuosa que tiene una concentración efectiva para la conversión a los productos gaseosos deseables. La relación agua a carbono en una base molar debería ser desde alrededor de 0.5:1 hasta 20 alrededor de 20:1, incluyendo las relaciones tales como 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 15:1, y cualquier relación entre estas. La solución de la carga de alimentación puede también caracterizarse como una solución que tiene al menos 20 por ciento en peso (% en peso) de la 25 solución total como un hidrocarburo oxigenado. Por ejemplo, la solución puede incluir uno o más hidrocarburos oxigenados,



con tal concentración total de los hidrocarburos oxigenados en la solución es de al menos alrededor de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, o mayor en peso, incluyendo cualquier porcentaje entre, y dependiendo en los hidrocarburos oxigenados usados. En una modalidad ejemplar, la solución de la carga de alimentación incluye al menos alrededor de 20%, 30%, 40%, 50%, ó 60% de una azúcar, tal como glucosa, fructosa, sucrosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, tal como sorbitol, manitol, glicerol o xilitol en peso.

10 Las condiciones de temperatura y presión son tales que al menos una porción de la carga de alimentación se mantiene en la fase líquida en la entrada del reactor. Las condiciones de temperatura y presión pueden también seleccionarse para producir favorablemente los productos gaseosos deseables en la fase de vapor. En general, la reacción debe llevarse a 15 cabo a una temperatura donde la termodinámica sea favorable. Por ejemplo, la presión mínima requerida para mantener una porción de la carga de alimentación en la fase líquida varía con la temperatura de la reacción. Cuando las temperaturas se 20 incrementan, las presiones altas generalmente serán necesarias para mantener la carga de alimentación en la fase líquida. En los términos de la producción a escala, después del inicio, los sistemas del reactor podrían ser un proceso controlado y las reacciones podrían procesarse en el 25 equilibrio de estado estable.

La temperatura de la reacción puede ser desde alrededor

56

de 80°C hasta alrededor de 300°C, y la presión de la reacción desde alrededor de 5.0616 kg/cm² (72 psig) hasta alrededor de 91.39 kg/cm² (1300 psig). En una modalidad ejemplar, la temperatura de la reacción está entre alrededor de 120°C y
5 alrededor de 300°C, o entre alrededor de 150°C y alrededor de 270°C. La presión de la reacción está entre alrededor de 5.0616 y 84.36 kg/cm² (72 y 1200 psig), o entre alrededor de 10.1935 y 84.36 kg/cm² (145 y 1200 psig), o entre alrededor de (14.06 y 50.9675 kg/cm² (200 y 725 psig), o entre alrededor de
10 25.6595 y 47.4525 kg/cm² (365 y 675 psig).

En general, la reacción podría realizarse bajo las condiciones donde el tiempo de residencia (tr) de la solución de la carga de alimentación sobre el catalizador es apropiado para generar los productos gaseosos deseables. Por ejemplo,
15 el WHSV para la reacción puede ser al menos alrededor de 0.25 gramo de hidrocarburo oxigenado por gramo del catalizador por hora, o al menos 0.5 gramos, o al menos 5.0 gramos, o al menos 10.0 gramos, o al menos 100.0 gramos, o al menos 1000.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo del catalizador
20 por hora.

Las sales alcalinas o alcalinotérreas pueden también agregarse a la solución de la carga de alimentación para optimizar la proporción de hidrógeno en los productos de la reacción. Los ejemplos de las sales solubles en agua
25 adecuadas incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste de un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo,

57

carbonato, nitrato, o sal de cloruro. Por ejemplo, se agregan sales alcalinas (básicas) para proporcionar un pH de alrededor de pH 4.0 hasta alrededor de pH 10.0, pueden mejorar la selectividad del hidrógeno.

5 El catalizador heterogéneo es capaz de catalizar la reacción de agua e hidrocarburos oxigenados para formar hidrógeno y/o hidrocarburos bajo las condiciones descritas arriba. El catalizador ejemplar incluye un nitruro o un carburo o al menos un metal del grupo VIIIB, y cualquier
10 aleación o mezclas de los mismos. El catalizador puede también incluir un nitruro, o un carburo, o al menos un metal del grupo VIIIB, en combinación con al menos un segundo metal seleccionado del grupo VIIIB, grupo VIIB, grupo VIB, grupo VB, grupo IVB, grupo IIB, grupo IB, Grupo IVA o metales del
15 grupo VA. Los metales del grupo VIIB ejemplares incluyen renio, manganeso, o combinaciones de los mismos. Los metales del grupo VIB ejemplares incluyen cromo, molibdeno, tungsteno, o una combinación de los mismos. Los metales del grupo VIIIB ejemplares incluyen platino, rodio, rutenio,
20 paladio, níquel, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos ilustrativos específicos incluyen Ni:Pd y Pt:Re.

La carga preferida del metal del grupo VIIIB primario está en el rango de 0.25 % en peso hasta 25 % en peso sobre carbón, con porcentajes de peso de 0.10% y 0.05% de
25 incrementos entre tales como 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%.

50

La relación atómica preferida del segundo metal está en el rango de 0.25-a-1 hasta 10-a-1, incluyendo relaciones entre ellas, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50-a-1.

Una composición del catalizador ejemplar se realiza por la adición de los óxidos del grupo IIIB, y óxidos de tierras raras asociadas. En tal evento, los componentes incluyen los óxidos de ya sea lantano o cerio. La relación atómica de los compuestos del grupo IIIB al metal del grupo VIIIB primarios pueden ser en el rango de 0.25-a-1 hasta 10-a-1, incluyendo relaciones entre, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50-a-1.

Otra composición del catalizador ejemplar es una que contiene platino y renio. La relación atómica de platino a renio puede estar en el rango desde 0.25:1 hasta 10:1 incluyendo las relaciones entre estos, tal como 0.50:1, 1.00:1, 2.50:1, 5.00:1, y 7.00:1. La carga de platino puede ser en el rango desde 0.25% en peso hasta 5.0% en peso, con porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% de incrementos entre, tales como .35%, .45%, .75%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 3.0%, y 4.0%.

Los sistemas del catalizador pueden también incluir un soporte adecuado para suspender el catalizador en la solución de la carga de alimentación. El soporte podría ser uno que proporcione una plataforma estable para el catalizador y las condiciones de reacción elegidas. El soporte puede tomar cualquier forma la cual es estable en las condiciones de

59

reacción elegidas para la función en los niveles deseables y específicamente estables en soluciones de carga de alimentación acuosas. Tales soportes incluyen, sin limitación, carbono, sílice, sílice-alúmina, alúmina, zirconio, titanio, cerio, vanadio y mezclas de los mismos. Los soportes nanoporosos tales como zeolitas, nanotubos de carbono, o fullereno de carbono pueden también usarse.

Un soporte del catalizador ejemplar es carbono, especialmente el soporte de carbono tiene áreas de superficie relativamente altas (mayores de 100 metros cuadrados por gramo). Tales carbonos incluyen el carbono activado (granulado, pulverizado o paletizado), tela, fieltro o fibras de carbono activado, nanotubos de carbono o nanocuernos, fullereno de carbono, paneles de carbono de área de superficie alta, espumas de carbono (espumas de carbono reticuladas), y bloques de carbono. El carbono puede producirse por medio de ya sea activación química o de corriente de turba, madera, lignito, carbón, cáscaras de coco, aceite de olivo y carbono basado en aceite. Otro soporte es el carbono activado granulado producido de coco. En una modalidad, el sistema del catalizador consiste de platino en carbono, con el platino siendo aleado o mezclado con níquel, rutenio, cobre, hierro, o renio.

Otro soporte del catalizador ejemplar es zirconio. La zirconio puede producirse por la precipitación de hidróxido de zirconio a partir de las sales de zirconio, a través del procesamiento de sol-gel, o cualquier otro método. La

zirconio puede presentarse en una forma cristalina alcanzando una calcinación del material precursor a temperaturas que exceden 400°C y pueden incluir ambas fases cristalinas tetragonal y monoclinica. Un agente modificador puede también
5 agregarse para mejorar las propiedades de textura o catalíticas de la zirconio. Los agentes modificadores incluyen, sin limitación, sulfato, tungstenoato, fosfato, titanio, sílice, y óxidos de metales del grupo IIIB, especialmente cerio, lantano, o itrio. En una modalidad, el
10 sistema del catalizador consiste de platino en una zirconia modificada de sílice de fase tetragonal, con el platino siendo además aleado o mezclado con níquel, rutenio, cobre, hierro, o renio.

Otro soporte ejemplar del catalizador es titanio. La
15 titanio puede producirse por medio de precipitación de las sales de titanio, a través del procesamiento sol-gel, o cualquier otro método. La titanio puede presentarse en una forma cristalina e incluye ambas fases cristalinas de anatasa y rutilo. Un agente modificador puede también agregarse para
20 mejorar las propiedades textuales o catalíticas de la titanio. Tales agentes modificadores incluyen, sin limitación, sulfato, sílice, y óxidos de metales del grupo IIIB, especialmente cerio, lantano, o itrio.

Otro soporte del catalizador ejemplar es sílice. La
25 sílice puede opcionalmente combinarse con alúmina para formar un material de sílice-alúmina. En una modalidad, el sistema

del catalizador es platino en sílice-alúmina o sílice, con el platino siendo además aleado o mezclado con níquel, rutenio, cobre, hierro o renio. En otra modalidad, el sistema del catalizador es níquel en sílice-alúmina o sílice, con el níquel siendo además aleado o mezclado con cobre, renio, rutenio o hierro.

El soporte puede también tratarse o modificarse para aumentar sus propiedades. Por ejemplo, el soporte puede tratarse como por modificación de superficie para modificar las porciones de la superficie, tales como hidrógeno e hidroxilo. La superficie de los grupos de hidrógeno y hidroxilo puede causar las variaciones de pH local que afectan la eficiencia catalítica. El soporte puede también modificarse, por ejemplo, por tratarse con sulfatos, fosfatos, tungstenoatos, y silanos. Para los soportes de carbono, el carbono puede pretratarse con vapor, oxígeno (a partir del aire), ácidos inorgánicos o peróxido de hidrógeno para proporcionar más sitios de oxígeno en la superficie. El carbono pretratado puede también modificarse por la adición de óxidos del Grupo IVB y Grupo VB, tales como los óxidos de titanio, vanadio, zirconio y mezclas de los mismos.

Los sistemas del catalizador, ya sea solos o mezclados juntos, pueden prepararse usando métodos convencionales conocidos por aquellos de habilidad en la técnica. Tales métodos incluyen humectación incipiente, impregnación evaporativa, deposición química de vapor, recubrimiento por

lavado, técnicas de pulverización de magnetrón, y similares. El método elegido para fabricar el catalizador no es particularmente crítico para la función de la invención, con la condición de que diferentes catalizadores proporcionen
5 diferentes resultados, dependiendo de las consideraciones tales como área de superficie general, porosidad, etc.

Las Figuras 2 y 3 proporcionan una vista esquemática detallada de un sistema del reactor útil en practicar la presente invención. Aunque un sistema de reactor multi-tubo
10 se ilustra, se reconoce que la presente invención puede también practicarse en sistemas de reactor que tienen un recipiente de reacción sencillo o en otras configuraciones utilizando otros recipientes de reacción múltiples.

Refiriéndose a la figura 2, una carga de alimentación
15 líquida se introduce en la entrada 4 a un reactor 2 que contiene los tubos de reacción 16 empaquetados con el catalizador y tiene una región de la envolvente exterior definida por una caja exterior 18. La carga de alimentación líquida entra en plenitud abierta (no se muestra) donde una
20 placa de distribución 14 se encuentra para distribuir la carga de alimentación líquida en los tubos del reactor múltiples 16. Como se ilustra en la figura 3, la carga de alimentación líquida se aísla para fluir solamente en los tubos del reactor 16 como un resultado de un empaque en la
25 superficie sellada 28, la cual se comprime por pernos a través de los agujeros de los pernos 30. El ambiente sellado

tiene el beneficio adicional de facilitar la distribución igual de la carga de alimentación líquida a través de todos los tubos del reactor, por ello ayudando a mantener una distribución de la presión igual a través del sistema del reactor. Una vez en los tubos del reactor 16, la carga de alimentación líquida fluye a través del catalizador donde se hace reaccionar para formar el gas no condensable y la corriente del efluente. El producto de gas y efluente se colecta en el área de colección hemisférica 26 previo a la salida a través del puerto de salida 8.

Un medio de calentamiento se introduce en la envolvente externa 18 para proporcionar el proceso de calor al sistema del reactor. El medio de calentamiento puede ser de cualquier tipo típicamente usando los reactores de intercambio de calor, y puede variar basándose en los aspectos específicos de la reacción deseable y el mecanismo de intercambio de calor empleado. El medio puede ser ya sea gas, líquido o sólido, y puede incluir, sin limitación, escape del sistema de aire, vapor, aceite caliente, sal fundida, arena, agua, etc.

En esta ilustración, la envolvente 18 contiene características internas 20 para aumentar las características de flujo del medio de calentamiento. El medio de calentamiento entra en el 22 y sale el sistema en el 24, puede fluir a través de la región de la envolvente 18 en una dirección paralela o a contracorriente ya que cada patrón de

64

flujo tiene su ventaja dependiendo de la carga de alimentación, catalizador y requerimientos de energía generales del sistema como un conjunto. La envolvente puede también tener puertos laterales 54, por medio de los cuales
5 los gases de salida de un aparato de generación de energía fluyen actualmente a través de la mezcla de reacción en los tubos del reactor 16. La envolvente puede también estar en segmentos verticalmente y tiene una pluralidad de puertos de entrada y salida proporcionados, por medio de los cuales el
10 control de la temperatura más preciso puede lograrse por medio de introducir los medios de calentamiento de diversas temperaturas a través de los segmentos.

El producto de gas no condensable puede purificarse y separarse por su propósito o directamente en un proceso de
15 corriente descendente asociado. Por ejemplo, el producto de gas puede alimentarse directamente en un motor de combustión. La presencia de H_2 y CO_2 en los gases del combustible se muestra que tienen un efecto benéfico en la combustión en motores de combustión interna. El hidrógeno es un aditivo
20 benéfico particular ya que tiene un rango de inflamabilidad amplio con velocidades de flama rápidas respectivas a otros combustibles de hidrocarburo. La adición de H_2 a los combustibles de hidrocarburo tradicionales también muestra una extensión a una pobre combustión, la cual proporciona una
25 relación aire a combustible superior, temperaturas de combustión inferiores y una disminución en las emisiones de



óxido de nitrógeno (NO_x). El dióxido de carbono, el cual se presenta en el gas APR, también se usa en reciclar los gases de salida (EGR) para reducir la temperatura de combustión en la cual, a su vez, puede reducir las emisiones de los óxidos de nitrógeno (NO_x).

Para ciertas aplicaciones, puede también ser deseable primero purificar la corriente del producto para aislar el producto de gas no condensable. La presión elevada en la cual el reactor opera también proporciona un resultado sinérgico cuando se usa en conjunto con un dispositivo de purificación de gas, tal como un PSA o una membrana. Los sistemas de purificación son bien conocidos en la técnica e incluyen diversos separadores de fase, membranas y columnas de destilación de gas. Por ejemplo, un separador de fases puede emplearse para recolectar el hidrógeno para uso adicional en los procesos corriente abajo, tales como diversas reacciones químicas que hacen uso de hidrógeno como un reactivo. En otras modalidades, una membrana de separación puede emplearse para purificar la corriente de gas para capturar el hidrógeno para uso directamente en aplicaciones de hidrógeno, tales como por el uso en celdas de combustible de hidrógeno.

La presión elevada en la cual el reactor opera también proporciona un resultado sinérgico cuando se usa en conjunto con un dispositivo de generación de energía, tal como un motor de combustión interna o celda de combustible. Con un alto nivel de hidrocarburos gaseosos o de alto grado de

ebullición en la mezcla de hidrocarburos, la presión de entrada para el dispositivo debería ser entre alrededor de 0.1406 y 8.436 kg/cm² (2 y 120 psig). Si la presión del sistema de reactor es mayor que la presión de alimentación deseable, la presión puede reducirse a lo deseable, pero todavía elevada.

Refiriéndose a la figura 4 y particularmente a la Figura 5, un tanque de alimentación 101 almacena una mezcla de compuestos oxigenados y agua que alimentan una bomba de carga 103 a través de la línea de alimentación 102. La bomba de carga 103 incrementa la presión de la solución de carga de alimentación líquida a la presión de reacción deseable en el sistema del reactor 107. La descarga 104 de la bomba de carga 103 alimenta un intercambiador pre-calentado 105 que extrae el calor del efluente del reactor para calentar la alimentación líquida que se alimenta a través de la línea 106 hasta el reactor 107 que tiene los tubos del reactor 107a y la envolvente 107b. Los tubos del reactor 107a se empacan con los catalizadores deseables, los cuales pueden ser mezclados homogéneamente o empacarse secuencialmente.

El gas del efluente caliente 135 del quemador catalítico 134 se dirige a la región de la envolvente 107b del reactor 107 para calentar los tubos del reactor 107a a la temperatura deseable. El efluente del reactor que contiene los productos de la reacción pasa a través de la línea 108 y en el intercambiador pre-calentador del reactor 105 y luego se

67

envía a través de la línea 109 a un recuperador de calor 110 que calienta el exceso de aire de combustión 113 al quemador 134. Un soplador 111 proporciona el aire de combustión necesario al recuperador a través de la línea 112. El
5 efluente del reactor enfriado (línea 114) luego además se enfría utilizando un intercambiador de calor enfriado por líquido 115. El líquido enfriado para este sistema se proporciona por medio de una bomba de recirculación 116 que alimenta el líquido de enfriamiento al intercambiador de
10 calor 117. El líquido caliente resultante lleva al intercambiador de calor 117 a través de la línea 118.

El efluente del reactor enfriado 119 que contiene el producto de gas no condensable y el agua líquida se envían a un separador de agua-vapor 120. El nivel de agua en este
15 separador se monitorea utilizando el sensor de nivel (no se muestra) que envía una señal a un controlador de nivel que controla una válvula en la línea del efluente separador 121. El producto de la fase de vapor sale del separador de agua-vapor por medio de la línea 122. La presión del separador 120
20 y la corriente ascendente del reactor 107 se controla por medio de un regulador de contrapresión mecánica 123 en la línea 122. El gas se envía luego a un conjunto de tanques amortiguadores 124 el cual permite el almacenamiento de los productos del reactor gaseosos y permitir el amortiguamiento
25 en el caso de cambios del sistema.

En el caso que se ilustra en la Figura 5, una motor de

combustión interna (ICE) 129 se emplea para usar los productos de gas para generar energía. El gas no condensable viaja a través de la línea 125 hasta un regulador de presión hacia adelante 126 que reduce la presión requerida a aquella
5 requerida para abastecer el ICE 129. El gas se mezcla cuando el aire del ambiente de la línea 128 y hace combustión para provocar que el motor gire un generador eléctrico 130 el cual produce electricidad. En otra modalidad, el ICE 129 puede también conectarse a un eje de transmisión que va
10 directamente a la maquinaria asociada.

En la modalidad ilustrada, el producto de salida de combustión del motor 129 viaja a través de la línea 131 y se desvía alrededor del sistema por medio de la línea 137 y 138 a la atmósfera exterior. Alternativamente, el gas de salida
15 puede también desviarse a la línea 132 donde se mezcla con el aire del soplador precalentado en la línea 113. La mezcla de gas de aire y de salida luego pasa sobre el quemador catalítico 134. Si se requiere calor adicional para el reactor 107, el gas adicional puede enviarse al quemador
20 catalítico 134 de los tanques amortiguadores 124 por medio de la válvula de control 140.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se consideran ilustrativos de
25 diversos aspectos de la invención y no se consideran como limitantes de la invención, los cuales se definen por las

reivindicaciones anexas.

EJEMPLO 1

Un sistema del reactor sencillo se usó para comparar el efecto de los patrones de flujo (flujo ascendente contra el flujo descendente) en la eficiencia y conversión de una carga de alimentación a un producto de gas. Un sistema del reactor sencillo (como se ilustra en Fig. 6) se cargó con aproximadamente 140 gramos de un catalizador 5% de Pt Pt:Re0.25 en un soporte Calgon 206 CAT P 80x120 (1031-023-1). El tubo del reactor tiene un diámetro exterior de 1 pulgada (2.54 cm) y una longitud total de aproximadamente 24 pulgadas (61 cm). Una solución de la carga de alimentación acuosa de glicerol (32.6% en peso de glicerol a agua) se alimentó en el reactor en un espacio velocidad por hora en peso (WHSV) de 1.0 gramo de glicerol por gramo del catalizador por hora. Las condiciones de reacción se establecieron en 43.94 kg/cm² (625 psig) y 250°C (precalentador) con un flujo de aire del medio de calentamiento co-corriente de 400°C. El gradiente de presión de la entrada a la salida está en el rango desde 0.0703 hasta 0.17575 kg/cm² (1 psig hasta 2.5 psig). La Figura 7 ilustra la temperatura del lecho del catalizador a lo largo de la longitud del reactor por una condición de flujo descendente sencillo.

25

Tabla 2. Mejora el desempeño debido a la configuración del

reactor de flujo descendente

5

Experimento	Temperatura de funcionamiento del reactor	Conversión a productos gaseosos (%)	Eficiencia (%)
Flujo descendente	260	60	40
Flujo ascendente	260	52	20
Flujo descendente	270	90	60
Flujo ascendente	270	85	52

10

15

20

Como se muestra en la tabla 2, la configuración de flujo descendente muestra conversión más alta a los productos gaseosos y más altas eficiencias, especialmente a la temperatura baja. Como se ilustra en la Tabla 3, la configuración de flujo descendente también muestra mejora en la estabilidad en la conversión a productos gaseosos y eficiencia durante el tiempo. La conversión a productos gaseosos se define como la relación molar de carbono en la corriente del producto de gaseoso a carbono alimentado el sistema sobre el mismo periodo de tiempo. La eficiencia en el proceso se define como una relación del producto de la relación de flujo y el valor de calentamiento inferior de la corriente del producto de gaseoso a la relación del calor impartido al reactor catalítico.

Los datos en la tabla 3 muestran el desempeño del reactor después de un mes de operación.

71

Tabla 3. Desempeño de las configuraciones del flujo ascendente y flujo descendente durante el tiempo

Día	Orientación del flujo	Conversión a productos gaseosos (%)	Eficiencia (%)
27	Flujo ascendente	60	48
34	Flujo ascendente	50	18
36	Flujo ascendente	45	28
37	Flujo descendente	59	60
38	Flujo descendente	57	60
39	Flujo descendente	57	58

EJEMPLO 2

Un sistema del reactor de multi-tubo de flujo descendente como se ilustra en la figuras 2 y 3 se usó para generar el gas de síntesis de glicerol. El sistema del reactor incluye 47 tubos del reactor cargados con una combinación total de aproximadamente 6,460 gramos de un catalizador 5% de Pt Pt:Re 0.50 en un soporte Calgon 206 CAT P 80 x 120. Los tubos del reactor tienen un diámetro exterior de 1 pulgada (2.54 cm) y un catalizador total lleno de aproximadamente 24 pulgadas (61 cm). Una solución de la carga de alimentación acuosa de glicerol (36.2 % en peso glicerol a agua) se alimentó en el reactor en un WHSV de 0.5 hasta 1.0 gramo de glicerol por gramo del catalizador por hora. Las condiciones de reacción se establecieron en 42.18 kg/cm² 600 psig) y 250°C (precalentada). Un flujo de aire de medio de calentamiento co-corriente se suministró en una relación de flujo de aire de 90 SCFM (2.55 m³ estándar por minuto) y una temperatura que varía de aproximadamente 350°C hasta 415°C

dependiendo de las condiciones. El gradiente de presión de la entrada a la salida cruza el reactor en el rango desde aproximadamente 0.035 hasta 0.211 kg/cm² (0.5 hasta 3 psig).

El desempeño del sistema y los datos comparativos de una similitud operan el reactor de tubo sencillo mostrado en la Tabla 4. El desempeño del reactor de multi-tubo no se distingue de aquél del reactor del tubo sencillo usado en el ejemplo 1, cargado con el mismo catalizador 5% de Pt Pt:Re 0.5 y opera en condiciones similares, con respecto a la conversión a hidrógeno e hidrocarburos ligeros e hidrógeno proporcionando la configuración de flujo descendente, indicando que la configuración de flujo descendente tiene poco o ningún efecto adverso en la distribución de flujo en una reacción multi-tubular. El rendimiento de hidrógeno se define como una relación de la cantidad de hidrógeno en la corriente del producto a la cantidad que podría presentarse si la reacción ha procedido con la selectividad estequiométrica a hidrógeno.

Tabla 4. Comparación del desempeño del reactor de multi-tubo y tubo sencillo

Reactor	Conversión a gas (%) WHSV1	Conversión a gas (%) WHSV 0.8	Conversión a gas (%) WHSV 0.5	Conversión a gas (%) WHSV 1	Hidrógeno proporcionado (%) WHSV 0.8	Hidrógeno proporcionado (%) WHSV 0.5
Tubo sencillo	93 hasta 94	85 hasta 91	94 hasta 98	43 hasta 47	44 hasta 50	45 hasta 48
Multi-tubo	94 hasta 96	87 hasta 91	93 hasta 96	43 hasta 45	39 hasta 46	46 hasta 48

REIVINDICACIONES

1. Un reactor paralelo de flujo descendente para
5 convertir una carga de alimentación líquida a un producto de
gas no condensable usando un catalizador heterogéneo, el
reactor comprende:

una cámara de reacción que comprende al menos un tubo de
reacción que contiene un catalizador heterogéneo en ella;

10 una entrada que tiene una presión P_i y está adaptada
para alimentar la carga de alimentación líquida a una porción
superior de la cámara de reacción;

una salida que tiene una presión P_o y está adaptada para
descargar el producto de gas no condensable y una corriente
15 efluente de una porción inferior de la cámara de reacción; y
en donde P_i es mayor que P_o .

2. El reactor de conformidad con la reivindicación 1, en
donde la cámara de reacción comprende una pluralidad de tubos
de reacción cada uno contiene un catalizador en el mismo, una
20 envolvente exterior adaptada para encerrar al menos una
porción de los tubos de reacción, y un sistema de
calentamiento adaptado para introducir un medio de
calentamiento dentro de la envolvente para proporcionar calor
a los tubos de reacción.

25 3. El reactor de conformidad con la reivindicación 1, en
donde el catalizador comprende al menos un metal del grupo

H

VIIIIB y en donde la carga de alimentación comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua C_{2+} .

4. El reactor de conformidad con la reivindicación 3, en donde el metal del grupo VIIIIB se selecciona del grupo que
5 consiste de platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio, hierro, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos, y en donde el hidrocarburo oxigenado es un hidrocarburo oxigenado C_{2-6} .

5. El reactor de conformidad con la reivindicación 4, en
10 donde el catalizador además comprende un segundo material catalítico seleccionado del grupo que consiste de metales del grupo VIIIIB, metales del grupo VIIB, metales del grupo VIB, metales del grupo VB, metales del grupo IVB, metales del grupo IIB, metales del grupo IB, metales del grupo IVA,
15 metales del grupo VA, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos.

6. El reactor de conformidad con la reivindicación 5, en donde el segundo material catalítico es renio y el metal de transición del grupo VIIIIB se selecciona del grupo que
20 consiste de hierro, níquel, paladio, platino, rutenio, rodio, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos.

7. El reactor de conformidad con la reivindicación 3, en donde el catalizador se adhiere a un soporte construido de uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste de
25 carbono, sílice, sílice-alúmina, alúmina, zirconio, titanio, cerio, vanadio y mezclas de los mismos.

75

8. El reactor de conformidad con la reivindicación 1, en donde el producto de gas no condensable comprende uno o más gases seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, buteno, pentano y penteno.

9. Un sistema de generación de energía en donde comprende cualquiera de los reactores de conformidad con la reivindicación 1-8 y un dispositivo de generación de energía adaptado para usar el producto de gas no condensable como un combustible.

10. El sistema de generación de energía de conformidad con la reivindicación 9, en donde el dispositivo de generación de energía es un miembro seleccionado del grupo que consiste de un motor de combustión interna, celdas de combustible PEM, celdas de combustible de óxido sólido, y un equipo generador de turbina de gas.

11. Un método para la manufactura de gas no condensable, que comprende:

hacer reaccionar una carga de alimentación líquida que comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua C_{2+} usando un catalizador heterogéneo que comprende uno o más metales del grupo VIIIB, en una temperatura entre alrededor de 80°C hasta 300°C y una presión de reacción adecuada para producir el gas no condensable y un efluente, en donde un gradiente de presión proporciona el flujo

descendente paralelo de la carga de alimentación líquida, efluente y gas no condensable.

12. El método de conformidad con la reivindicación 11, en donde el metal del grupo VIIIB se selecciona del grupo que
5 consiste de platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio, hierro, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos.

13. El método de conformidad con la reivindicación 11, en donde el catalizador además comprende un segundo material catalítico seleccionado del grupo que consiste de los metales
10 del grupo VIIB, metales del grupo VIB, metales del grupo VB, metales del grupo IVB, metales del grupo IIB, metales del grupo IB, metales del grupo IVA, metales del grupo VA, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos.

14. El método de conformidad con la reivindicación 13,
15 en donde el segundo material catalítico es renio y el metal del grupo VIIIB se selecciona del grupo que consiste de hierro, níquel, paladio, platino, rutenio, rodio, aleaciones de los mismos, y mezclas de los mismos.

15. El método de conformidad con la reivindicación 11,
20 en donde el catalizador se adhiere a un soporte construido de uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste de carbono, sílice, sílice-alúmina, alúmina, zirconio, titanio, cerio, vanadio y mezclas de los mismos.

16. El método de conformidad con la reivindicación 11,
25 en donde el hidrocarburo oxigenado es un hidrocarburo oxigenado C₁₋₆.

77

17. El método de conformidad con la reivindicación 16, en donde el hidrocarburo oxigenado es un miembro seleccionado del grupo que consiste de azúcar y alcohol de azúcar.

18. El método de conformidad con la reivindicación 11, en donde
5 la temperatura de la reacción está entre alrededor de 150°C y alrededor de 270°C y la presión de la reacción está entre alrededor de 5.06 kg/cm² (72 psig) y alrededor de 91.39 kg/cm² (1300 psig).

19. El método de conformidad con la reivindicación 11, en donde se usan cualesquiera de los reactores de las reivindicaciones 1-8.

10 20. El método de conformidad con la reivindicación 11, en donde el gas no condensable comprende uno o más gases seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, buteno, pentano y penteno.

15 21. El método de conformidad con la reivindicación 11, en donde el gradiente de presión está en el rango de 0.035-0.211 kg/cm² (0.5-3 psig).

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Los sistemas del reactor se proporcionan para la
5 conversión catalítica de la carga de alimentación líquida a
gases de síntesis y otros productos gaseosos condensables.
Los sistemas del reactor incluyen un reactor de intercambio
de calor configurado para permitir la carga de alimentación
líquida y producto de gas a flujo paralelo en una dirección
10 de flujo descendente. Los sistemas del reactor son
particularmente útiles para producir hidrógeno e
hidrocarburos ligeros de los hidrocarburos oxigenados
derivados de la biomasa usando la reformación en fase acuosa.
Los gases generados pueden encontrar uso como una fuente de
15 combustible para la generación de energía por medio de las
celdas de combustible PEM, celdas de combustible de óxido
sólido, motores de combustión interna, o equipos generadores
de turbina de gas, o usado en otros procesos químicos para
producir los productos adicionales. Los productos gaseosos
20 pueden también recolectarse para uso posterior o
distribución.

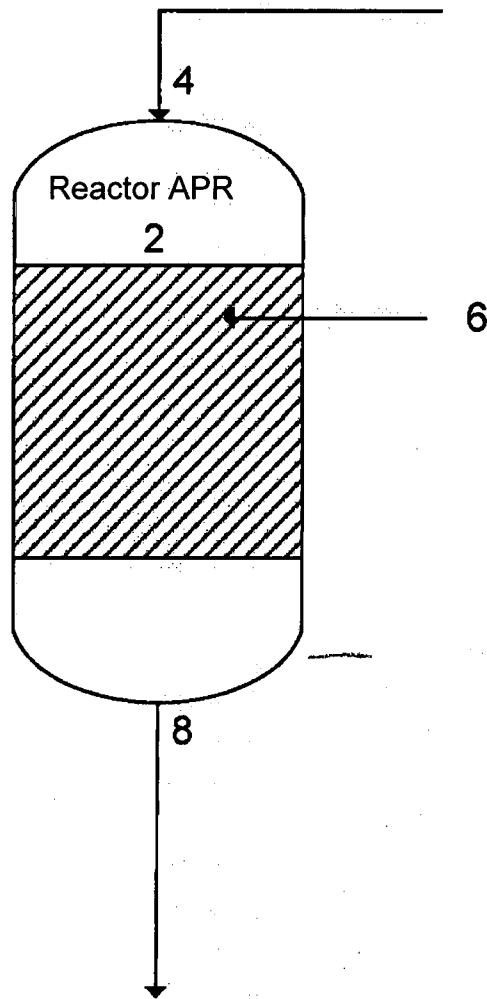


FIGURA 1

2/9

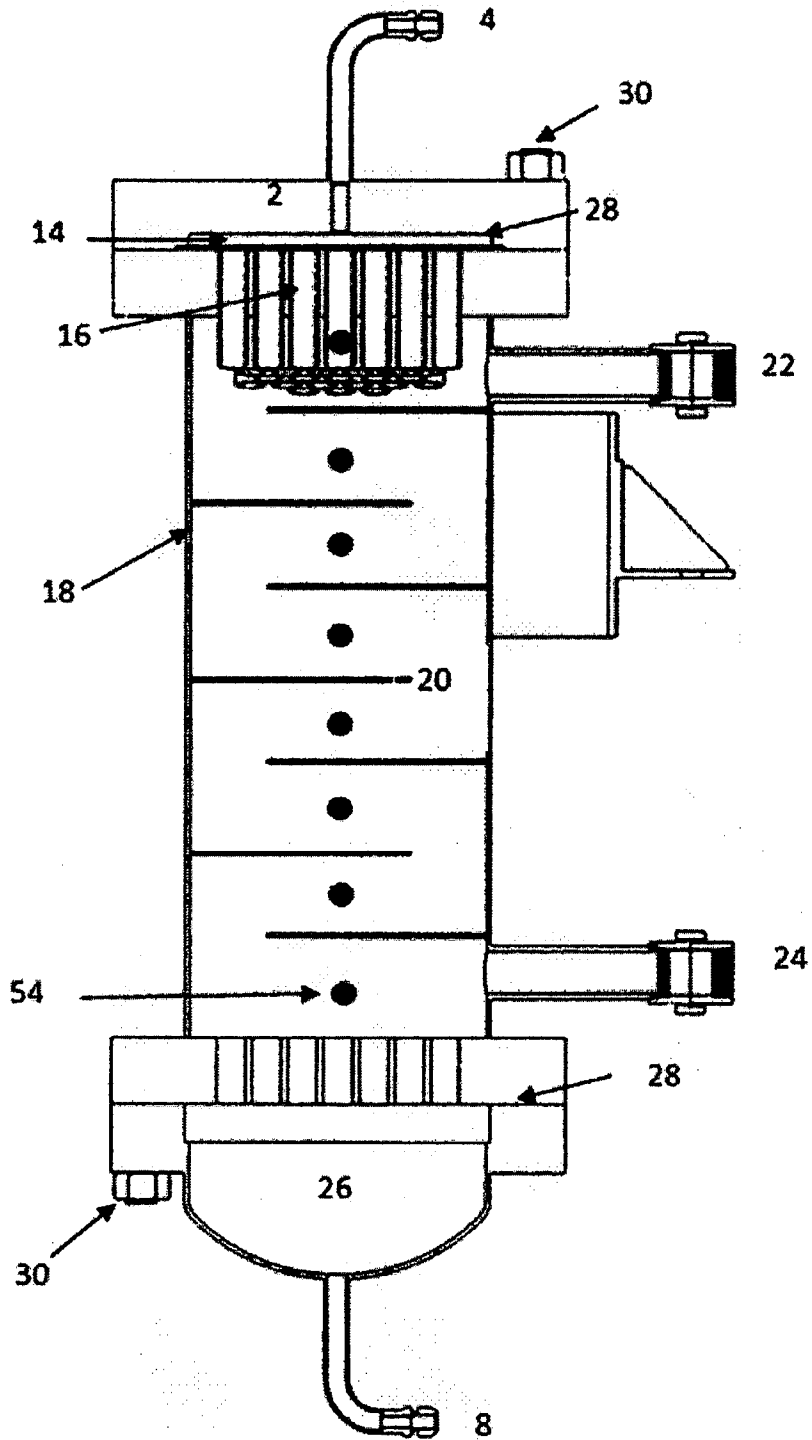


FIGURA 2

81

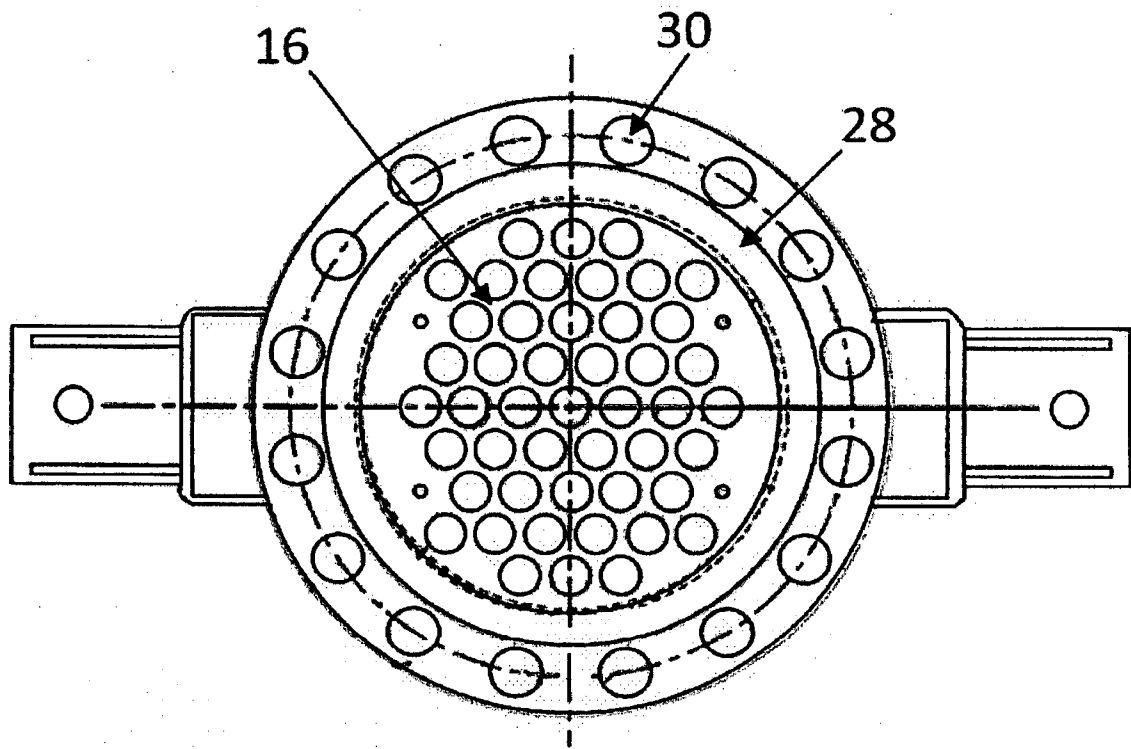


FIGURA 3

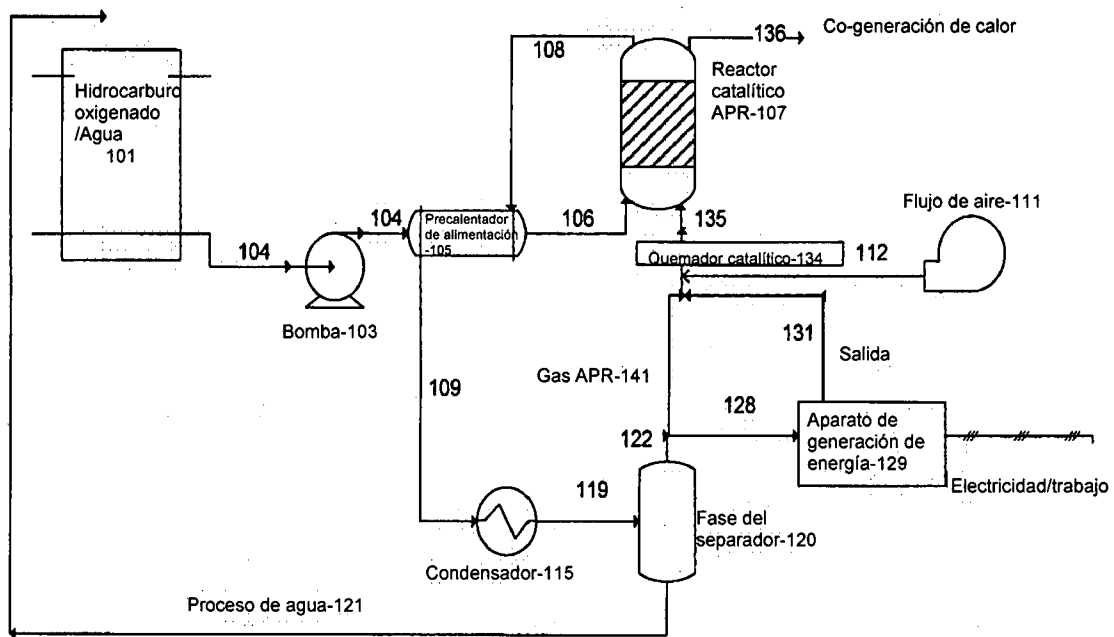


FIGURA 4

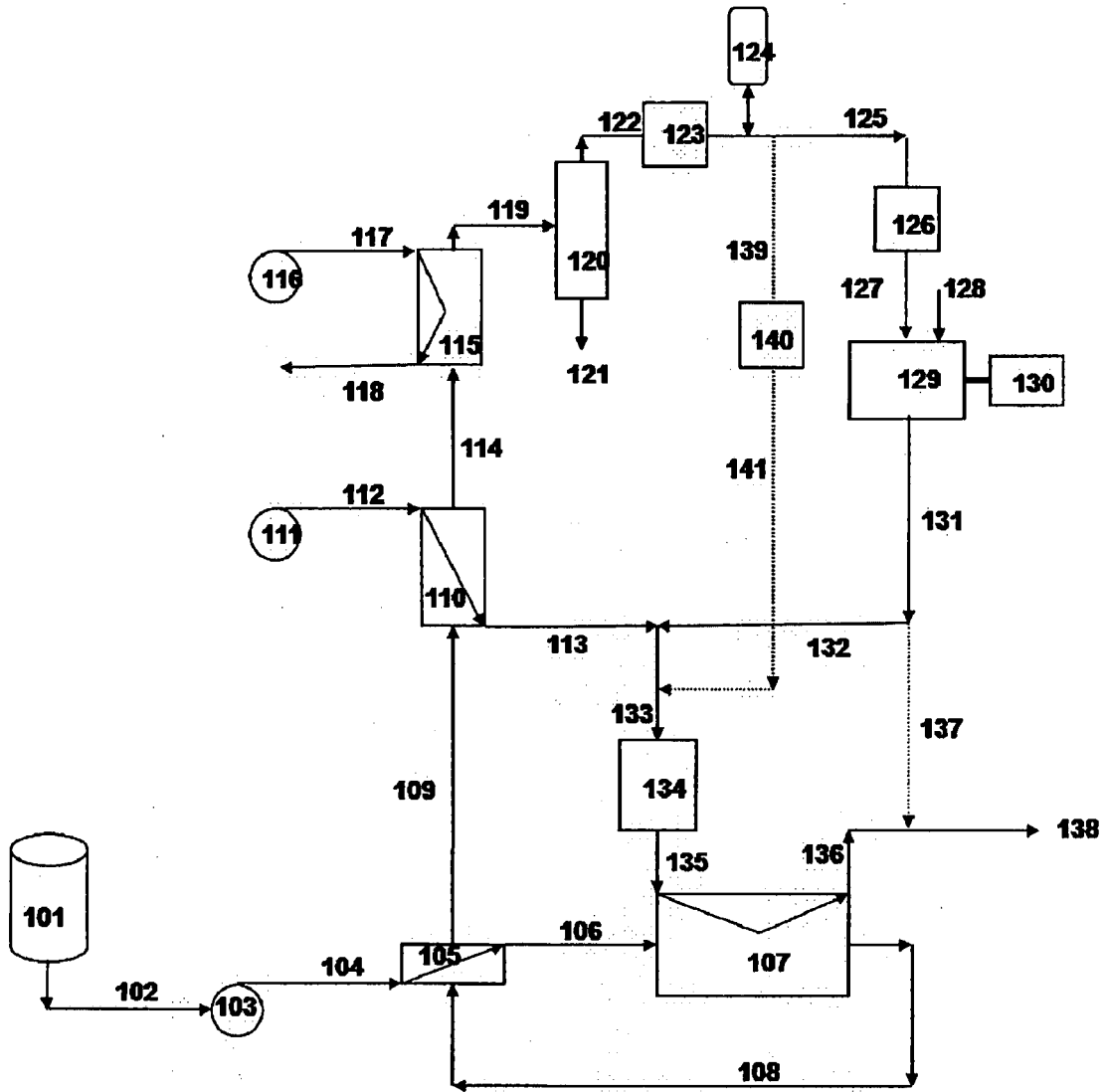


FIGURA 5

84

6/9

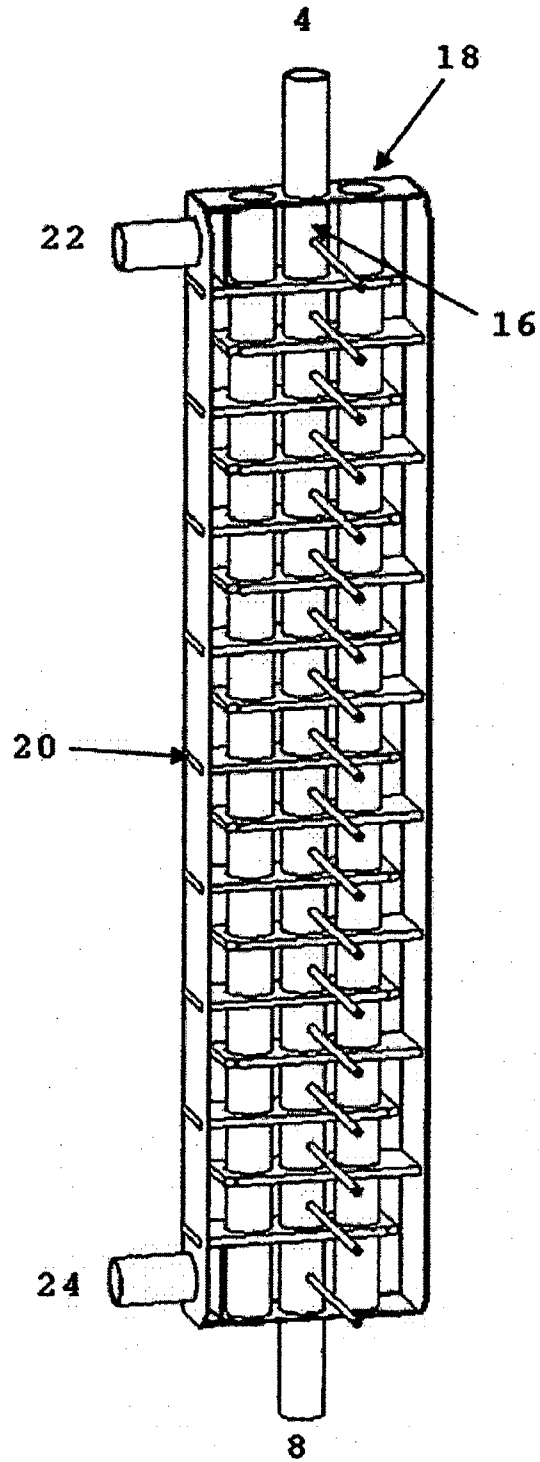


FIGURA 6

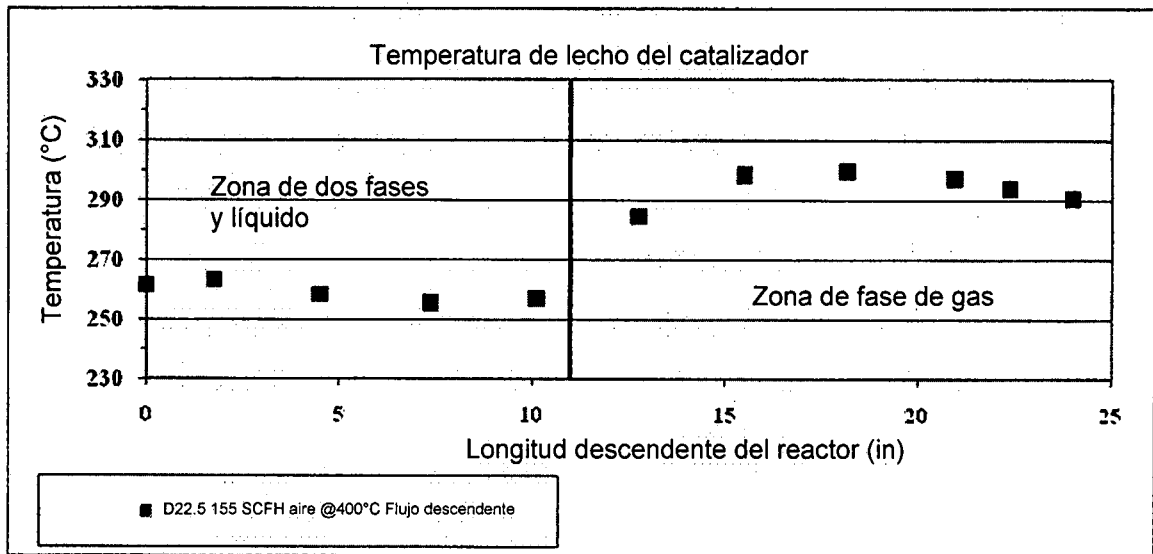


FIGURA 7

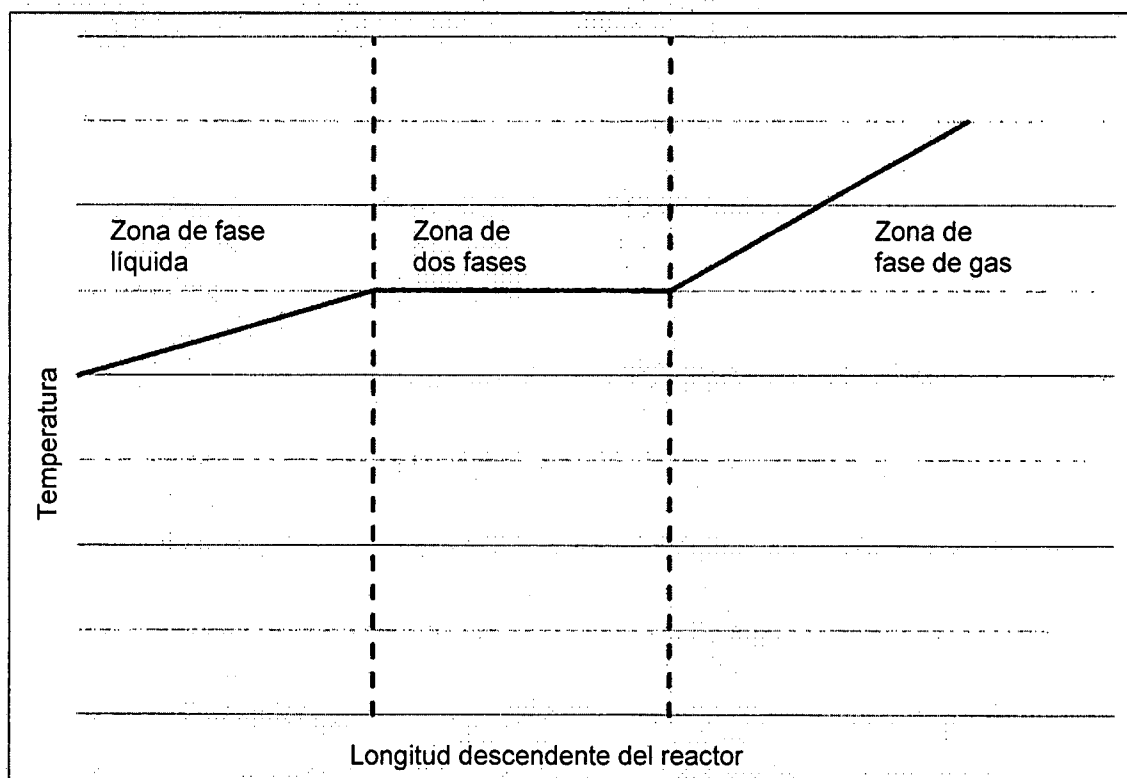


FIGURA 8

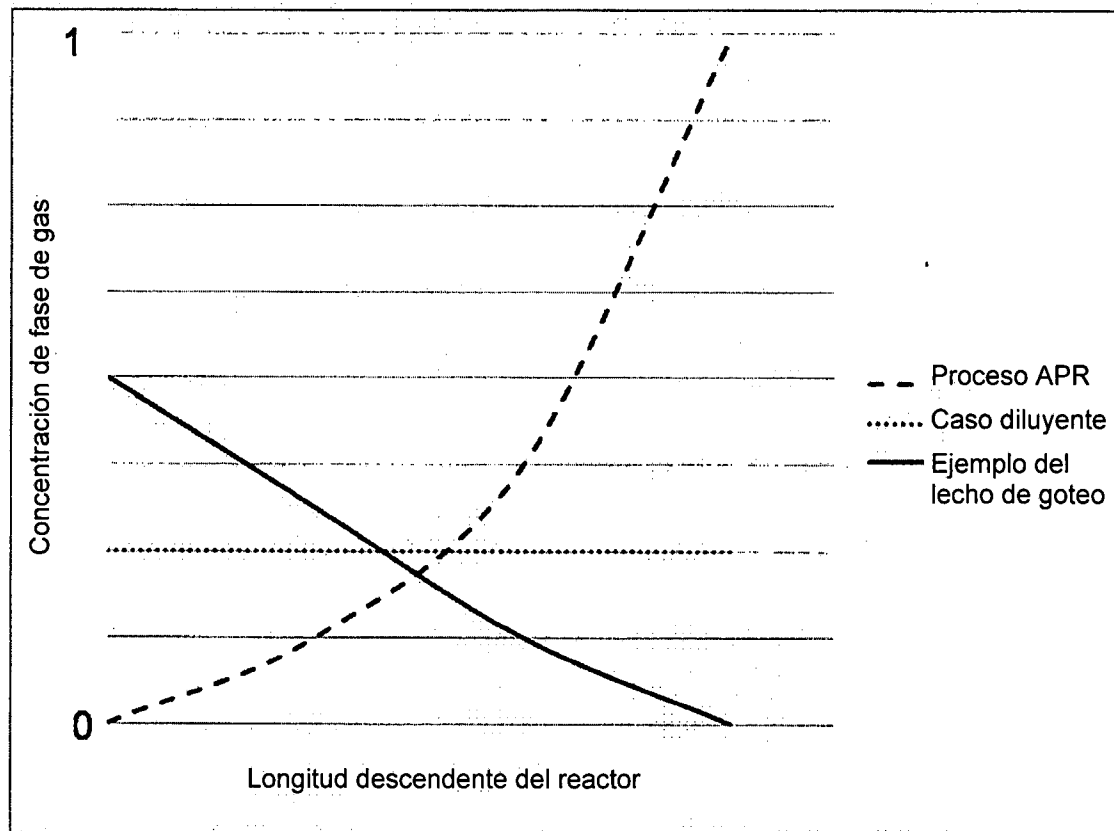


FIGURA 9

1557 UIRENT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 46,155
FECHA : JUNIO 24 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-075423- -00000-0000

Fecha: 2009-07-21 16:09:47 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCAS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	97519435	19/06/2009	5,846,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINTENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

89

1557 VIRENT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 46,160
FECHA : JUNIO 24 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-075423- -00000-0000

Fecha: 2009-07-21 16:09:47 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	97519435	19/06/2009	5,846,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL :
			\$ 150,000.00

SON: CIENTO CINCUENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MÍNIMOS PARA ADMISIÓN A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable

Fecha_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-075423- -00000-0000

Fecha: 2009-07-21 16:09:47
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACIONE
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 90

rrera 13 No. 27-00 Piso 5,7y10'
Conmutador: 3 82 0840
Fax: 3505220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá D.C. - Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
JARAMILLO CAMPUZANO MAURICIO

REFERENCIA	Radicación No.	9 75423
	Solicitud internacional	PCT/US2007/088417
	Fecha inicio fase nacional	20/07/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	9281

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

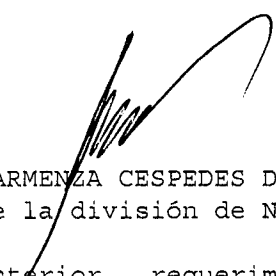
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 9 75423



ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 14 AGO. 2009
jfernand