

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 969 832**

21 Número de solicitud: 202230894

51 Int. Cl.:

**C01B 3/34** (2006.01)

**B01J 19/08** (2006.01)

**C01B 3/38** (2006.01)

**H05H 1/48** (2006.01)

**B01J 23/40** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**18.10.2022**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**22.05.2024**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**18.07.2024**

Fecha de concesión:

**19.03.2025**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**26.03.2025**

73 Titular/es:

**INYECCIONES PLÁSTICAS MECACONTROL, S.L.**  
**(50.00%)**

**Crta Tudela- Tarazona km 10**  
**31520 Cascante (Navarra) ES y**  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES**  
**CIENTÍFICAS (CSIC) (50.00%)**

72 Inventor/es:

**NAVARRO YERGA, Rufino Manuel y**  
**MOTA TOLEDO, Noelia**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un gas que comprende hidrógeno**

57 Resumen:

Procedimiento para la producción de un gas que comprende hidrógeno.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un gas que comprende hidrógeno basado en la utilización de un equipo o reactor plasmocatalítico. Dicho reactor utiliza la combinación de plasma no térmico generado mediante descargas pulsadas a alta frecuencia entre electrodos con geometría determinada y catalizadores específicos activos y selectivos que permite un alto rendimiento en la producción de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos y un agente oxidante.

ES 2 969 832 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.  
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

## DESCRIPCIÓN

### Procedimiento para la producción de un gas que comprende hidrógeno

5 El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un gas que comprende hidrógeno a partir de compuestos orgánicos y un agente oxidante. Dicho procedimiento se basa en el uso de un reactor plasmocatalítico que combina la activación de los compuestos orgánicos y agentes oxidantes mediante plasma no térmico de arco deslizante, que es generado mediante descargas pulsadas de alta  
10 frecuencia entre electrodos de geometría determinada, en combinación con un catalizador específico y selectivo que permite la producción de gas hidrógeno con elevada rapidez y eficiencia.

La presente invención se engloba en el área de la tecnología química y, en particular,  
15 en los procesos de producción de hidrógeno o gas de síntesis a partir de compuestos orgánicos.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 La principal tecnología para la producción de hidrógeno (o gas de síntesis) es el reformado termocatalítico con vapor de agua de hidrocarburos (gas natural e hidrocarburos ligeros) que puede considerarse la tecnología estado del arte y que ha alcanzado un elevado grado de desarrollo y eficiencia para la producción de hidrógeno. Sin embargo, esta tecnología tiene severas limitaciones en cuanto a su eficiencia y  
25 durabilidad en el reformado de moléculas orgánicas con baja relación H/C, con impurezas (N, S, metales,) y en moléculas conteniendo oxígeno (alcoholes, cetonas, éteres,...). También la baja eficiencia de los procesos convencionales de producción termocatalítica de hidrógeno a partir del reformado de hidrocarburos hace que solo se puedan aplicar a la producción a gran escala siendo ineficientes para los procesos a  
30 pequeña escala.

El uso de plasma, generado mediante descargas pulsadas entre dos electrodos con elevada diferencia de potencial, para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos se ha estudiado en los últimos años como una alternativa tecnológica  
35 prometedora y eficaz para la producción de hidrógeno. Las altas densidades de energía generadas por los plasmas térmicos permiten un rápido calentamiento óhmico de las

mezclas hidrocarburo-oxidante y las altas temperaturas, entonces, provocan la ionización de los componentes. En este tipo de plasmas térmicos las condiciones de alta temperatura pueden lograrse suministrando un alto flujo de energía al sistema de plasma. Este flujo de energía se puede crear, por ejemplo, en un arco eléctrico aplicando una corriente eléctrica de alta intensidad entre los electrodos. La producción de hidrógeno en condiciones de plasma térmico requiere de un alto consumo de energía, con diferencias de potencial en el intervalo de decenas de kilovatios y elevadas intensidades de corriente, del orden de decenas o cientos de amperios para conseguir elevadas temperaturas en el plasma. Estos requisitos son desventajosos y disminuyen sustancialmente el rendimiento energético. Además, las altas corrientes y temperaturas de funcionamiento del plasma provocan la erosión de los electrodos, lo que limita la vida útil del sistema.

Una alternativa al uso de plasmas térmicos es la utilización de plasmas no-térmicos. Este tipo de plasmas no están en equilibrio termodinámico porque la temperatura de los electrones (10.000 – 100.000 K) es mucho mayor que la temperatura de las especies moleculares y no se producen aumentos de entalpía tan sustanciales como los que se dan en los plasmas térmicos. Para este tipo de plasmas no térmicos, la energía que se utiliza para su generación es muy baja ya que la energía se focaliza en la activación de los electrones en el plasma. La elevada temperatura de los electrones es la que determina las especiales características de este tipo de plasmas no térmicos para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos. Estos electrones activados interaccionan con las moléculas de hidrocarburo y las moléculas oxidantes generando radicales y especies excitadas que inician las reacciones implicadas en la oxidación parcial/reformado para dar lugar a la producción de hidrógeno. Las ventajas de usar plasmas no térmicos residen precisamente en su baja temperatura de operación que significa mayor eficiencia, menor erosión de electrodos y pequeño tamaño. Debido a su interés se han propuesto diferentes formas de realización de la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos mediante plasmas no térmicos. Las formas de realización de los plasmas no térmicos son muy diferentes y dependen de la geometría de los electrodos, del mecanismo de generación del plasma y de la presión de operación. Entre las diferentes formas de realización de los plasmas no térmicos están, por ejemplo: plasma de microondas [Czyilkowski, D.; Hrycak, B.; Miotk, R.; Jasiński, M.; Mizeraczyk, J.; Dors, M. Microwave plasma for hydrogen production from liquids. *Nukleonika* 2016, 61, 185–190], descargas de arco de baja corriente y alto voltaje [Rollier, J.-D.; Gonzalez-Aguilar, J.; Petitpas, G.; Darmon, A.; Fulcheri, L.; Metkemeijer, R. Experimental Study

on Gasoline Reforming Assisted by Nonthermal Arc Discharge. Energy Fuels 2007, 22, 556–560], descargas de corona [Paulmier, T.; Fulcheri, L. Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming. Chem. Eng. J. 2005, 106, 59–71], plasmas de descarga de chispas [Malik, M.A.; Hughes, D.; Malik, A.; Xiao, S.; Schoenbach, K.H. Study of the  
5 Production of Hydrogen and Light Hydrocarbons by Spark Discharges in Diesel, Kerosene, Gasoline, and Methane. Plasma Chem. Plasma Process. 2012, 33, 271–279.], o plasma de arco deslizante [“gliding arc”, Gallagher, M.J.; Geiger, R.; Polevich, A.; Rabinovich, A.; Gutsol, A.; Fridman, A. On-board plasma-assisted conversion of heavy hydrocarbons into synthesis gas. Fuel 2010, 89, 1187–1192].

10 De entre las formas de realización de plasmas no térmicos aplicables a la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos, destaca la de arco deslizante (gliding arc) ya que es una de las más eficientes desde el punto de vista energético. Las patentes US 5.993.761 y US 6.007.742 divulgan procesos para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos basados en reactores de plasma no térmico de arco deslizante (gliding  
15 arc) con una geometría de generación del plasma en dos dimensiones. Este tipo de configuración es incompatible con una aplicación industrial debido a que la geometría bidimensional del plasma limita la uniformidad y el tiempo de contacto del plasma con los hidrocarburos lo que limita su eficiencia. En los plasmas de arco deslizante, la energía de los arcos y su transferencia se producen en la región entre la generación del núcleo del arco y en su extensión entre los electrodos. La transferencia de la energía de  
20 los arcos deslizantes se produce por dos vías: (i) mediante la generación de especies ionizadas químicamente activas debido a las colisiones de los electrones con las moléculas seguida de las reacciones de estas especies y, (ii) mediante la activación térmica de las moléculas por transferencia de calor de las descargas eléctricas. De esta forma, un alargamiento de los arcos deslizantes significa una mejora en la eficiencia mediante el aumento de la densidad de los electrones de descarga, que produce aumento de la ionización de las especies gaseosas y el aumento de la transferencia térmica a las moléculas. Por lo tanto, el modo de generación de los arcos y la arquitectura para su elongación y la transferencia de su energía a las moléculas son  
25 parámetros clave que determinan la eficiencia y la selectividad en la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos mediante plasmas no térmicos de arco deslizante. La modelización y los resultados experimentales han demostrado que las características de los arcos deslizantes (energía y alargamiento) en los plasmas no térmicos se establecen por las características intrínsecas del sistema de generación del plasma, es decir, los parámetros eléctricos, la geometría de los electrodos y la fluidodinámica de  
30 los gases en contacto con el plasma. Por lo tanto, mejoras en la eficiencia del uso de  
35

plasmas no térmicos para la producción de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos se pueden conseguir mediante la optimización de la eficiencia para la generación y alargamiento de los arcos del plasma y la maximización de su contacto con los compuestos orgánicos.

5

La generación de los arcos deslizantes en los plasmas no térmicos se produce mediante la aplicación de elevadas diferencias de potencial entre electrodos y los arcos se generan y alargan periódicamente hasta el punto de su extinción debido a la limitación de corriente, intensidad o inestabilidades geométricas. La eficiencia del plasma no térmico depende de la frecuencia entre los periodos de formación/extinción y tiene que ser suficientemente elevada para producir una descarga de arcos uniforme y adecuada para el caudal y fluidodinámica de las moléculas de hidrocarburo y oxidantes a transformar. El estado del arte y la patente US 2003/0221949A1 indican que la frecuencia natural de los plasmas no térmicos de arco deslizantes aplicados a la conversión de hidrocarburos para producción de hidrógeno se encuentra en valores típicos de varios kHz (1-50 kHz).

10

La geometría y configuración de los electrodos, así como la fluidodinámica de los gases en la zona de descarga de los arcos determinan la forma, longitud y tiempo de vida de los arcos deslizantes generados en el plasma no térmico. El documento WO 0133056A1 describe una configuración de electrodos para configurar el volumen de generación de plasma en forma troncocónica divergente aplicada a un plasma no térmico de chispa generado mediante electrodos de descarga con geometría de bujía o tubo concéntrico respecto del electrodo que forma el volumen de descarga del plasma. El documento KR100979748B1 indica el uso de una geometría tronco-cónica convergente terminada en cilindro para la generación de un plasma no térmico en el que el electrodo de descarga está dispuesto de forma coaxial con el electrodo que forma el volumen de descarga. La forma de los arcos deslizantes del plasma no térmico y su contacto con los gases reaccionantes también se modelan mediante el modo de introducción de las moléculas de hidrocarburos y oxidantes. El documento FR2937029A1 describe diferentes formas de circulación de los gases reaccionantes en un plasma no térmico generado mediante agujeros en diferente número y posición para la generación de circulaciones gaseosas en forma de vórtice para generar plasma estable entre electrodos cilíndricos concéntricos. La patente US7867457B2 describe un reactor de plasma no térmico para producción de hidrógeno en el que el arco se genera entre dos electrodos en forma de anillos circulares y en los que los reactantes se introducen mediante boquillas tangenciales para la generación de un vórtice inverso en la cámara

20

25

30

35

de generación de la plasma cilíndrica para aumentar y mejorar el contacto de los hidrocarburos con el plasma.

5 La combinación de las especies generadas tras el contacto del plasma no térmico con los compuestos orgánicos y las moléculas oxidantes (iones, electrones, fragmentos moleculares...) con catalizadores específicos puede inducir efectos sinérgicos en el catalizador ya que se pueden generar especies activas diferentes en los catalizadores, modificaciones en los metales activos y/o nuevas vías de reacción en la superficie. (Erik C. Neyts, Kostya Ostrikov, Mahendra K. Sunkarall, Annemie Bogaerts, Plasma Catalysis: Synergistic Effects at the Nanoscale, Chem. Rev. 2015, 115, 24, 13408–10 13446). Los estudios publicados acerca de la combinación de sistemas de plasma no térmico de arco deslizante con catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos son escasos. El documento CN1134445449A indica el uso de catalizadores que incluyen metales de transición (Cu, Fe, Ni y Co) y óxidos precursores (CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>) en combinación con un plasma no térmico de 15 descarga de barrera dieléctrica pero no de arco deslizante. La patente WO0133056A1 propone el uso de catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador para la reacción de desplazamiento de gas de agua ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , water gas shift, (WGS)) para producir adicionalmente H<sub>2</sub> a partir del CO y el H<sub>2</sub>O producidos en un reactor de plasma de arco deslizante. La patente US2004/0216378 A1 demuestra un reactor que combina 20 un sistema de generación de plasma no térmico con catalizadores convencionales de reformado termoquímico (típicamente basados en metales nobles en forma de monolito cerámico o metálico). Su función, dada la distancia a la que se colocan tras el plasma no térmico, es la de completar el reformado termoquímico usando el calor de los gases parcialmente reformados tras el contacto con el plasma no térmico. Ejemplifican que el 25 material catalítico puede ser platino, rodio, paladio, incluyendo combinaciones de los mismos, junto con cualquier otro material catalítico similar. En una realización ejemplar más específica, señalan como material catalítico un metal del grupo del platino. En una realización ejemplar aún más específica, el material catalítico señalado es platino-paladio. La patente US2003/0221949 señala el uso de uno o más catalizadores en forma 30 de monolito metálico o cerámico seleccionados del grupo formado por rutenio, rodio, cobalto, hierro, níquel, paladio, renio, osmio y platino que se ubican en una extensión para terminar de reformar de forma termoquímica el gas parcialmente reformado en el reactor de plasma no térmico. Los trabajos de L. Bromberg en reactores de plasma no térmico en combinación con catalizadores para la generación de hidrógeno a partir de 35 hidrocarburos (diesel, metano, etanol, bioaceites,...) (Bromberg L, Cohn DR, Heywood JB, Rabinovich A. Emissions reductions using hydrogen from plasmatron fuel converters

International Journal of Hydrogen Energy 26(10),2001, 1115; Bromberg L. Cohn D.R, Rabinovich A., Alexeev N., Hydrogen manufacturing using low current non-thermal plasma boosted fuel converters, Proceedings of the Symposium on ENERGY FOR THE 21ST CENTURY: HYDROGEN ENERGY, Fuel Chemistry Division of the American Chemical Society, April 2001, San Diego, CAPSCFC/R-01-1, 2001) muestran el uso de catalizadores convencionales de reformado termoquímico (típicamente basados en Ni- o Pt, o PtRh en forma pellet, monolito o en metal) y demuestran que la eficiencia de la producción de hidrógeno aumentaba cuando el plasma se combinaba con este tipo de catalizadores. Sin embargo, los autores reportan que los catalizadores son útiles para el reformado termoquímico de los hidrocarburos ligeros producidos en el reactor de plasma no térmico en hidrógeno adicional, no indicando la sinergia esperada del contacto de los catalizadores con el plasma. Además, también se reportan problemas relacionados con limitaciones en la temperatura de operación de los catalizadores, formación de partículas, sensibilidad a impurezas y desactivación.

Aunque con los trabajos existentes del estado del arte descritos anteriormente acerca de la combinación de sistemas de plasma no térmico con catalizadores se ha conseguido producir hidrógeno a partir de hidrocarburos con ciertos grados de mejora en la eficiencia y selectividad para la producción de hidrógeno, en general existen mejoras deseables para el desarrollo de procesos de producción de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos mediante la combinación de plasma no térmico con catalizadores que presenten un mayor rendimiento energético en la producción de hidrógeno. En base a esta necesidad del estado de la técnica, los autores de la presente invención, tras una importante labor de investigación, han desarrollado un procedimiento que comprende el uso de un reactor que combina la activación de los compuestos orgánicos y agentes oxidantes mediante plasma no térmico de arco deslizante en combinación con un catalizador específico que permite la producción de gas hidrógeno con elevada selectividad y eficiencia.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe un proceso para la producción de un gas que comprende hidrógeno por oxidación parcial de compuestos orgánicos, que combina la activación de los compuestos orgánicos y agentes oxidantes mediante un plasma no térmico de arco deslizante con un catalizador específico depositado sobre estructuras de poro abierto que permite una producción de hidrógeno con una elevada selectividad y eficiencia. El

procedimiento se lleva a cabo en un reactor plasmocatalítico.

Un reactor plasmocatalítico, como es conocido en el estado de la técnica, es un reactor que combina la activación de moléculas mediante un plasma y la reacción de las moléculas activadas sobre un catalizador específico para conseguir dirigir selectivamente a las moléculas activadas hacia los productos de interés. El plasma es un gas (parcialmente) ionizado, compuesto por moléculas, radicales, especies excitadas, iones, y electrones y se genera mediante descargas pulsadas entre dos electrodos con elevada diferencia de potencial. La geometría y alimentación eléctrica a los electrodos determinan las características del plasma. Los electrones altamente energéticos del plasma interaccionan en el volumen del plasma con las moléculas de la alimentación (orgánicas y oxidantes) produciendo especies excitadas, iones y radicales. Por lo tanto, el modo de generación del plasma en los electrodos y su arquitectura para la transferencia de su energía a las moléculas de la alimentación son parámetros clave que determinan la eficiencia y la selectividad de los reactores plasmocatalíticos. La elevada reactividad de las moléculas de la alimentación (orgánicas y oxidantes) activadas por el plasma hace que sean difíciles de controlar para lograr conseguir productos individuales con alto rendimiento y selectividad. Por esta razón tras la activación de las moléculas de la alimentación por el plasma, éstas deben reaccionar sobre catalizadores específicos para controlar la formación selectiva de los productos de interés.

Luego, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un gas que comprende hidrógeno caracterizado porque se lleva a cabo en un reactor plasmocatalítico que comprende:

- un primer electrodo o electrodo superior con geometría en forma de cilindro hueco o toro,
- un segundo electrodo o electrodo inferior con geometría en forma de cilindro hueco, troncocónica hueca convergente o divergente o combinaciones de ellas, que define la cámara para las descargas de los arcos deslizantes que conforman el plasma, donde el primer y el segundo electrodo son independientemente de un material seleccionado de acero, cobre, aluminio o wolframio y donde dichos electros están alineados, enfrentados, estando el primer electrodo por encima de segundo electrodo y separados entre 1 y 10 mm,
- una fuente de alimentación eléctrica que suministra el voltaje e intensidad

necesarios para la generación y mantenimiento de arcos deslizantes que conforman el plasma, estando dicha fuente conectada a los electrodos,

- dos entradas de gas oxidante configuradas para introducir dicho gas entre los electrodos, una de las entradas (entrada tangencial) está configurada para introducir el gas de forma tangencial al electrodo inferior para generar un vórtice o torbellino de gas oxidante en el volumen del plasma, siendo éste la suma del volumen de la cámara de descarga más el volumen de separación entre electrodos; la otra entrada de gas (entrada axial) está configurada para introducir el gas de forma perpendicular al electrodo inferior y centrada en el eje del vórtice,
- una entrada de compuestos orgánicos, configurada para inyectar dichos compuestos en el volumen del plasma de forma perpendicular al electrodo inferior y centrada respecto al eje del vórtice (esta entrada podría coincidir con la entrada de gas en forma perpendicular al electrodo inferior o estar muy próxima a ella) ,
- un lecho catalítico dispuesto a una distancia inferior a 20 cm de la salida de la cámara de descarga del electrodo inferior,

y donde el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- generación de un plasma no térmico por arcos deslizantes entre los dos electrodos, mediante la aplicación de una primera descarga con una tensión entre los electrodos comprendida entre 10 y 100 kV,
- mantenimiento del plasma no térmico de arcos deslizantes generado en la etapa anterior en el volumen de descarga del plasma en el segundo electrodo mediante la aplicación de una tensión comprendida entre 100 y 2000 V y una intensidad de corriente entre 0,05 y 2 A y a una frecuencia de alimentación eléctrica superior a 50kHz,
- alimentación de un caudal del gas oxidante que se selecciona entre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O y/o aire, en dos puntos en el espacio entre electrodos, entrando una parte del gas de forma tangencial al electrodo inferior y generando el vórtice o torbellino en el volumen del plasma y la otra parte del gas (axial) de forma perpendicular al electrodo inferior y centrada respecto al eje del vórtice,
- inyección de compuestos orgánicos en el volumen del plasma de forma perpendicular al electrodo inferior y centrada respecto al eje del vórtice
- salida del gas oxidante y de los compuestos orgánicos parcialmente transformados (conteniendo especies activadas) en el volumen del plasma y contacto de los mismos con el lecho catalítico dispuesto para la formación

selectiva del gas que comprende hidrógeno.

5 El plasma no térmico de arco deslizante se genera entre dos electrodos alineados y enfrentados separados entre 1 y 10 mm. Las geometrías de los electrodos y la fluidodinámica del caudal de gases tienen una importante influencia en el movimiento del arco deslizante, en el volumen del plasma y por lo tanto en el rendimiento del reactor. La optimización de las geometrías de los electrodos y la fluidodinámica del caudal de gases de alimentación determinan el volumen óptimo del plasma y el tiempo de residencia de los gases a tratar en el plasma, lo que afecta al rendimiento del reactor en términos de conversión de los compuestos orgánicos alimentados y el rendimiento de hidrógeno. La geometría y superficie de los electrodos es pues un parámetro fundamental en la generación eficaz de los arcos deslizantes que conforman el plasma.

15 En la presente invención, el plasma no térmico de arcos deslizantes se genera entre dos electrodos alineados y enfrentados. El electrodo superior tiene, preferentemente, forma de toro. El área enfrentada del electrodo superior está preferiblemente comprendida entre 0,5 y 5 cm<sup>2</sup>.

20 La geometría del electrodo inferior determina la cámara y el volumen dónde se distribuyen los arcos deslizantes generados y se selecciona para conseguir una óptima conformación y uniformidad del plasma y de su modo y tiempo de contacto con los compuestos orgánicos a tratar. El electrodo inferior tiene geometría en forma de cilindro, troncocónica (convergente o divergente) o de forma preferente, combinaciones de ambos; más preferiblemente, la combinación troncocónica convergente y cilindro. El volumen del electrodo inferior para la cámara de generación del plasma está preferiblemente comprendido entre 0,1 y 50 cm<sup>3</sup>.

30 Los materiales de los electrodos deben facilitar la conductividad eléctrica y tener buena resistencia mecánica y química, por ello, los materiales se seleccionan de acero, cobre, aluminio o wolframio, siendo el acero el material más preferido para ambos electrodos.

35 La generación de los arcos deslizantes entre los electrodos se produce mediante la aplicación de elevados voltajes entre ellos y los arcos se generan y alargan periódicamente hasta el punto de su extinción (debido a la limitación de corriente, intensidad o inestabilidades geométricas).

En esta invención la generación del plasma no térmico se realiza aplicando alta tensión entre los electrodos (entre 10 y 100 kV) y una vez generada la primera descarga, los arcos deslizantes se mantienen con tensiones entre 100 y 2000 V y corrientes entre 0,05 y 2 A. La potencia eléctrica suministrada al plasma ( $P=V \times I$ ) se ajusta entre el 0,5 y el 10% de la energía química del compuesto orgánico a tratar (determinada a partir de su calor de combustión).

La frecuencia de generación/extinción de los arcos que conforman el plasma define la eficiencia de la activación de las moléculas orgánicas y oxidantes en el plasma, de tal forma que altas frecuencias de generación/extinción pueden producir aumentos de la eficiencia ya que permiten producciones estables y casi continuas de descargas para activar las moléculas orgánicas y oxidantes. El estado del arte y la patente US 2003/0221949A1 indican que la frecuencia natural de los plasmas no térmicos de arco deslizantes aplicados a la conversión de hidrocarburos para producción de hidrógeno se encuentra en valores típicos de varios kHz (1-50 kHz). La potencia de los arcos de descarga en el plasma varía en el tiempo. La mayor potencia se produce en el momento de iniciación del arco, cuando la tensión es muy alta y la corriente baja, y durante el cual se produce la activación de las moléculas de hidrocarburos y oxidantes. En este momento, el alto voltaje genera electrones relativamente energéticos que generan radicales de forma muy eficiente y acoplan su energía en el gas, con mínimas caídas de tensión cerca de los electrodos. La potencia disminuye a medida que la descarga se acerca a su extinción. Al operar a frecuencias más altas, es posible maximizar el funcionamiento en el régimen de mayor voltaje y mayor eficiencia, y minimizar el funcionamiento en el régimen de menor voltaje. De este modo la frecuencia de alimentación eléctrica usada en la invención se establece en valores superiores a 50 kHz, preferiblemente entre 100 y 300 kHz y, más preferentemente entre 100 y 200 kHz, para conseguir valores altos de eficiencia.

En una realización preferida, la tensión de la primera descarga para la generación del plasma no térmico por arcos deslizantes está comprendida entre 20 y 50 kV.

En otra realización preferida, el mantenimiento del plasma se efectúa con tensiones comprendidas entre 100 y 1000 V, intensidades de corriente entre 0,1 y 1 A y a frecuencias comprendidas entre 100 y 200 kHz.

La fluidodinámica del caudal de los gases de alimentación (compuestos orgánicos y gas oxidante ( $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $H_2O$ , aire o mezclas de ellos)) entre los electrodos y en el volumen de descarga del plasma también tienen una importante influencia en el movimiento del arco deslizante y en la conformación del plasma y, por lo tanto, en el rendimiento del reactor.

El caudal de gases entre los electrodos y en el volumen de descarga del plasma debe conseguir el movimiento de los arcos para lograr arcos de mayor longitud y evitar que las descargas se adhieran en un punto de los electrodos. Mediante el desplazamiento de los arcos y sus raíces de tal forma que se genere un plasma homogéneo del mayor volumen posible mediante el contacto de las moléculas de la alimentación con los arcos en movimiento se traducirá en una activación eficiente de las mismas. Documentos del estado del arte (D. Rollier, G.A. José, G. Petitpas, A. Darmon, L. Fulcheri, R. Metkemeijer Experimental study on gasoline reforming assisted by nonthermal arc discharge, *Energy & Fuels*, 22 (1) (2008), pp. 556-560; L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev, Hydrogen manufacturing using low current, non-thermal plasma boosted fuel converters, *Energy for the 21st Century: Hydrogen Energy*. San Diego, CA (April 2001)) divulgan que la fluidodinámica de los gases de alimentación en forma de vórtice, a través de su inyección tangencial en el espacio entre electrodos permite girar y concentrar los arcos deslizantes en el eje del volumen de descarga del plasma. Sin embargo, la inestabilidad del flujo del vórtice modificaba la longitud del arco de descarga, lo que provocaba una disminución de la estabilidad de la descarga y del rendimiento del reactor. Para evitar este inconveniente, la presente invención propone la entrada del caudal del gas oxidante ( $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $H_2O$  o aire) en el espacio entre electrodos en dos puntos, una parte del gas entra de forma tangencial lo que permite generar alta vorticidad para concentrar los arcos deslizantes dentro de la cámara formada por el electrodo inferior y la otra parte del gas se introduce de forma perpendicular al electrodo inferior y centrada en el eje del vórtice del plasma.

El compuesto orgánico se inyecta en el volumen del plasma de forma perpendicular al plano del vórtice y centrada en el eje del vórtice para conseguir un buen contacto del compuesto orgánico con las moléculas oxidantes y con las cargas del plasma.

En el caso de compuestos orgánicos líquidos se utilizan sistemas de inyección que garanticen buena atomización y vaporización del hidrocarburo en el volumen de

descarga del plasma (boquillas inyectoras, inyectoros piezoeléctricos, ...). Los caudales de compuestos orgánicos líquidos están preferiblemente comprendidos entre 0,01 y 15 g/s, preferentemente entre 0,01 y 2 g/s.

- 5 Se ha comprobado que la estabilidad y eficiencia de este tipo de entrada de gases entre electrodos es mucho mayor que la convencional de una sola entrada con caudal total de vórtice. La relación entre el gas tangencial (de vorticidad) y el gas perpendicular (axial) permite controlar el giro, longitud y homogeneidad de los arcos deslizantes y el tiempo de contacto de las moléculas orgánicas con el plasma para maximizar su
- 10 interacción y activación. La relación entre los caudales de gas de vorticidad y perpendicular (axial) se ajusta dependiendo del tipo de geometría del volumen de descarga del plasma en el electrodo inferior y del punto de operación (caudal de compuesto orgánico y potencia eléctrica). Valores convencionales de caudal total de gases de oxidación varían entre 3 y 4000 NL/min, preferentemente entre 3 y 500 NL/min.
- 15 Valores convencionales de relación entre los caudales de gas de vorticidad y axial para las geometrías descritas en la presente invención se encuentran preferiblemente comprendidos entre 0,1 y 50, preferentemente entre 0,1 y 10.

20 La velocidad de rotación del gas oxidante tangencial en la cámara del plasma debe garantizar alta vorticidad para girar y confinar el plasma en el volumen de generación mientras que la velocidad lineal del gas de oxidación axial se ajusta para conseguir tiempos óptimos de residencia del compuesto orgánico en el volumen del plasma. La velocidad de rotación del gas oxidante tangencial en el volumen del plasma está comprendida entre 5 y 200 m/s, preferentemente entre 10 y 100 m/s mientras que la

25 velocidad lineal del gas de oxidación axial en el plasma está comprendida preferentemente entre 0.5 y 20 m/s, preferentemente entre 1 y 10 m/s.

Tras el contacto de los compuestos orgánicos y el gas oxidante, en proporción atómica O/C comprendida entre 1,0 y 1,8, con el plasma no térmico de arco deslizante de alta

30 frecuencia, el gas resultante parcialmente transformado conteniendo especies activadas (iones, fragmentos moleculares, hidrógeno, óxidos de carbono, agua, hidrocarburos ligeros...) se hace reaccionar con un lecho de catalizador. Los catalizadores para el tratamiento de especies activadas por plasma son una variante dentro de la catálisis heterogénea ya que, en contraste con la termocatálisis convencional en donde las

35 especies reactivas se forman disociativamente solamente sobre la superficie del

catalizador, en los catalizadores para plasma las especies reactivas se forman en la fase gas. Además, la combinación de los fragmentos, iones y especies moleculares generadas en el plasma puede inducir nuevos efectos en el catalizador, ya que se pueden generar diferentes especies activas en los catalizadores, modificaciones en los  
5 metales activos y/o nuevas vías de reacción en la superficie diferentes a las que operan en los procesos termocatalíticos convencionales. Por esta razón los catalizadores heterogéneos convencionales desarrollados para los procesos termocatalíticos de reformado y oxidación no son directamente aplicables para el tratamiento de las especies reactivas generadas tras el contacto de los compuestos orgánicos y el gas  
10 oxidante con el plasma no térmico. Los estudios publicados acerca de la combinación de sistemas de plasma no térmico de arco deslizante con catalizadores son escasos y mayoritariamente enfocados a la utilización de catalizadores convencionales de reformado o WGS en forma de monolito cerámico o metálico cuya función es la de completar el reformado termoquímico de los hidrocarburos ligeros y el CO usando el  
15 calor de los gases parcialmente oxidados tras el plasma no térmico más que conseguir la sinergia esperada cuando se contactan los fragmentos, iones y especies moleculares generadas en el plasma con un catalizador específico para ello. Además, estos estudios también reportan problemas relacionados con limitaciones en la temperatura de operación de los catalizadores convencionales, formación de partículas, sensibilidad a  
20 impurezas y desactivación.

Debido a que los catalizadores heterogéneos convencionales desarrollados para los procesos termocatalíticos de reformado y oxidación no son directamente aplicables para el tratamiento de las especies reactivas generadas tras el contacto de los compuestos  
25 orgánicos y el gas oxidante con el plasma no térmico, en la presente invención se aplican catalizadores específicamente desarrollados para la reacción de las especies reactivas generadas con el plasma no térmico. Aún no se ha establecido una regla general para la selección de catalizadores para las reacciones de las especies generadas por plasma. La actividad de los catalizadores frente a las especies generadas por el plasma está  
30 determinada por múltiples factores que van desde la composición química hasta sus propiedades físicas.

En la presente invención se aplican catalizadores específicamente desarrollados que comprenden partículas de un metal activo seleccionado de Rh, Ru, Pt, Pd, Ni o sus  
35 combinaciones, preferencialmente Rh, Ru o Ni, que poseen capacidad para la

disociación de los enlaces C-H, baja tendencia para la formación de carbón y alta estabilidad térmica, con soportes basados en  $\text{CeO}_2$  o  $\text{CeO}_2$  modificado para facilitar la estabilización de las fases activas mediante fuerte interacción con ellos.

5 Los soportes utilizados basados en  $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  modificado se formulan como:  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  donde M se selecciona de Zr, Al y Y y  $x=1-0,3$ ) para alcanzar alta reducibilidad, baja tendencia para la formación de carbón y alta capacidad para al adsorción y disociación de especies O-O y OH que facilitan los efectos sinérgicos con las especies activadas en el plasma y por tanto aumentan la eficiencia para la producción selectiva  
10 de hidrógeno a partir de ellas.

El depósito del metal activo sobre la superficie de los soportes basados en óxido de cerio u óxido de cerio modificado se realiza mediante metodologías que den lugar a distribuciones homogéneas, con bajo grado de aglomeración, interacción fuerte con el  
15 soporte y buena dispersión de las partículas metálicas.

Ejemplos de metodologías para el depósito de las fases activas pueden ser la impregnación, precipitación-depósito, intercambio iónico o microemulsión. En realizaciones particulares se depositan mediante impregnación o precipitación-depósito.  
20

Para evitar aglomeración de las partículas metálicas éstas se depositan sobre los soportes en cantidades comprendidas entre el 0,001% hasta el 15% en peso respecto al soporte, preferiblemente entre 1 y el 10 % en peso.

25 Para controlar la interacción de las partículas metálicas con el soporte, los catalizadores, tras la incorporación de los metales, pueden ser sometidos a tratamientos térmicos en atmosfera oxidante o reductora hasta temperaturas comprendidas entre 200 y 1000° C, preferentemente bajo condiciones reductoras a temperaturas entre 300 y 900° C.

30 La posición del catalizador, tras la cámara de descarga de plasma, puede influir en gran medida en el alcance de los efectos sinérgicos en los catalizadores y, por tanto, en la tasa de conversión. Las especies químicamente activas generadas por compuestos orgánicos y las moléculas oxidantes en el plasma tienen un tiempo de vida muy corto, del orden de unos pocos ns a varios  $\mu\text{s}$ . Para una utilización eficaz de las especies  
35 reactivas generadas en el plasma, el lecho del catalizador debe estar lo más cerca

posible del plasma para permitir la interacción directa entre las especies generadas por el plasma y el catalizador, lo que permite la difusión eficiente de las especies en la superficie. Teniendo en cuenta el tiempo medio de vida de las especies activas formadas en el plasma en esta invención, el lecho catalítico se pondrá a una distancia de la salida del volumen de descarga del plasma del electrodo inferior a 20 cm, preferiblemente entre 5 1 y 20 cm, estando más preferentemente comprendida entre 2 y 10 cm, especialmente cuando la velocidad del gas que abandona la cámara del plasma está comprendida entre 50 y 150 m/s. La conformación del catalizador en estructuras que permitan la difusión eficiente de las especies generadas en el plasma en la superficie de los catalizadores es también un aspecto importante para mejorar la eficiencia de los catalizadores de plasma. 10

Los monolitos de canales paralelos, usados convencionalmente como estructuras sobre los que se depositan los catalizadores en los sistemas que combinan el plasma no 15 térmico con catalizadores, suelen ser poco eficientes para el aprovechamiento de las especies reactivas generadas en el plasma debido al caudal laminar operativo en este tipo de estructuras que limitan la difusión eficiente de las especies a la superficie del catalizador. Para mejorar esta limitación, en la presente invención se propone preferiblemente el uso de estructuras de poro abierto para depositar los catalizadores 20 que permitan aumentar la difusión eficiente de las especies reactivas generadas en el plasma a su superficie. Como estructuras de poro abierto se proponen espumas de diferentes materiales metálicos y cerámicos con alta estabilidad térmica, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC y  $\text{ZrO}_2$ , con densidades de poro entre 10 y 90 ppi (poros por pulgada lineal, determinada mediante microscopía electrónica de barrido) y con porosidad 25 interconectada en el intervalo comprendido entre el 70% y 90% (% vol, determinada mediante el método de Arquímedes) del sólido.

El término "porosidad" se refiere al volumen de huecos o poros sobre el volumen total del material, expresado como un porcentaje entre 0% y 100%. 30

En realizaciones preferentes de estructuras de poro abierto para depositar los catalizadores se utilizan espumas cerámicas de alfa-alúmina por su elevada estabilidad térmica con porosidad comprendida entre 20 y 50 ppi para conseguir la mayor turbulencia, dispersión radial y transferencia de las especies reactivas generadas en el plasma a la superficie del catalizador. 35

La incorporación del catalizador de la presente invención en las estructuras de poro abierto se puede realizar mediante metodologías que den lugar a un depósito del catalizador con elevada homogeneidad y control en su espesor. Ejemplos de metodologías para la incorporación del catalizador en las estructuras de poro abierto  
5 incluyen inmersión, impregnación, sol-gel o métodos solvotermales o hidrotermales. En realizaciones particulares se introducen mediante impregnación, coprecipitación química, sol-gel o métodos hidrotermales.

10 Para limitar el espesor de catalizador utilizable sobre las espumas cerámicas a valores comprendidos entre 5 y 200 micras, el contenido de catalizador sobre la estructura de poro abierta se encuentra comprendido preferiblemente entre el 1 y el 70% en peso (respecto a la estructura de poro abierto), más preferiblemente entre el 5 y el 20 % en peso.

15 La aplicación de los catalizadores depositados en las estructuras de poro abierto descritos en esta invención se realiza con altas velocidades espaciales de paso (caudal de gas (L/min)/volumen de catalizador (L), siendo el caudal del gas: caudal gas oxidante + el caudal de los compuestos orgánicos parcialmente transformados) para una  
20 utilización eficaz de las especies reactivas generadas en el plasma teniendo en cuenta sus cortos tiempos de vida. De forma general, los catalizadores en las estructuras de poro abierto se aplican para la reacción de las especies reactivas generadas con el plasma no térmico con velocidades espaciales de paso comprendidas entre 2000 y 20000 min<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 2000 y 10000 min<sup>-1</sup>.

25 Los catalizadores empleados en este procedimiento presentan una elevada eficiencia en términos de actividad y selectividad para la producción de hidrógeno a partir de la reacción de las especies reactivas generadas tras el contacto de los compuestos orgánicos y el gas oxidante con el plasma no térmico.

30 Ejemplos de compuestos orgánicos que se pueden tratar serían gasoil, gasolina, etanol, metanol, metano, bioaceites, biogas y líquidos orgánicos procedentes del tratamiento de residuos plásticos, de residuos agrícolas y de residuos de palas de areogeneradores.

35 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para

los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Para una mejor comprensión de la invención, se incluyen las siguientes figuras a modo ilustrativo:

10

Figura 1: representa en esquema un ejemplo de reactor plasmocatalítico utilizado en el procedimiento de la presente invención, que combina la activación de los compuestos orgánicos y agentes oxidantes mediante plasma no térmico.

15

Figura 2: muestra una vista general de diferentes geometrías del segundo electrodo (electrodo inferior): A) cilíndrica, B) tronco-cónica divergente y C) tronco-cónica convergente+cilindro (realización más preferida).

### **EJEMPLOS**

20

Para lograr una mayor comprensión de la presente invención, a continuación, se exponen unos ejemplos que ilustran la misma, pero no deben ser considerados como limitación a los aspectos esenciales de la invención, si no ilustrativos.

25

#### **EJEMPLO 1: ejemplo de un reactor plasmocatalítico utilizado en el proceso de la presente invención**

En la figura 1 se muestra un ejemplo de realización que comprende un generador de plasma que consta de dos electrodos (1) y (2) con una separación entre ellos. Los electrodos (1) y (2) se disponen de forma alineada y enfrentada con una separación entre ellos entre 1 y 3 mm. El electrodo superior (1) tiene forma de cilindro hueco y el electrodo inferior (2) tiene una geometría cilíndrica hueca para formar el volumen de descarga del plasma. El área enfrentada del electrodo superior (1) está comprendida entre 1 y 2 cm<sup>2</sup>, y el volumen del electrodo inferior (2) para la cámara de generación del plasma está comprendido entre 0,5 y 5 cm<sup>3</sup>. Los electrodos están contruidos en acero y están conectados a una fuente de alimentación (7) que genera y mantiene los arcos

35

deslizantes que conforman el plasma.

La entrada del caudal del gas oxidante se hace en dos puntos entre los electrodos. Una parte del gas entra de forma tangencial (3) al electrodo inferior (2) lo que permite generar alta vorticidad del gas para concentrar los arcos deslizantes en el volumen entre electrodos y en la cámara de descarga del electrodo inferior (2). La otra parte del gas se introduce de forma perpendicular (4) respecto al electrodo inferior y centrada en el eje del vórtice generado en el volumen entre electrodos y en la cámara de descarga del electrodo inferior.

La entrada de compuesto orgánico (5) permite la inyección del mismo en el volumen del plasma de forma perpendicular al plano del vórtice del plasma y centrada en el eje de giro del vórtice para conseguir un buen contacto de las moléculas de los compuestos orgánicos con las moléculas oxidantes y las cargas del plasma.

Tras la cámara de plasma se dispone un catalizador específico (6) para hacer reaccionar el gas oxidante y los compuestos orgánicos parcialmente transformados en el volumen de descarga del plasma (fragmentos moleculares, hidrógeno, óxidos de carbono, agua, hidrocarburos ligeros...,) y producir selectivamente hidrógeno.

El lecho catalítico se dispone a una distancia de la salida del volumen de generación del plasma comprendida entre 2 y 8 cm cuando la velocidad del gas que abandona la cámara del plasma está comprendida entre 50 y 130 m/s.

## **EJEMPLO 2: Preparación de catalizadores activos y selectivos para la producción de hidrógeno de acuerdo al procedimiento de la presente invención**

Este ejemplo ilustra la preparación de catalizadores activos y selectivos para la producción de hidrógeno en corrientes procedentes de la activación de las moléculas orgánicas y oxidantes en el plasma no térmico de acuerdo a la presente invención. Se utiliza una espuma cerámica comercial de alfa alúmina (LANIK) con densidad de poro de 30 ppi, 0,75 mm de diámetro de poro y porosidad del 83%. Sobre la espuma cerámica se deposita  $\text{CeO}_2$  (7 % peso) y Rh (0,8% peso) o  $\text{CeO}_2$  (7 % peso) y Ru (0,8% peso). Se realiza en primer lugar el depósito del  $\text{CeO}_2$  sobre la espuma cerámica mediante la metodología de impregnación a humedad incipiente. En primer lugar se

disuelve la sal del precursor de Ce ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) en la cantidad de disolvente adecuada (igual al volumen de poro de la espuma cerámica) y a continuación, la espuma de alfa alúmina se impregna gota a gota con la disolución de la sal precursora de Ce a temperatura ambiente. Después se seca a temperatura ambiente durante 48 h y se  
5 calcina en aire a 600 °C durante 1 h. A continuación, sobre la espuma con  $\text{CeO}_2$  se deposita Rh o Ru mediante la metodología de impregnación a humedad incipiente. En el caso del Rh se disuelve la sal del precursor de Rh ( $\text{Rh}(\text{NO}_3)_2$ ) en la cantidad de disolvente adecuado, preferentemente agua e igual al volumen de poro del soporte sobre la espuma cerámica, y a continuación, la espuma con  $\text{CeO}_2$  se impregna gota a  
10 gota con la disolución de la sal precursora de Rh a temperatura ambiente. Después se seca a temperatura ambiente durante 48 h y se calcina en aire a 550 °C durante 1 h. A continuación, el catalizador se reduce térmicamente bajo una corriente de  $\text{H}_2/\text{He}$  a temperaturas entre 300 y 800 °C durante 2 h.

15 En el caso del Ru se disuelve la sal del precursor de Ru ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ) en la cantidad de disolvente adecuado, preferentemente agua e igual al volumen de poro del soporte y, a continuación, la espuma con  $\text{CeO}_2$  se impregna gota a gota con la disolución acuosa de la sal precursora de Ru a temperatura ambiente. Después se seca a temperatura ambiente durante 48 h y a 80°C durante 24 h.

20

**EJEMPLO 3: Ilustración del comportamiento del reactor plasmocatalítico que incluye la activación de compuestos orgánicos y agentes oxidantes mediante plasma no térmico en combinación con catalizadores representativos de la presente invención.**

25

Se realizaron ensayos de producción de hidrógeno en el reactor plasmocatalítico a partir de gasoil. El gasoil es una mezcla de diferentes tipos de compuestos orgánicos representativos de alcanos, cicloalcanos, aromáticos, esteroides y con pequeña concentración en compuestos de azufre y nitrógeno. Los ensayos se realizaron para un  
30 caudal de gasoil de 0,23 g/s inyectados con boquilla inyectora (5) y con aire como agente oxidante con un caudal total de 65 NL/min (relación  $\text{O}(\text{aire})/\text{C}(\text{gasoil})=1,22$  mol/mol). El aire se introduce por las entradas de aire de vorticalidad (3) y axial (4) en relación volumétrica caudal vorticalidad/axial=3,3. Los electrodos (1) y (2) se disponen de forma enfrentada separados por una distancia de 3 mm. El electrodo (2) tiene una geometría  
35 en forma cilíndrica para formar la cámara de generación del plasma. Los electrodos

están conectados a la fuente de alimentación (7) que mantiene el plasma con tensiones entre 350 y 600 V, corrientes entre 0,65 y 0,80 A y frecuencia entre 150 y 170 kHz. Se utiliza un catalizador (6) representativo de la presente invención en forma cilíndrica que ocupa un volumen de 345 cm<sup>3</sup> y se dispone perpendicularmente a la salida del gas que abandona la cámara de generación del plasma. El catalizador se corresponde con una formulación 0,8% (peso) de Rh, 7% (peso) de CeO<sub>2</sub> sobre espuma de alfa alúmina (30 ppi y 0,75 mm de diámetro de poro).

La reacción principal que tiene lugar en el reactor plasmocatalítico es la oxidación parcial de los compuestos orgánicos contenidos en el gasoil produciendo su fragmentación en H<sub>2</sub> y CO ( $C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow nCO + m/2 H_2$ ). No obstante también pueden tener lugar otras reacciones laterales como la oxidación total ( $C_nH_m + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ ), deshidrogenación ( $C_nH_m \rightarrow C_xH_y + H_2$ ), craqueo térmico ( $C_nH_m \rightarrow C_xH_y + CH_4 + C_2H_4 + \dots$ )..... Para cada uno de los ensayos se determinó:

- Conversión de gasoil (%):  

$$\frac{\sum \text{mol C productos}}{\text{mol C gasoil (alimentado)}}$$
- CO extraído (%):  

$$\frac{\text{mol CO}}{\text{mol C gasoil (alimentado)}}$$
- H<sub>2</sub> extraído (%):  

$$\frac{\text{mol H}_2}{\text{mol H}_2 \text{ en gasoil (alimentado)}}$$
- Hidrógeno en hidrocarburos ligeros (%):  

$$\frac{\text{mol H}_2 \text{ en hidrocarburos (C1-C5)}}{\text{mol H}_2 \text{ en gasoil (alimentado)}}$$
- Hidrógeno en agua (%):  

$$\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2 \text{ en gasoil (alimentado)}}$$

La tabla 1 presenta los resultados comparativos del proceso de producción de hidrógeno usando el reactor plasmocatalítico con un catalizador representativo de la presente invención frente al reactor plasmocatalítico sin carga de catalizador.

Tabla 1. Resultados de los ensayos comparativos de producción de hidrógeno en reactor plasmocatalítico con y sin catalizador

	Conversión gasoil (%)	CO extraído (%)	H <sub>2</sub> extraído (%)	Hidrogeno en hidrocarburos ligeros (%)	Hidrogeno en agua (%)

Sin catalizador	77,4	35,0	21,0	28,2	41,0
Con catalizador	100	64,0	53,0	15,0	32,0

5

Los ensayos pusieron de manifiesto el mejor rendimiento en la producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial con aire de los compuestos orgánicos del gasoil cuando el plasma no térmico se combina con un catalizador representativo de la presente invención (se aumenta un 33% la conversión de gasoil y se duplica la producción de H<sub>2</sub> (y CO)).

10

**EJEMPLO 4: Ilustración de la importancia la geometría del electrodo (2) en el comportamiento del reactor plasmó-catalítico de la presente invención.**

15

En la figura 2 se muestran tres ejemplos de geometrías estudiadas para el electrodo (2): (A) cilíndrica (geometría convencional representativa del estado del arte), (B) troncocónica divergente y (C) troncocónica convergente combinada con cilindro. El electrodo en forma de cilindro se puede considerar el representativo del estado del arte en reactores de plasma no térmico. Se realizaron ensayos de producción de hidrógeno en el reactor plasmó-catalítico a partir de gasoil. Los ensayos se realizaron para un caudal de gasoil de 0,23 g/s inyectados con boquilla inyectora y con aire como agente oxidante con caudal de 65 NL/min. El aire se introduce por las entradas de aire de vorticidad (3) y axial (4) en relación volumétrica caudal de vorticidad/axial=3,3. Los electrodos (1) y (2) se disponen de forma enfrentada separados por una distancia de 3 mm y se conectaron a la fuente de alimentación que mantiene el plasma con tensiones entre 300 y 600 V, corrientes entre 0,70 y 0,90 A y frecuencia entre 157 y 170 kHz. Se utiliza un catalizador (6) representativo de la presente invención en forma cilíndrica ocupa un volumen de 345 cm<sup>3</sup> y se dispone perpendicularmente a la salida del gas que abandona la cámara de generación del plasma. El catalizador se corresponde con un catalizador 0,8% (peso) de Rh, 7%( peso) de CeO<sub>2</sub> sobre espuma de alfa alúmina (30 ppi y 0,75 mm de diámetro de poro).

20

25

30

35

La tabla 2 presenta los resultados comparativos del proceso de producción de hidrógeno usando el reactor plasmó-catalítico con un catalizador representativo de la presente invención con diferentes geometrías de electrodos A, B y C representados en la figura

2.

5           Tabla 2. Resultados de los ensayos comparativos de producción de hidrógeno en reactor plasmocatalítico con diferentes geometría de electrodo

	Conversión gasoil (%)	CO extraído (%)	H <sub>2</sub> extraído (%)	Hidrogeno en hidrocarburos ligeros (%)	Hidrogeno en agua (%)
10           Electrodo A	100	64	53	15	32
Electrodo B	100	64	66	30	4
Electrodo C	100	90	89	8	3

15           Los ensayos pusieron de manifiesto la importancia de la geometría del electrodo para la generación de la cámara de descarga y la distribución del plasma alrededor de los electrodos y la uniformidad del contacto del plasma con los compuestos orgánicos y oxidantes y optimizando el tiempo de residencia en el plasma. Los ensayos comparativos de actividad demuestran el mejor rendimiento en la producción de hidrógeno de los electrodos B y C, especialmente el C (de geometría troncocónica convergente en combinación con cilindro) representativos de la presente invención respecto a la geometría cilíndrica descrita en el estado del arte como muy efectiva en los reactores de plasma no térmicos.

25           **EJEMPLO 5: Ilustración del comportamiento del reactor plasmocatalítico en combinación con catalizadores representativos de la presente invención.**

30           El catalizador A se corresponde con un catalizador 0,8% (peso) de Rh, 7% (peso) de CeO<sub>2</sub> sobre espuma de alfa alúmina (30 ppi y 0,75 mm de diámetro de poro) y el catalizador B se corresponde con un catalizador 0,8% (peso) de Ru y 7% (peso) de CeO<sub>2</sub> sobre espuma de alfa alúmina (30 ppi y 0,75 mm de diámetro de poro) preparados según el procedimiento descrito en el ejemplo 2. Este ejemplo además ilustra el comportamiento comparativo frente a un catalizador representativo del estado del arte (US2003/0221949A1) descritos como activo para la oxidación parcial de hidrocarburos: 1% (peso) de Rh sobre espuma de alfa alúmina (30 ppi y 0,75 mm de diámetro de poro) (catalizador C).

35           Se realizaron ensayos de producción de hidrógeno en el reactor plasmocatalítico a partir de gasoil. Los ensayos se realizaron para un caudal de gasoil de 0,23 g/s

inyectados con boquilla inyectora y con aire como agente oxidante con caudal de 65 NL/min. El aire se introduce por las entradas de aire de vorticidad (3) y axial (4) en relación volumétrica de caudales de vorticidad/axial=3,33. Los electrodos (1) y (2) se disponen de forma enfrentada separados por una distancia de 3 mm. El electrodo (2) tiene una geometría en forma troncocónica convergente combinada con cilindro para formar la cámara de generación del plasma. Los electrodos están conectados a la fuente de alimentación que mantiene el plasma con tensiones entre 400 y 500 V, corrientes entre 0,75 y 0,85 A y frecuencia entre 157 y 170 kHz. El catalizador (6) en forma cilíndrica ocupa un volumen de 345 cm<sup>3</sup> y se dispone perpendicularmente a la salida del gas que abandona la cámara de generación del plasma.

La tabla 3 presenta los resultados comparativos del proceso de producción de hidrógeno usando el reactor plasmocatalítico con catalizadores representativos de la presente invención frente a un catalizador seleccionado del estado del arte y reivindicado como muy activo para la oxidación termocatalítica de hidrocarburos.

Tabla 3. Resultados de los ensayos comparativos de reducción de producción de hidrógeno en reactor plasmocatalítico con diferentes catalizadores (representativos de la invención y del estado del arte en oxidación parcial termoquímica)

	Conversión gasoil (%)	CO extraído (%)	H <sub>2</sub> extraído (%)	Hidrogeno en hidrocarburos ligeros (%)	Hidrogeno en agua (%)
Catalizador A	100	91	89	8	3
Catalizador B	100	88	89	4	7
Catalizador C	100	80	80	7	13

Los ensayos comparativos de actividad pusieron de manifiesto el mejor rendimiento en la producción de hidrógeno (casi el 90 %) de los catalizadores representativos de la presente invención (A y B) respecto a la formulación del catalizador (C) representativa de las más activas en la producción de hidrógeno mediante oxidación parcial termoquímica de hidrocarburos.

**EJEMPLO 6: Ilustración del comportamiento del reactor plasmocatalítico con un catalizador representativo de la presente invención en la producción de hidrógeno a partir de un compuesto orgánico diferente a los incluidos en el gasoil para demostrar la versatilidad del reactor para la producción de hidrógeno.**

5 Se realizaron ensayos de producción de hidrógeno en el reactor plasmocatalítico a partir de la oxidación parcial con aire de etanol obtenido por degradación anaerobia de biomasa. Los ensayos se realizaron para un caudal de etanol de 0.3 g/s inyectados con boquilla inyectora y con aire como agente oxidante con caudal de 52 NL/min (relación O/C=1.75 mol/mol). El aire se introduce por las entradas de aire de vorticidad (3) y axial 10 (4) en relación volumétrica de caudal de vorticidad/axial=5.5. Los electrodos (1) y (2) se disponen de forma enfrentada separados por una distancia de 3 mm. El electrodo (2) tiene una geometría en forma troncocónica convergente combinada con cilindro para formar la cámara de generación del plasma. Los electrodos están conectados a la fuente de alimentación que mantiene el plasma con tensiones entre 400 y 550 V, corrientes 15 entre 0.75 y 0.90 A y frecuencia entre 150 y 170 kHz. Se utiliza un catalizador (6) representativo de la presente invención en forma cilíndrica que ocupa un volumen de 345 cm<sup>3</sup> y se dispone perpendicularmente a la salida del gas que abandona la cámara de generación del plasma. El catalizador se corresponde con una formulación 0.8% (peso) de Rh, 7% (peso) de CeO<sub>2</sub> sobre espuma de alfa alúmina (30 ppi y 0.75 mm de diámetro de poro) 20 (peso) de Rh, 7% (peso) de CeO<sub>2</sub> sobre espuma de alfa alúmina (30 ppi y 0.75 mm de diámetro de poro).

La reacción principal que tiene lugar en el reactor plasmocatalítico es la oxidación parcial del etanol produciendo su fragmentación en H<sub>2</sub> y CO (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 1/2 O<sub>2</sub> → 2CO + 3 H<sub>2</sub>). No obstante también pueden tener lugar otras reacciones laterales como la 25 oxidación total (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3 O<sub>2</sub> → 2CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O), deshidrogenación (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O + H<sub>2</sub>), deshidratación (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O), craqueo térmico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> + CH<sub>4</sub> ....)..... Para el ensayo se determinó:

- Conversión de etanol (%):  
30 
$$\frac{\sum \text{mol C productos}}{\text{mol C etanol (alimentado)}}$$
- CO extraído (%):  
$$\frac{\text{mol CO}}{\text{mol C etanol (alimentado)}}$$
- H<sub>2</sub> extraído (%):  
$$\frac{\text{mol H}_2}{\text{mol H}_2 \text{ en etanol (alimentado)}}$$
- 35 - Hidrógeno en hidrocarburos ligeros y oxigenados (%):  
$$\frac{\text{mol H}_2 \text{ en hidrocarburos y oxigenados (C1-C5)}}{\text{mol H}_2 \text{ en etanol (alimentado)}}$$
- Hidrógeno en agua (%)

mol H<sub>2</sub>O / mol H<sub>2</sub> en etanol(alimentado)

La tabla 4 presenta los resultados del proceso de producción de hidrógeno a partir de etanol usando el reactor plasmocatalítico con un catalizador representativo de la invención.

Tabla 4. Resultados del ensayo de producción de hidrógeno a partir de etanol en reactor plasmocatalítico de la invención

10

	Conversión etanol (%)	CO extraído (%)	H <sub>2</sub> extraído (%)	Hidrogeno en hidrocarburos ligeros y oxigenados(%)	Hidrogeno en agua (%)
Catalizador A	100	75,0	76,0	3,5	19,5

15

20

Conforme a los resultados presentados en la tabla 4 resulta evidente que el reactor plasmocatalítico con un catalizador de la invención presenta un rendimiento muy elevado en la producción de hidrógeno (76%) a partir de un alcohol (etanol) lo que demuestra la versatilidad de la presente invención para la producción de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos de diferente naturaleza.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un gas que comprende hidrógeno caracterizado porque se lleva a cabo en un reactor plasmó-catalítico que comprende:
- 5
- un primer electrodo o electrodo superior con geometría en forma de cilindro hueco o toro,
  - un segundo electrodo o electrodo inferior con geometría troncocónica convergente combinada con cilindro, que define la cámara para las descargas de los arcos deslizantes que conforman el plasma,
- 10
- donde el primer y el segundo electrodo son independientemente seleccionados de entre acero, cobre, aluminio y wolframio, y donde dichos electrodos están alineados, enfrentados, estando el primer electrodo por encima de segundo electrodo y separados entre 1 y 10 mm,
- una fuente de alimentación eléctrica que suministra el voltaje e intensidad necesarios para la generación y mantenimiento de arcos deslizantes que conforman el plasma, estando dicha fuente conectada a los electrodos,
- 15
- dos entradas de gas oxidante configuradas para introducir dicho gas entre los electrodos, una de las entradas está configurada para introducir el gas de forma tangencial al electrodo inferior para generar un vórtice o torbellino de gas oxidante en el volumen del plasma, siendo éste la suma del volumen de la cámara de descarga más el volumen entre electrodos; la otra entrada de gas está configurada para introducir el gas de forma perpendicular al electrodo inferior y centrada en el eje del vórtice,
- 20
- una entrada de compuestos orgánicos, configurada para inyectar dichos compuestos en el volumen del plasma de forma perpendicular al electrodo inferior y centrada respecto al eje del vórtice,
- 25
- un lecho catalítico dispuesto a una distancia inferior a 20 cm de la salida de la cámara de descarga del electrodo inferior, donde el catalizador del lecho catalítico comprende:
- 30
- partículas de un metal activo seleccionado entre Rh, Ru, Pt, Pd o Ni,
  - un soporte que consiste en  $CeO_2$  o  $CeO_2$  modificado, de fórmula general  $Ce_{1-x}M_xO_2$  donde M se selecciona entre Zr, Al y Y y x es un valor comprendido entre 1 y 0,3,
- 35
- y donde el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- generación de un plasma no térmico por arcos deslizantes entre los dos electrodos, mediante la aplicación de una primera descarga con una tensión entre los electrodos comprendida entre 20 y 50 kV,
- 5 - mantenimiento del plasma no térmico de arcos deslizantes generado en la etapa anterior en el volumen de descarga del plasma en el segundo electrodo mediante la aplicación de una tensión comprendida entre 100 y 1000 V, una intensidad de corriente entre 0,1 y 1 A y a una frecuencia de alimentación eléctrica entre 100 y 200 kHz,
- 10 - alimentación de un caudal del gas oxidante que se selecciona entre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O y/o aire, en dos puntos en el espacio entre electrodos, entrando una parte del gas de forma tangencial al electrodo inferior y generando el vórtice o torbellino en el volumen del plasma y la otra parte del gas de forma perpendicular al electrodo inferior y centrada respecto al eje del vórtice,
- 15 - inyección de compuestos orgánicos en el volumen del plasma en la dirección del eje de giro del vórtice y centrado respecto a dicho eje,
- salida del gas oxidante y de los compuestos orgánicos parcialmente transformados en el volumen del plasma y contacto de los mismos con el lecho catalítico dispuesto para la formación selectiva del gas que comprende hidrógeno.

20

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, donde el electrodo superior tiene una geometría de toro.

25

3. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde relación de caudales de gas oxidante entre las entradas tangencial y axial está comprendida entre 0,1 y 10.

30

4. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la velocidad de rotación del gas oxidante tangencial está comprendida entre 10 y 100 m/s y la velocidad del gas oxidante axial está comprendida entre 1 y 10 m/s.

35

5. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el contacto del compuesto orgánico con el gas oxidante se produce en proporción atómica O/C comprendida entre 1,0 y 1,8.

6. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la

velocidad espacial de paso, que es la relación entre el caudal del gas oxidante y el compuesto orgánico parcialmente transformados en el volumen de descarga del plasma y el volumen de catalizador, es de 2000 y 20000 min<sup>-1</sup>.

5 7. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el lecho catalítico está situado a una distancia de la salida del volumen de descarga del plasma comprendido entre 2 y 10 cm.

10 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual las partículas de metal activo se seleccionan entre Rh, Ru o Ni.

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual la cantidad de partículas de metal activo está entre el 0,001% y el 15% en peso respecto al soporte.

15 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el catalizador se deposita en estructuras de poro abierto realizadas en materiales metálicos o cerámicos con densidades de poro comprendidas entre 10 y 90 ppi y con porosidad interconectada en el intervalo comprendido entre el 70 y el 90% (%vol.) del sólido.

20 11. Procedimiento, según la reivindicación 10 donde las estructuras son espumas cerámicas de alfa-alúmina con porosidad comprendida entre 20 y 50 ppi.

25 12. Procedimiento, según las reivindicaciones 10 u 11 donde el contenido del catalizador sobre la estructura de poro abierta está comprendido entre el 1 y el 70% en peso respecto a la estructura de poro abierto.

30 13. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el compuesto orgánico se selecciona entre gasoil, gasolina, etanol, metanol, metano, bioaceites, biogas, líquidos orgánicos procedentes del tratamiento térmico de residuos plásticos, de residuos agrícolas o de residuos de palas de areogeneradores.

35 14. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37, donde el gas que comprende hidrógeno es hidrógeno.

15. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el gas que comprende hidrógeno es gas de síntesis.

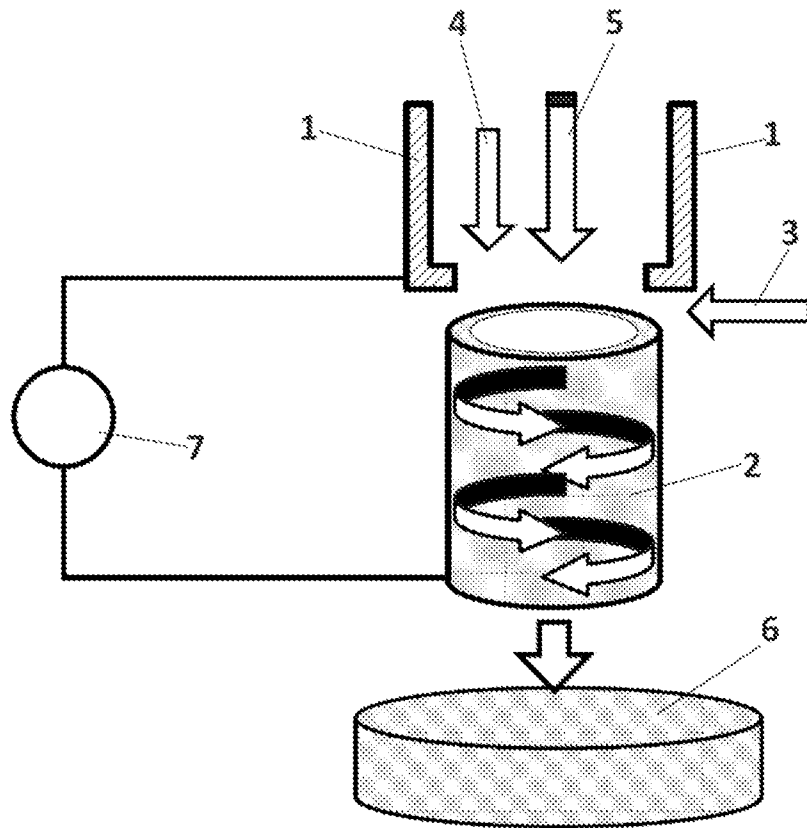
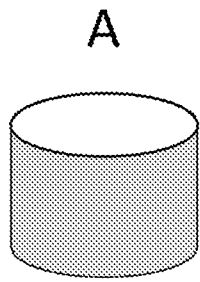
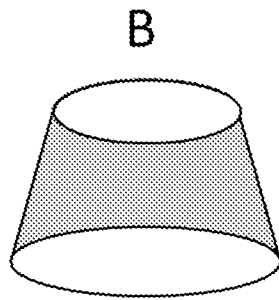


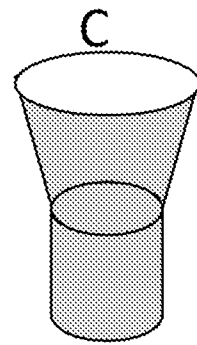
FIG. 1



Cilíndrica



Tronco-cónica (divergente)



Tronco-cónica (convergente)  
+ cilindro

FIG. 2