

DESCRIPCIÓN

Método y dispositivo para descomponer dióxido de carbono

5 Sector de la técnica

La invención se encuadra en el sector de los procesos químicos en general para hacer reaccionar medios gaseosos, así como aparatos especialmente adaptados para ello, así como en el sector de los procesos físicos. Más concretamente, la invención tiene por objeto
10 un método y equipo para descomponer dióxido de carbono (CO₂) en sus elementos.

Estado de la técnica

Actualmente existe una situación de emergencia en el mundo, científicamente constatada ya
15 en numerosas publicaciones, con evidencia de un cambio climático en el que el factor humano es determinante y está asociado a las emisiones de gases efecto invernadero procedentes de la combustión de fósiles. Una de las posibles soluciones de cara a la mitigación de este fenómeno destructivo es la reducción de emisiones de dióxido de carbono (CO₂) que emana de muchos procesos industriales, y que genera unos costes
20 medioambientales y económicos muy elevados, tanto para la sociedad en general, como para las industrias involucradas, cuya actividad es vital para mantener el presente y futuro económico de nuestro entorno.

A este respecto, existen un número de industrias importantes, como por ejemplo la de la
25 cerámica o la del cemento, cuyo control de emisiones de CO₂ es vital para mantener su posición de liderazgo.

Por otra parte, existen medios de transporte de pasajeros y mercancías cuya contribución a las emisiones de gas invernadero suponen un porcentaje significativo del total. Entre estos
30 destacan los vehículos de transporte aéreo y marítimo, que sobrepasan otros medios de transporte terrestre de mercancías, todos basados en tecnologías que hacen uso de combustibles fósiles.

Entre las tecnologías en desarrollo para la reducción de emisiones de dióxido de carbono
35 (CO₂) destacan aquellas basadas en el uso de plasmas para romper enlaces químicos (Y. Yin et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, 23, 7974–7987). En principio, la selección del

tipo de plasma es determinante para evitar reacciones de recombinación que disminuyan sustancialmente la eficiencia del proceso de ruptura hacia productos deseables. Estos pueden incluir C y O₂, o bien productos orgánicos (alcoholes y otros combustibles sintéticos) y O₂, por ejemplo. Apparently, según estos autores, la máxima eficiencia de ruptura se
5 obtiene combinando un plasma de emisión adecuada con altas temperaturas, en la proximidad de los 3400 K.

Uno de los problemas más relevantes a la hora de aplicar esta nueva tecnología en la industria es el del escalado, ya que, los resultados obtenidos en laboratorios de
10 investigación sugieren la existencia de límites de escalado que sólo se podrán sobrepasar con nuevos diseños y geometrías innovadoras, acompañados de tecnologías complementarias para evitar costes elevados que impidan su implementación a gran escala.

La combinación de plasmas basados en barreras dieléctricas de descarga con catalizadores ya se ha comprobado, dando lugar a un ligero aumento de eficiencia de ruptura de la
15 molécula del CO₂ [R. H. Rad et al., Chemical Engineering Journal 456 (2023) 141072; X. Gao et al., Catalysts 2022, 12, 66]. No obstante, aunque esta combinación supone ciertas mejoras, no es aún suficiente para alcanzar los objetivos de ruptura que se puedan escalar a un sistema industrial atractivo desde el punto de vista de la eficiencia del proceso.

20 Por otra parte, el láser es una herramienta que, según sus características de emisión, puede generar plasmas y temperaturas locales que se sitúen en la zona de máxima eficiencia, ya que permite seleccionar el tipo de plasma y la temperatura local en la interfase con un sustrato adecuado, al mismo tiempo que ofrece un control espacial y temporal inigualable
25 por cualquier otra tecnología. Asimismo, la tecnología láser se ha utilizado para promover fenómenos en líquidos, incluyendo la transformación de moléculas de CO₂ a CO [Yan et al., Joule 6, 2735-2744 (2022)].

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar tecnologías alternativas que puedan facilitar el
30 escalado de estas tecnologías en estado poco más que experimental, con un coste asumible. A su vez, estas tecnologías abrirían paso a una más que probable integración de los sistemas en grandes instalaciones, como por ejemplo chimeneas industriales y de grandes buques.

35 **Explicación de la invención**

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos, mencionados en el apartado anterior, la invención propone un método para descomponer dióxido de carbono, que tiene las características de la reivindicación 1.

5 Se ha podido comprobar que el láser es también muy atractivo para promover mayor eficiencia en los fenómenos de catálisis heterogénea, activando la superficie de catalizadores con la longitud de onda óptima para dicho fin. Por esta razón, se ha desarrollado y probado un nuevo método para descomponer CO_2 usando como catalizador cerámicas refractarias con propiedades electro y fotocatalíticas, para desarrollar dispositivos
10 integrados de plasma tipo descarga con barrera dieléctrica (DBD), con geometrías adaptadas a barridos láser en línea que faciliten una máxima interacción con el flujo de gas a transformar. En resumen, la presente invención parte de la premisa del uso combinado de irradiación con láser, sobre catalizadores de elevado punto de fusión, en un reactor de plasma, para descomponer el CO_2 en C y O_2 ; la integración del láser en el reactor de plasma
15 permite no tener que trabajar a temperatura elevadísimas, ya que la radiación láser incrementa la temperatura únicamente en la zona en la que se aplica, sobre los catalizadores, de forma que el plasma de emisión alcanza una temperatura próxima a los 3400 K, capaz de lograr la descomposición del CO_2 , únicamente en esa zona y no en toda la cámara del reactor de plasma.

20 El método de la invención también permite la reducción del dióxido de carbono CO_2 en $\text{CO} + 1/2\text{O}_2$, mediante el uso combinado de irradiación con láser y plasma sobre sustratos cerámicos de elevado punto de fusión.

25 La invención prevé también el desarrollo de un dispositivo que permite descomponer las moléculas de CO_2 en sus elementos, Oxígeno elemental (O_2) y Carbono (C) en diversas formas nanoestructuradas. Estas últimas se proponen, a su vez, como materiales de alto valor añadido para aplicaciones funcionales en superficies de materiales de numerosos usos industriales.

30 En este método, la irradiación láser se produce con fuentes de IR, Visible o UV y utilizando láseres emitiendo en modo pulsante, con anchuras de pulsos de nanosegundos (ns), picosegundos (ps) o femtosegundos (fs), o en modo continuo (cw).

35 Por su parte, el plasma se produce mediante descarga eléctrica, microondas, y otros mecanismos convencionales, y en diversas geometrías basadas en tecnología DBD

- (Dielectric Barrier Discharge) y utilizando fuentes de alimentación del plasma con tensión de entrada continua (DC) o alterna (AC). La tensión de salida puede estar comprendida entre 100 V a 10 kV, la frecuencia de salida 1 kHz a 100 kHz, y potencia de salida de 0,5 W a 10 kW, con uno o múltiples materiales dieléctricos situados entre los electrodos, presión del gas de 100 Pa a 10 atmósferas. El tipo de plasma generado puede ser térmico (equilibrio termodinámico) o no térmico (no equilibrio termodinámico). Así mismo, se contempla el uso de gases nobles, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, hidrocarburos, vapor de agua y combinaciones entre ellos para generar el plasma.
- 5 Los catalizadores pueden ser soportados sobre sustratos cerámicos de elevado punto de fusión. Cuando se fabrican con sustratos cerámicos se han seleccionado aquellos que contienen óxidos de Zirconio, Aluminio, Titanio, Bario, Cerio y otras tierras raras, así como óxidos de alcalinotérreos, de metales de transición y metales del grupo 13.
- 15 Cuando los catalizadores son de óxidos metálicos preferentemente están basados en Ceria (dióxido de cerio, CeO_2) dopada con uno o varios óxidos de metales de transición (Escandio, Titanio, Vanadio, Cromo, Manganeso, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre y Zinc; Yttrio, Circonio, Niobio, Molibdeno, Tecnecio, Rutenio, Rodio, Paladio, Plata y Cadmio; Hafnio, Tantalio, Wolframio, Renio, Osmio, Iridio, Platino, Oro y Mercurio) y/u óxidos del grupo 13 (Boro, Aluminio, Galio, Indio, Talio). En su caso con co-catalizadores o promotores de óxidos de metales alcalinos y/o alcalinos térreos (Litio, Sodio, Potasio, Rubidio, Cerio, Berilio, Magnesio, Calcio, Estroncio, Bario).
- 20
- 30

- En una realización alternativa, los catalizadores son de una combinación de dos o más óxidos de metales de transición (Escandio, Titanio, Vanadio, Cromo, Manganeso, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre y Zinc; Yttrio, Circonio, Niobio, Molibdeno, Tecnecio, Rutenio, Rodio, Paladio, Plata y Cadmio; Hafnio, Tantalio, Wolframio, Renio, Osmio, Iridio, Platino, Oro y Mercurio) y óxidos del grupo 13 (Boro, Aluminio, Galio, Indio, Talio). En su caso con promotores de óxidos de metales alcalinos y/o alcalinos térreos (Litio, Sodio, Potasio, Rubidio, Cesio, Berilio, Magnesio, Calcio, Estroncio, Bario).
- 25
- 30

- En cuanto al láser indicar que puede iluminar la superficie del sustrato cerámico en geometría plana o compleja, mediante el uso de óptica convencional o un sistema de movimiento de haz convencional (escáner galvanométrico o poligonal).
- 35

En otra realización, el láser ilumina exclusivamente un sustrato con catalizadores, siendo éste de naturaleza cerámica y complementado por una unidad de plasma no acoplada al catalizador irradiado con láser.

5 Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de facilitar la comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva un juego de dibujos en los que, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La Fig. 1 representa esquemáticamente una cámara (2) utilizada para demostrar la ruptura de CO_2 mediante la combinación de láser, plasma DBD y un óxido metálico como catalizador.

15

Realización de la invención

El dispositivo para descomponer dióxido de carbono (CO_2) en sus elementos, C y O_2 , comprende: un reactor de plasma (1), un dispositivo láser (5) y unos sustratos cerámicos en los que aplicar el plasma y la radiación láser (4) todo ello integrado en una cámara (2).

20

El reactor de plasma (1) es del tipo descarga con barrera dieléctrica (DBD), que se aplica sobre un catalizador de elevado punto de fusión. La cámara está provista de unas ventanas (8) aptas para la transmisión a través de ellas de la radiación láser (4), así como de entradas (6) y salidas (7) de gases. Si es necesario también se puede conectar una bomba de vacío que actúa en dicha cámara (2).

25

En dicho reactor (1), el plasma se produce mediante descarga eléctrica, microondas, u otros mecanismos en diversas geometrías, todos ellos basados en tecnología de descarga de barrera dieléctrica (DBD) y utilizando fuentes de alimentación del plasma con tensión de entrada continua (DC) o alterna (AC).

30

El citado reactor de plasma (1) puede tener una tensión de salida de entre 100 V y 10 kV; una frecuencia de salida entre 1 kHz y 100 kHz; y, una potencia de salida de entre 0,5 W y 10 kW. Así mismo, puede emplear uno o múltiples materiales dieléctricos situados entre los electrodos.

35

El dispositivo láser (5), integrado con el reactor de plasma (1), emplea fuentes de IR, visible o UV, y emite en modo pulsante con anchuras de pulsos de nanosegundos (ns), picosegundos (ps) o femtosegundos (fs). También puede emitir en modo continuo (cw).

5

La radiación láser (4) ilumina la superficie del sustrato catalítico en geometría plana o compleja, mediante el uso de óptica convencional o mediante un sistema de movimiento de haz mediante un escáner galvanométrico o poligonal (9).

- 10 La radiación láser (4) ilumina exclusivamente la superficie del sustrato catalítico, complementado por una unidad de plasma no acoplada al catalizador irradiado con láser.

Los catalizadores en la superficie del sustrato catalítico pueden ser de naturaleza cerámica. Los catalizadores basados en sustratos cerámicos de elevado punto de fusión
15 preferentemente contienen óxidos de Zirconio, Aluminio, Titanio, Bario, Cerio y otras tierras raras, así como alcalinotérreos y metales de transición. Los catalizadores con óxidos metálicos se basan en Ceria (dióxido de cerio, CeO_2) dopada con uno o varios óxidos de metales de transición y/o de otros metales. En una realización alternativa, los catalizadores están conformados por una combinación de dos o más óxidos de metales de transición y
20 óxidos del grupo 13. En su caso, con promotores de óxidos de metales alcalinos y/o alcalinos térreos. Los detalles de los sustratos, catalizadores y co-catalizadores se han descrito en la sección anterior.

La cámara (2) integra una parte del reactor de plasma (1), de forma que las ventanas (8) del
25 mismo están orientadas hacia una ventana (3) existente en dicha cámara (2), en la que se aplica la radiación láser (4) del dispositivo láser (5).

A continuación se describe una experiencia destinada a elaborar una comparación de ruptura selectiva de moléculas de CO_2 mediante plasma DBD, plasma DBD combinado con
30 catalizador, láser, láser combinado con catalizador, así como la combinación total de un plasma DBD con catalizador y láser. En todos los casos, las pruebas descritas corresponden con una situación estática en la que se comienza con una concentración de CO_2 explícita y se mide el cambio de composición en función del tratamiento (en tiempo y área/volumen afectado).

35

Los experimentos se han realizado en una cámara de vacío, previamente evacuada en diversos ciclos de vacío/presión de Argón, con objeto de disminuir la presión de oxígeno al mínimo. Dentro de la cámara (volumen 10888 cm³) se instalaron dos ventiladores, uno horizontal en la base de la misma (flujo forzado vertical), y otro a la salida de una ventana acoplada al medidor de gases empleado. En la misma base de la cámara, también en su interior, se situó un equipo de plasma DBD de baja potencia. El láser se fijó en la parte superior de la cámara, en el exterior de la misma, y directamente alineado con una ventana de tamaño similar a la de la lente de salida del láser. Una vez realizados varios ciclos de vacío en la cámara, ésta se llenó con mezclas predeterminadas de Ar + CO₂, hasta alcanzar valores de composición constante. En una etapa posterior, se realizaron tratamientos de plasma, plasma + catalizador, láser, láser + catalizador y plasma + catalizador + láser, de manera independiente, con objeto de averiguar las distintas eficiencias de transformación en cada caso y en función de los períodos de tratamiento. La tabla 1 resume los resultados obtenidos.

15

Tabla I. Resultados comparativos obtenidos para la reducción de CO₂ en % de volumen por minuto y para varios de los tratamientos realizados.

CO ₂ vol%	P	PC	PL _{ns}	PL _{ns} C	L _{fs} C	PL _{fs} C
% Vol Reducción/min de CO ₂ (vol)	0,33	0,95	1,53	1,64	15,6	15,99

20 Donde:

P = plasma;

PC = plasma + catalizador;

PL_{ns} = plasma + laser (ns);

PL_{ns}C = plasma + ns laser + catalizador;

25 L_{fs}C (fs) = fs laser + catalizador;

L_{fs}C (fs) = plasma + fs laser + catalizador.

Tal y como se observa en los datos resumidos en la tabla anterior, los procesos más eficientes para la ruptura del CO₂ se consiguen combinando catalizador y láser pulsado combinado con plasma DBDs. El empleo del reactor de plasma DBD de manera simultánea evita que, una vez se produzca la transformación del CO₂ en sus elementos C y O₂, no se revierta la reacción entre ambos elementos.

30

Se hace constar a los efectos oportunos que los materiales, forma, tamaño y disposición de los elementos descritos podrán ser modificados, siempre y cuando ello no suponga una alteración de las características esenciales de la invención que se reivindican a continuación:

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Método para transformar dióxido de carbono (CO_2) en sus elementos, C y O_2 , mediante el uso combinado de irradiación con láser y plasma de descarga con barrera dieléctrica (DBD), sobre catalizadores de sustratos cerámicos de elevado punto de fusión, aplicados en una cámara (2).
- 2.- Método, según la reivindicación 1, en el que la irradiación láser se produce con fuentes de IR, Visible o UV y utilizando láseres emitiendo en régimen de pulsos de nanosegundos (ns), picosegundos (ps) o femtosegundos (fs), o en modo continuo (cw).
- 3.- Método, según la reivindicación 1, en el que el plasma se produce mediante descarga eléctrica, microondas, u otros mecanismos, en diversas geometrías basadas en tecnología de descarga con barrera dieléctrica (DBD).
- 4.- Método, según la reivindicación 3, en el que el plasma se utiliza con tensión de salida de entre 100 V y 10 kV, frecuencia de salida entre 1 kHz y 100 kHz, potencia de salida de entre 0,5 W y 10 kW, empleando uno o múltiples materiales dieléctricos situados entre los electrodos.
- 5.- Método, según la reivindicación 3, en el que el tipo de plasma generado es térmico (equilibrio termodinámico) o no térmico (no equilibrio termodinámico).
- 6.- Método, según la reivindicación 1, en el que como catalizador se emplean sustratos cerámicos que contienen óxidos de Zirconio, Aluminio, Titanio, Bario, Cerio y otras tierras raras, así como óxidos de alcalinotérreos, de metales de transición y metales del grupo 13.
- 7.- Método, según la reivindicación 6, en el que los catalizadores son óxidos metálicos basados en Ceria (dióxido de cerio CeO_2), dopada con uno o varios óxidos de metales de transición (Escandio, Titanio, Vanadio, Cromo, Manganeso, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre y Zinc; Ytrio, Circonio, Niobio, Molibdeno, Tecnecio, Rutenio, Rodio, Paladio, Plata y Cadmio; Hafnio, Tantalio, Wolframio, Renio, Osmio, Iridio, Platino, Oro y Mercurio) y/u óxidos del grupo 13 (Boro, Aluminio, Galio, Indio, Talio).
- 8.- Método, según la reivindicación 1, en el que los catalizadores están conformados por una combinación de dos o más óxidos de metales de transición (Escandio, Titanio, Vanadio,

Cromo, Manganeseo, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre y Zinc; Ytrio, Circonio, Niobio, Molibdeno, Tecnecio, Rutenio, Rodio, Paladio, Plata y Cadmio; Hafnio, Tantalio, Wolframio, Renio, Osmio, Iridio, Platino, Oro y Mercurio) y óxidos del grupo 13 (Boro, Aluminio, Galio, Indio, Talio).

5

9.- Método, según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que los catalizadores se emplean con promotores de óxidos de metales alcalinos y/o alcalinos térreos (Litio, Sodio, Potasio, Rubidio, Cesio, Berilio, Magnesio, Calcio, Estroncio, Bario).

10 10.- Método para descomponer dióxido de carbono (CO_2) en CO y O_2 , mediante el uso combinado de irradiación con láser y plasma sobre sustratos cerámicos de elevado punto de fusión, aplicados en un reactor de flujo continuo.

11.- Dispositivo para descomponer dióxido de carbono (CO_2) en sus elementos, C y O_2 ,
15 que comprende:

- un reactor de plasma (1) de tipo descarga con barrera dieléctrica (DBD), que se aplica sobre un catalizador de elevado punto de fusión, estando integrado dicho reactor de plasma (1) en el interior de una cámara provista de unas ventanas (8) aptas para la transmisión de una radiación láser (4), y de entradas (6) y salidas (7) de gases;
- 20 - un dispositivo láser (5), integrado con el reactor de plasma (1);
- unos catalizadores de sustratos cerámicos de elevado punto de fusión, sobre los que aplica el plasma y la radiación láser (4), situados en una ventana (3) de una cámara (2); y
- 25 - una cámara (2), entorno al reactor de plasma (1), dotada de una ventana (3) en la que se aplica la radiación láser (4) del dispositivo láser (5);

en el que la radiación láser incrementa la temperatura únicamente en la zona en la que se aplica, sobre los catalizadores, de forma que el plasma de emisión alcanza una temperatura próxima a los 3400 K, capaz de lograr la descomposición del CO_2 , únicamente en esa zona
30 y no en toda la cámara del reactor de plasma.

12.- Dispositivo, según la reivindicación 11, en el que el láser emplea fuentes de IR, Visible o UV, y emite en modo pulsante con anchuras de pulsos de nanosegundos (ns), picosegundos (ps) o femtosegundos (fs), emite en modo continuo (cw).

35

- 13.- Dispositivo, según la reivindicación 11, en el que la radiación láser (4) ilumina la superficie del sustrato cerámico en geometría plana o compleja, mediante el uso de óptica convencional o mediante un sistema de movimiento de haz.
- 5 14.- Dispositivo, según la reivindicación 11, en el que el láser ilumina exclusivamente un sustrato con uno o más catalizadores de naturaleza cerámica, complementados por una unidad de plasma no acoplada al catalizador irradiado con láser.
- 10 15.- Dispositivo, según la reivindicación 11, en el que el plasma se produce mediante descarga eléctrica, microondas, u otros mecanismos, en diversas geometrías basadas en tecnología de descarga de barrera dieléctrica (DBD) y utilizando fuentes de alimentación del plasma con tensión de entrada continua (DC) o alterna (AC).
- 15 16.- Dispositivo, según la reivindicación 11, en el que el plasma se utiliza con tensión de salida de entre 100 V y 10 kV, frecuencia de salida entre 1 kHz y 100 kHz, potencia de salida de entre 0,5 W y 10 kW, empleando uno o múltiples materiales dieléctricos situados entre los electrodos.