

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
11 de Abril de 2002 (11.04.2002)

PCT

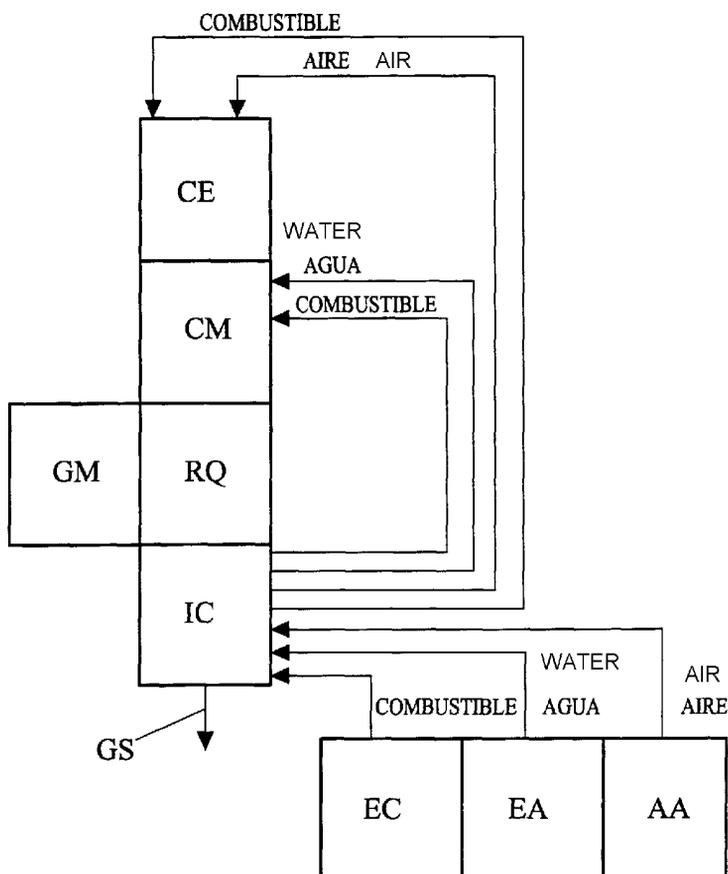
(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 02/28771 A1**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: **C01B 3/34**, F02B 51/04, 43/10
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **DAVID SYSTEMS TECHNOLOGY, S.L.** [ES/ES]; Carbonero y Sol, 30, E-28006 MADRID (ES).
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES00/00380
- (72) Inventores; e
- (22) Fecha de presentación internacional:  
5 de Octubre de 2000 (05.10.2000)
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **VLADIMIR, Fateev** [RU/ES]; Carbonero y Sol, 30, E-28006 MADRID (ES). **POTAPKIN, Boris** [RU/ES]; Carbonero y Sol, 30, E-28006 MADRID (ES). **JIVOTOV, Victor, K.** [RU/ES]; Carbonero y Sol, 30, E-28006 MADRID (ES). **BLACH VIZOSO, Ricardo** [ES/ES]; Carbonero y Sol, 30, E-28006 MADRID (ES).
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PLASMA-CATALYTIC CONVERSION OF FOSSIL FUELS INTO A HYDROGEN-RICH GAS

(54) Título: MÉTODO Y APARATO PARA LA CONVERSIÓN PLASMACATALÍTICA DE COMBUSTIBLES FÓSILES EN UN GAS RICO EN HIDRÓGENO



(57) Abstract: The method involves pre-heating the raw materials, fuel and water, which have been previously evaporated in corresponding evaporators (EC, EA) and the air coming from the corresponding feeder (AA) in a heat exchanger (IC). From said exchanger, the materials are fed into an input chamber (CE), then to a mixing chamber (CM) and finally to a plasma-catalytic reactor (RQ) assisted by a microwave generator (GM). The corresponding synthesis gas (GS) that is used as heat source in the heat exchanger (IC) is obtained from the plasma-catalytic reactor in which the plasma acts as catalyst accelerating the conversion of fossil fuel into synthesis gas.

(57) Resumen: El método consiste en precalentar las materias primas, combustible y agua, previamente evaporados en respectivos evaporadores (EC) y (EA), y precalentar también el aire procedente del correspondiente alimentador (AA), en un intercambiador de calor (IC), desde el que dichas materias se hacen pasar a una cámara de entrada (CE) y a una cámara de mezcla

[Continúa en la página siguiente]

WO 02/28771 A1



(74) **Mandatario:** CARPINTERO LOPEZ, Francisco; Hertero & Asociados, S.L., Alcalá, 35, E-28014 MADRID (ES).

(81) **Estados designados (nacional):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Estados designados (regional):** patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), patente

euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

— con informe de búsqueda internacional

*Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.*

---

(CM), y finalmente a un reactor plasmacatalítico (RQ), asistido por un generador de microondas (GM), de manera que del reactor plasmacatalítico, donde el plasma actúa como catalizador acelerando la conversión del combustible fósil en gas de síntesis, se obtiene el correspondiente gas de síntesis (GS), utilizado como fuente térmica en el intercambiador de calor (IC).

**MÉTODO Y APARATO PARA LA CONVERSIÓN  
PLASMACATALÍTICA DE COMBUSTIBLES FÓSILES EN UN  
GAS RICO EN HIDRÓGENO**

5

**DESCRIPCIÓN**

**OBJETO DE LA INVENCION**

La invención se refiere a un aparato y a un método para la  
10 conversión plasmacatalítica de combustibles fósiles en un gas rico en  
hidrógeno. El método permite llevar a cabo la reacciones de conversión  
vapor-aire/combustible fósil o aire/combustible fósil. El aire es  
precalentado, una parte del combustible fósil es quemado en la cámara de  
combustión, los residuos se mezclan con los productos de combustión y,  
15 opcionalmente, con vapor de agua, y los reactivos calentados se introducen  
en el reactor plasmacatalítico donde el plasma actúa como catalizador  
acelerando el proceso de conversión del combustible fósil.

El método objeto de la invención, en comparación con otros  
20 métodos conocidos de conversión de combustibles fósiles en gas rico en  
hidrógeno, logra una mayor conversión del combustible fósil, mejora la  
composición de la mezcla del gas producido como consecuencia del proceso  
y mejora la eficiencia energética.

25 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

De acuerdo con todos los análisis de los especialistas en el sector  
el hidrógeno se considera como el combustible que se utilizará en el siglo  
XXI.

30

En la utilización de la célula combustible, el principal problema

## 2

que se plantea radica en cómo conseguir el hidrógeno para alimentar las células de combustible. Actualmente, una célula de combustible de alta tecnología necesita 1 m<sup>3</sup>/h de hidrógeno para producir 1 Kwh. La única forma técnico-económica viable para la utilización de células de combustible  
5 implicará el disponer de una mini-fábrica química, llamada reformador o convertidor de combustible, para convertir los combustibles fósiles o alcoholes en gas rico en hidrógeno (con procesos como la conversión-reforma del vapor, oxidación parcial, conversión-reforma auto-térmica, pirólisis catalítica, etc.).

10

Existen cuatro "variables críticas" que determinan la utilización comercial del convertidor en un automóvil:

- la primera es "con cuánta rapidez se puede poner en marcha el convertidor": el convertidor más eficiente hoy en día tarda alrededor de 5 minutos en calentarse;

- la segunda es "la respuesta transitoria": cuánto tarda un automóvil en responder cuando el conductor pisa el acelerador; un motor de gasolina responde en milésimas de segundo, pero un convertidor que  
20 reacciona despacio hace que las respuestas del automóvil a las demandas del conductor sean lentas por lo que los conductores lo rechazarían;

- la tercera es que los "consumos de energía térmica y eléctrica" necesarios para cubrir las necesidades del proceso del convertidor, sean muy reducidos y estén dentro de unos parámetros que permitan ser cubiertos con  
25 parte de la energía generada por el motor a combustión interna o célula de combustible que utilicen el convertidor; y

- si los convertidores pudieran ser perfeccionados, entonces el último obstáculo a solucionar sería el "coste del reformador".

30

En 1992, Arthur D. Little inició un programa, conjuntamente con un estudio DOE, para desarrollar opciones adicionales a la conversión a

bordo de metanol como medio de suministro de hidrógeno para los vehículos de células de combustible. La fase 1 de este programa incluía un análisis de los convertidores de poli combustible, las tecnologías de almacenamiento a bordo de hidrógeno y de los requisitos de infraestructura del hidrógeno. La  
5 fase 2 implicará el desarrollo y ensayo de un convertor de 10 Kw y de una unidad de almacenamiento de hidrógeno de 1 kg de capacidad.

Las alternativas al suministro directo de hidrógeno a la célula de combustible incluyen tanques de hidrógeno líquido o hidrógeno comprimido,  
10 absorción sobre carbono y almacenamiento de hidruros.

El hidrógeno líquido se ha probado en diversos vehículos desde los años 1970 en los Estados Unidos y en otros países. La densidad volumétrica ponderada del hidrógeno líquido, cuando se utiliza con la célula  
15 de combustible, es la misma o mejor que la del combustible diesel usado con un motor de combustión interna. Sus inconvenientes incluyen una alta energía para la licuefacción, problemas de manipulación y la inevitable liberación de gas en ebullición.

20 El hidrógeno comprimido a bordo es la tecnología más sencilla de conceptualizar y se podría beneficiar de los recientes avances en materiales compuestos y mejoras de costes derivados del progreso en los vehículos propulsados por gas natural. Los tanques de alta presión construidos con materiales avanzados podrían proporcionar un rendimiento razonable, pero  
25 sólo un rendimiento volumétrico marginal. Los temas técnicos pendientes de resolución incluyen la permeabilidad de los cilindros, los estándares para el diseño de tanques para presiones más elevadas y el diseño del compresor de hidrógeno para repostar.

30 Varias compañías están desarrollando procesadores de poli combustibles, con diferentes procesos, tales como:

Conversión de vapor (Steam reforming SR): este proceso representa básicamente una conversión catalítica de metano y agua (vapor) en hidrógeno y dióxido de carbono, a través de tres etapas principales.

5 Numerosas compañías, concretamente Haldor-Topsoe (EEUU-Dinamarca), Howe-Baker Engineers (EEUU), IFI/ONSI (EEUU), Ballard Power Systems (Canadá) y Chiyoida (Japón) han trabajado en el diseño y construcción de este sistema.

10 Oxidación parcial (PO): es un proceso exotérmico por el que se producen hidrógeno y dióxido de carbono a partir de combustibles de hidrocarburos (gasolina y otros) y oxígeno (o aire). Los procesos de PO tienen una serie de ventajas sobre los procesos de SR. Compañías tales como Arthur D. Little (EPYX), Chrysler Corp. e Hydrogen Burner  
15 Technologies (todas ellas de EEUU) han anunciado planes para el desarrollo de conversores de PO. Las etapas del conversor celular de combustible de PO de EPYX incluyen (1) vaporización del combustible (gasolina) mediante la aplicación de calor; (2) el combustible vaporizado se combina con una pequeña cantidad de aire en el reactor de oxidación parcial, produciendo  
20 hidrógeno y monóxido de carbono; (3) el vapor sobre el monóxido de carbono reacciona con un catalizador para convertir la mayor parte del monóxido de carbono y dióxido de carbono e hidrógeno adicional; (4) en la etapa de oxidación preferencial, el aire inyectado reacciona con el monóxido de carbono restante sobre el catalizador para formar dióxido de carbono y  
25 vapor de agua, dejando gases ricos en hidrógeno.

Conversión autotérmica (AR): en este proceso exotérmico, el combustible de hidrocarburo reacciona con una mezcla de agua y oxígeno. La energía liberada por la reacción de oxidación del hidrocarburo impulsa el  
30 proceso de conversión del vapor. Compañías como Rolls-Royce/Johnson-Matthey (Reino Unido) e International Fuel Cell/ONSI (EEUU) están

trabajando en el desarrollo del proceso de AR.

Descomposición térmica (TD) (o pirólisis, craqueo) del combustible de hidrocarburo: en este proceso se produce hidrógeno y carbono limpio. La demanda de energía por mol de hidrógeno producido a partir del metano es algo inferior que para el proceso de SR. La evaluación técnico-económica de la producción de hidrógeno por los procesos de SR, PO y TD indica que el coste (en US\$/1000 m<sup>3</sup>) de hidrógeno producido por TD (US\$ 57) es más bajo que para los procesos de SR (US\$ 67) y PO (US\$ 109).

Plasma catálisis: es otro proceso de conversión de hidrocarburos ayudada por plasma; en este proceso se utiliza plasma no térmico frío como fuente de una especie activa, con el fin de acelerar las reacciones químicas. Los requisitos de energía del proceso se pueden satisfacer, en este caso, a través de energía térmica (baja temperatura), por lo que el plasma actúa como catalizador. DAVID SYSTEMS AND TECHNOLOGY S.L. está investigando en esta línea y ha desarrollado un conversor de combustibles plasmacatalítico.

El plasma se puede producir a través de la acción de temperaturas muy altas, fuertes campos eléctricos o potentes campos magnéticos. En una descarga, los electrones libres ganan energía a partir de un campo eléctrico impuesto y la pierden a través de las colisiones. El plasma de descarga se caracteriza por elevadas temperaturas de los electrones y baja temperatura del gas, teniendo concentraciones de electrones de  $10^9$  a  $10^{12}$  cm<sup>3</sup> aproximadamente y ausencia de equilibrio térmico, lo que hace posible un plasma en el que la temperatura del gas quede próxima a la temperatura ambiente, para obtener un plasma en el que los electrones están lo suficientemente energizado como para causar la rotura de las uniones moleculares. En el caso de MPCR se rompen los enlaces moleculares de la

## 6

mezcla de gas (agua+gasolina+aire) produciendo el combustible sintético (hidrógeno y monóxido de carbono).

Se ha observado que en los plasmas tiene lugar un amplio  
5 espectro de reacciones, entre las que se incluyen reacciones entre electrones  
y moléculas, iones y moléculas, iones y iones, y electrones y iones. En los  
últimos veinte años, han estado disponibles diferentes tipos de descarga. La  
disponibilidad de generadores de frecuencias de radio y de microondas ha  
centrado la atención, durante los últimos años, en el uso de descargas libres  
10 de electrodos.

En el plasma no térmico frío, solamente las partículas cargadas  
(electrones, iones) ganan energía a partir del campo eléctrico aplicado, en  
tanto que las partículas neutras se mantienen casi a temperatura ambiente. El  
15 plasma no térmico frío se puede crear por una descarga eléctrica operada  
normalmente a presión reducida. Los plasmas de descarga son muy  
adecuados para la promoción de reacciones químicas en las que participan  
materiales térmicamente sensibles.

20 La energía eléctrica necesaria para mantener el estado de plasma  
se puede transmitir al gas de descarga ya sea mediante acoplamiento  
resistivo con electrodos internos, por acoplamiento capacitativo con  
electrodos externos o por acoplamiento inductivo con una bobina externa, o,  
en el caso de descarga de microondas, por medio de una estructura de onda  
25 lenta. Debido a la muchas especies reactivas en un plasma, no ha sido  
posible explicar por completo los mecanismos de las reacciones químicas en  
un plasma.

Los reformadores producen un gas sintético formado  
30 principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono, pero para poder  
utilizar dicho gas sintético en una célula de combustible es necesario

eliminar los componentes del gas sintético mezclados con el hidrógeno.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

5           En el método que la invención propone se llevan a cabo reacciones entre los hidrocarburos presentes en el combustible fósil y aire, o entre dichos hidrocarburos, vapor de agua y aire, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes fases operativas:

- 10           -   Precalentar el aire.
- Incinerar parte del combustible fósil, con lo que se obtienen unos productos de reacción y unos residuos.
- Mezclar dichos residuos con los productos de combustión y, opcionalmente con vapor de agua, con lo que se obtiene una
- 15           mezcla de reacción.
- Llevar dicha mezcla de reacción al interior de un reactor plasmacatalítico en donde el plasma actúa como catalizador acelerando la conversión del combustible fósil en syn-gas.

20           Los detalles específicos de dicho proceso aparecen especificados tanto en la descripción detallada de la invención como en las reivindicaciones.

              La invención concierne también al aparato para la puesta en práctica de

25           dicho método, aparato en el que participan un evaporador de combustible, un evaporador de agua y un alimentador de aire, que suministran las respectivas materias, a través de un intercambiador de calor, concretamente el aire y parte del combustible de una cámara de entrada y el agua y el resto del combustible a una cámara de mezcla, que recibe también las materias

30           provenientes de la cámara de entrada, alimentando dicha cámara de mezcla a un reactor químico asistido por un generador de microondas, para la

obtención del gas de síntesis (syn-gas).

## **DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

5                    Para complementar la descripción que se está realizando y con  
objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento,  
de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se  
acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos  
en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo  
10 siguiente:

La Figura 1 muestra el esquema de un aparato (en forma de bloques) proporcionado por esta invención.

15                    La Figura 2 muestra el esquema de la pre-cámara y de la cámara  
de mezcla de un aparato proporcionado por esta invención.

La Figura 3 muestra el esquema del reactor químico de mezcla de un aparato proporcionado por esta invención.

20

La Figura 4 muestra el esquema del reactor basado en una descarga de microondas cuasi-estacionaria.

## **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

25

La invención proporciona un método para la conversión plasmacatalítica de un combustible fósil (MF) en gas sintético (syn-gas), en el que se llevan a cabo reacciones entre los hidrocarburos presentes en dicho MF y aire o entre dichos hidrocarburos, vapor de agua y aire, que  
30 comprende:

precalentar el aire;

incinerar parte del MF con lo que se obtienen unos productos de reacción y unos residuos;

mezclar dichos residuos con los productos de combustión y, opcionalmente, con vapor de agua, con lo que se obtiene una mezcla de reacción; y

llevar dicha mezcla de reacción al interior de un reactor plasmacatalítico en donde el plasma actúa como catalizador acelerando la conversión del MF en syn-gas.

En una realización particular, la aceleración plasmaquímica de conversión del MF en syn-gas se realiza bien pasando la mezcla de reacción a través de plasma de descarga periódica de impulsos en un descargador continuo de efecto pseudocorona a presión atmosférica, o bien pasando la mezcla de reacción a través de plasma de descarga de efecto antorcha cuasi-estacionaria con una longitud de impulso de radiación inferior a 100 milisegundos (ms).

En el reactor químico plasmacatalítico tiene lugar la reacción química de conversión del MF en syn-gas mediante la acción de una descarga de microondas periódica de impulsos sobre el gas precalentado previamente. La transformación química de la mezcla de gas procedente de la cámara de mezcla que se introduce en el reactor químico se convierte en una mezcla monóxido de carbono e hidrógeno portadora de energía tras la descarga de microondas sobre el gas precalentado previamente. En dicho reactor químico plasmacatalítico se establece un valor subcrítico de intensidad de campo eléctrico de impulsos de microondas, se inicia una descarga de inyectores de pseudocorona de microondas en los bordes de los elementos de la corona, y en los cabezales de los inyectores de microondas se establece un campo eléctrico igual o superior a 1.000 kV/cm. El establecimiento de este elevado campo eléctrico permite a los inyectores de microondas propagar durante un periodo de tiempo no mayor de 1  $\mu$ s

prácticamente hasta las paredes del reactor, ramificándose en el espacio de manera simultánea y llenando prácticamente por completo toda la sección de cruce de un reactor químico.

5           La fuente de energía de microondas genera el conjunto de impulsos con una duración del impulso comprendida entre 0,1 y 1 microsegundos ( $\mu\text{s}$ ) y una relación de periodo de pulso a duración de pulso comprendida entre 100 y 1.000 en un intervalo de radiación de microondas incluido dentro de las bandas X y S (decímetros y centímetros), con potencia  
10           específica de impulso, que proporcionan el nivel necesario de campo eléctrico en el resonador y en los cabezales de los descargadores continuos de microondas.

          En general, se debe seleccionar un caudal total de los reactivos  
15           (Q) y una potencia específica media (W) a partir de las siguientes consideraciones: para realizar el proceso específico de catálisis de plasma con entrada de energía en plasma de 0,05-0,2 kWh/m<sup>3</sup>, de forma que el valor de entrada de plasma no sobrepase el 10% del valor de la entalpía del reactivo a la temperatura de trabajo.

20           En una realización particular, la conversión plasma-catalítica del MF en syn-gas se realiza mediante reacción entre los hidrocarburos presentes en dicho MF, vapor de agua y aire, y las temperaturas de los reactivos a la entrada del reactor plasmacatalítico están comprendidas entre  
25           800 K y 15.000 K. En este caso, la relación entre la parte incinerada del MF y su residuo está comprendida, preferentemente, entre 0,5 y 2, y la relación molar agua/aire será la apropiada.

          En otra realización particular, la conversión plasma-catalítica del  
30           MF en syn-gas se realiza mediante reacción entre los hidrocarburos presentes en dicho MF y aire, y las temperaturas de los reactivos a la

entrada del reactor plasmacatalítico están comprendidas entre 600 K y 1.100 K. En este caso, la relación entre la parte incinerada del MF y su residuo está comprendida, preferentemente, entre 0,4 y 2, y la relación molar aire/MF a la entrada del reactor plasmacatalítico está comprendida entre 16  
5 y 20.

La invención también proporciona un aparato para la conversión plasmacatalítica de un combustible fósil (MF) en un gas sintético (syn-gas) que comprende un calentador de aire y un reactor químico plasma-catalítico  
10 implementado dicho reactor como un resonador cilíndrico de microondas para el tipo de onda H11 y fuente de energía de microondas comprendida dentro del intervalo de longitudes de onda de las bandas X y S, que se conecta al reactor y excita dentro del resonador una descarga periódica de impulsos en un descargador continuo de efecto pseudocorona con una  
15 duración del impulso comprendida entre 0,1 y 1  $\mu$ s y una relación de duración periodo de pulso a pulso comprendida entre 100 y 1.000, y entre el calentador de aire y el reactor-resonador se localiza una cámara de combustión a lo largo de la línea de flujo de aire, teniendo dicha cámara de combustión 2 entradas diferentes para la entrada autónoma de la parte  
20 incinerada del MF y su residuo, opcionalmente mezclado con vapor de agua, en diferentes zonas de la cámara de combustión.

En una realización particular, la radiación de microondas desde el generador al resonador de microondas se realiza bien con la ayuda de una  
25 guía de onda rectangular a lo largo del eje del resonador o bien con la ayuda de una guía de onda rectangular a través de un lado lateral del resonador, localizándose en ambos casos en un resonador cilíndrico un nodo de excitación de tipo de onda H11 entre la guía de onda y el resonador, que incluye un elemento de acople para la conexión resonador-guía de onda.  
30 Este elemento de acople del resonador con la guía de onda se diseña de forma que su valor proporciona un valor subcrítico de la intensidad de

campo eléctrico de microondas para un diámetro específico del reactor-resonador químico.

Los reflectores del extremo posterior del resonador de microondas se pueden solapar con los elementos cónicos para la entrada de los reactivos y eliminación de los productos de reacción, o alternativamente, un reflector del extremo posterior del resonador de microondas se puede solapar con el elemento cónico para la entrada de reactivos y eliminación de los productos de reacción y otro reflector del extremo posterior del resonador de microondas se solapa con el nodo de excitación de tipo de onda H11 en la guía de onda cilíndrica.

En una realización particular, el eje longitudinal de la guía de onda rectangular se localiza a una distancia de unas pocas longitudes de media onda de radiación en la guía de onda cilíndrica con tipo de onda H11 desde un reflector del extremo posterior; el diámetro del resonador cilíndrico se selecciona a partir de la condición de excitación de tipo onda H11 en la guía de onda; y la longitud del resonador es igual a un número entero de longitudes de media onda de radiación en una guía de onda cilíndrica con onda de tipo H11.

La descarga de microondas del descargador continuo de pseudocorona se inicia en el resonador de microondas a través de un conjunto de bordes metálicos insertados dentro del resonador en el área de máximo campo eléctrico. La localización del borde de cada varilla se selecciona a partir de la condición de que, en los bordes de cada varilla y en los cabezales de los descargadores de microondas, haya un campo eléctrico igual o superior a 1.000 kV/cm.

El aparato proporcionado por esta invención comprende, además, (i) una cámara de combustión que, en una realización particular, incluye 2

sistemas en serie de inyectores concéntricos supersónicos, conectados de manera separada con las entradas de los reactivos y localizados a lo largo de la línea de flujo de gas, y (ii) un calentador implementa, por ejemplo, como un intercambiador recuperador de calor.

5

En una realización particular de esta invención, cuyo esquema se muestra en la Figura 1, se proporciona un aparato para la conversión plasmacatalítica de combustibles fósiles en un gas rico en hidrógeno que comprende una pre-cámara, una cámara de mezcla, una entrada de energía  
10 de microondas, un reactor químico plasmacatalítico, un intercambiador de calor, un evaporador de combustible fósil, un evaporador de agua, y una alimentación de aire.

Dicho aparato funciona de la manera que se describe a  
15 continuación. El combustible fósil y el vapor de agua procedente de los evaporadores correspondientes y el aire procedente de un compresor por medio de unas tuberías aisladas térmicamente fluyen a un intercambiador de calor, donde se calientan adicionalmente por acción del calor de gas de síntesis (syn-gas) que sale del reactor químico. Una parte del vapor del  
20 combustible fósil (aproximadamente un 25% del total) y todo el aire alimentan la pre-cámara donde se forma una mezcla de dióxido de carbono y vapor de agua a elevada temperatura, normalmente entre 2.200 K y 2.400 K cuando el combustible fósil se quema. La mezcla resultante fluye a la cámara de mezcla donde se mezcla con vapor de agua y el resto del  
25 combustible fósil (aproximadamente un 75% del total) procedente del intercambiador de calor a través de unos inyectores. Tras la mezcla, se forma un gas con una temperatura comprendida normalmente entre 1.200 K y 1.400 K que fluye al reactor químico. La reacción de la conversión de la mezcla en syn-gas se realiza en el reactor químico bajo la acción de una  
30 descarga periódica de pulso de microondas. A continuación, el syn-gas fluye al intercambiador de calor y transfiere el calor al combustible fósil, agua y

aire, que alimentan la pre-cámara y la cámara de mezcla.

La pre-cámara tiene como finalidad quemar una parte del combustible fósil para alcanzar una temperatura elevada del gas que alimenta a la cámara de mezcla. La cámara de mezcla sirve para crear un flujo de gas con una temperatura y concentración de reactivo muy definidas, óptimas para la reacción de plasma catálisis. este objetivo se consigue mezclando una cierta cantidad de gas procedente de la pre-cámara con una cierta cantidad de combustible fósil y vapor de agua.

10

La finalidad de la entrada de energía de microondas es la de la emisión de la energía de microondas, suministrando dicha energía al reactor químico, y comprende un modulador, un generador de microondas, un sistema de guía de ondas y una unidad para la entrada de energía de microondas al reactor químico. El modulador produce una secuencia de impulsos de voltaje periódicos que son necesarios para el funcionamiento del generador de microondas. En una realización particular, dicho generador de microondas es de tipo magnetrón. El sistema de guía de ondas suministra radiación de microondas al aparato.

20

En el reactor químico tiene lugar la reacción química de conversión del combustible fósil en un gas rico en hidrógeno mediante la acción de una descarga de microondas periódica de impulsos sobre el gas precalentado previamente. La transformación química de la mezcla de gas procedente de la cámara de mezcla que se introduce en el reactor químico se convierte en una mezcla monóxido de carbono e hidrógeno portadora de energía tras la descarga de microondas sobre el gas precalentado previamente.

25

El intercambiador de calor se encarga de la recuperación de calor del syn-gas de entrada al combustible fósil y del vapor de agua y aire que

30

alimenta la pre-cámara y la cámara de mezcla y también de condensar el vapor de agua que no ha reaccionado y el combustible fósil para atrapar el polvo de carbón que puede formarse en el reactor. La temperatura máxima del syn-gas en la entrada del intercambiador de calor es de 1.200 K, mientras que la temperatura del syn-gas a la salida del intercambiador de calor es inferior a 100°C.

El evaporador de combustible fósil se encarga de la evaporación del combustible fósil líquido, mientras que el evaporador de agua se encarga de evaporar el agua. El aire se suministra al aparato mediante la alimentación de aire.

Específicamente el aparato consta de los siguientes componentes:

- Un bloque de cámara de entrada (CE).
- Un bloque de cámara de mezcla (CM).
- Un bloque de entrada de energía de microondas (GM).
- Un bloque del reactor químico (RQ).
- Un bloque del intercambiador de calor (IC).
- Un bloque del evaporador de combustible (EC).
- Un bloque del evaporador de agua (EA).
- Un bloque de alimentación de aire (AA).

En la Figura 1 se muestra un esquema principal del dispositivo. El dispositivo funciona de la siguiente manera. El vapor de combustible y de agua de los correspondientes evaporadores y el aire del compresor, fluirán a través de unas tuberías aisladas térmicamente hacia el interior del intercambiador de calor. En esta parte se caldearán adicionalmente, recuperando el calor del gas de síntesis que emana del reactor químico. Una parte del vapor de combustible (el 25% del consumo total) y todo el aire, serán alimentados dentro de la cámara de entrada. Cuando se queme el

combustible se formará la mezcla de dióxido de carbono y vapor de agua a alta temperatura (2200 a 2400 Kelvin). Esta mezcla fluye hacia el interior de la cámara de mezcla. El vapor de agua y una gran parte (el 75%) del combustible del intercambiador de calor fluirán hacia el interior de la

5 cámara de mezcla, a través de los inyectores. Una vez que se ha realizado la mezcla, se formará un gas a una temperatura de 1200-1400 Kelvin, el cual fluye hacia el interior del bloque del reactor químico. La reacción de la conversión de la mezcla en un gas de síntesis se realiza en el reactor químico, bajo la acción de una descarga de impulsos periódicos de

10 microondas. A continuación, el gas de síntesis fluye hacia el interior del intercambiador de calor, transfiriendo su calor al combustible líquido, al agua y al aire, que alimentan las cámaras de entrada y de mezcla.

**Descripción de la invención con un ejemplo de un equipo con las**

15 **siguientes especificaciones técnicas:**

Productividad: hasta 17 nanómetros<sup>3</sup> de gas hidrógeno hora.

Dimensiones y peso del reactor que incluye las cámaras de entrada y de mezcla:

20

longitud :35 cm

diámetro :10 cm

peso :10 kg

Procedimiento de conversión: oxidación parcial y oxidación parcial asistida

25 por vapor.

Composición del gas de síntesis en la salida PMPCR: hidrógeno + CO y CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (del aire) + C<sub>1</sub> / C<sub>4</sub>

Porcentaje de hidrógeno en el gas de síntesis: no menos del 55%.

Porcentaje de la mezcla de O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + alcalenos. menos del 2%

30 Consumo de combustible, vapor de agua y aire para la producción de 1 nanómetro<sup>3</sup> de gas de síntesis:

consumo de combustible: 0,288 kg

consumo de vapor de agua: 0,108 kg

consumo de aire: 1,018 kg

consumo total de energía (eléctrica y térmica): menos de 1 kilovatio hora  
5 por 1 nanometro<sup>3</sup> de gas de síntesis.

consumo de energía eléctrica: menos de 0,1 kilovatio hora por 1 nanometro<sup>3</sup>  
de gas de síntesis.

El bloque de la cámara de entrada (CE) está diseñado para quemar  
10 una parte de combustible, de manera que alcance la temperatura elevada de  
un gas, situado más allá de la cámara de mezcla. El bloque de la cámara de  
mezcla está diseñado para crear un caudal de gas con una alta concentración  
de reactivos definidos y temperatura, apropiadas para llevar a cabo la  
reacción catalítica del plasma. Lo anterior se logrará mezclando cierta  
15 cantidad de un gas que fluye desde la cámara de entrada, con combustible y  
vapor de agua.

El vapor de combustible fluye desde el intercambiador de calor  
(IC) hacia el interior de la cámara de entrada (CE) a una temperatura de  
20 340°C y con un consumo de 1,050 kg hora. El aire fluye desde el intercam-  
biador de calor hacia el interior de la cámara de entrada a una temperatura  
de 400°C y con un consumo de 15,265 kg hora. En la cámara de entrada se  
inyectan unos chorros de combustible y aire a través de unos inyectores  
individuales (I) (véase la Figura 2). La mezcla de combustible y aire, cuya  
25 cantidad medida en chorros corresponde a la siguiente ecuación esto-  
quiométrica:  $6,81C_{11}H_{22} + 112,4O_2 + 414N_2 = 74,93CO_2 + 74,93H_2O + 414N_2$   
(1), dará como resultado la combustión del combustible y la formación  
de dióxido de carbono y agua a una temperatura de 2320°Kelvin. Lo  
anterior forma un caudal de gas cuya composición está calculada de la  
30 manera siguiente: CO<sub>2</sub> - 13,29%; H<sub>2</sub>O - 13,29%; N<sub>2</sub> - 73,42%, con un  
consumo de 16,002 kg hora. El caudal adicional de este gas caliente es

alimentado a la cámara de mezcla (CM) (véase la Figura 2). El vapor de combustible fluirá desde el intercambiador de calor hasta el interior de la cámara de mezcla a una temperatura de 340°C y con un consumo de 3,270 kg hora. El vapor de agua fluirá desde el intercambiador de calor hasta el interior de la cámara de mezcla a una temperatura de 400°C y con un consumo de 1,620 kg hora. En la cámara de mezcla, los chorros de combustible y de agua son inyectados radialmente a través de unos inyectores. La siguiente mezcla de gases se forma después de mezclar agitadamente estos chorros con un gas caliente (calculada de la manera siguiente): C<sub>11</sub>H<sub>22</sub> - 3,15%; H<sub>2</sub>O - 24,43%; CO<sub>2</sub> - 11,10%; N<sub>2</sub> - 61,32%. La temperatura de esta mezcla de gas es de 1730°Kelvin.

La distribución de los chorros de combustible y de aire en la cámara de entrada (CE), se ha descrito con la ayuda de una proporción semi-empírica propuesta en [1], para unos chorros turbulentos de libre caudal. Según las mediciones experimentales y las proporciones teóricas resumidas en [1], la longitud de una posición inicial del núcleo no perturbado de un chorro turbulento, viene determinada por la expresión:

$$l = (5-7)d_1 \quad (3).$$

La distancia desde los inyectores hasta una cierta región de un chorro turbulento expandido, dotado de la concentración L ya establecida, está asociada con el tamaño de la intersección del chorro D, por la siguiente proporción [1]

$$L = (1,7-2,3)D \quad (4).$$

Por lo tanto, para reducir la longitud del mezclador es necesario reducir el diámetro de su canal. No obstante, para hacer posible lo anterior hasta que el valor L sea igual que la longitud de una región inicial del núcleo

no perturbado de un chorro (de manera que la concentración de gas sea uniforme en la sección del canal), por tanto, el diámetro mínimo del mezclador tendría N inyectores

5  $D_{sm} = N^{0,5} * (2,5 - 3,5) d_1$  (5).

De esta manera, la distancia sobre la que se va a mezclar el gas viene determinada por la expresión (3). La cantidad mínima de inyectores, que están uniformemente situados sobre una cara extrema del canal del  
 10 mezclador (véase la Figura 2) en la cual se realizará una mezcla turbulenta de varios componentes de sustancias mixtas a través de los chorros siguientes, viene determinada por la expresión (5).

Los cálculos numéricos se realizaron asumiendo que se ha proporcionado el diámetro del mezclador y que es igual a  $D_m = 3sm$ , y el diámetro del inyector no debería ser menor que 0,1mm ( $d_1 > 0,1mm$ ), para evitar la contaminación del canal del inyector impulsada a través del mismo por las  
 15 sustancias. Se determinó la velocidad del gas en el inyector por medio de la expresión:

20 
$$u \cong \frac{Q}{\frac{\pi d_1^2}{4} n N \frac{\mu_m}{N_A}}$$

25 en la que Q es el consumo total de gas (en g/s), n es la concentración de gas, ( $\mu_m/N_A$ ) el peso de una molécula ( $N_A$  - número avogrado). De las fórmulas mencionadas anteriormente se desprende entonces que para los inyectores cuyos diámetros sean iguales a 0,1mm, 0,2mm, 0,3mm, 0,4mm, se darán las siguientes cantidades de inyectores N, de distancias L, en las  
 30 que existirá una mezcla de gas, y la velocidad del gas en el inyector U.

20

$D_1$ (sm)	0,1	0,2	0,3	0,4
N	90	22	10	6
L(sm)	1,2	2,4	3,6	4,8
U(sm/seg)	5000	1250	555	312

5

Se conoce que la mejor mezcla se proporciona inyectando los chorros de un componente de gas en flujo cruzado con otro componente en el caudal. De esta manera, existen dos mecanismos de organización del procedimiento de la mezcla. En la operación (2) se realiza la mezcla de manera que los chorros, en interacción con un caudal y entre ellos mismos, rellenen uniformemente la sección de la cámara de mezcla (principio de distribución uniforme de los chorros: considerándose aquí que la profundidad de penetración de un chorro en un caudal de arrastre descendente debería constituir una cuarta parte del diámetro del chorro). En el otro mecanismo (3), se considera que la mezcla es más efectiva con el impacto intensivo de los chorros entre sí (es el principio de los chorros que colisionan intensamente, aquí la profundidad de penetración de los chorros en un caudal de arrastre descendente no debería ser menor que el radio del mezclador). Para calcular los parámetros de la cámara de mezcla por el principio de distribución uniforme de los chorros, se utilizó la siguiente proporción (2):

$$H=0,25D_{\text{mezclador}}, H/d_2=2,2q^{0,5}, q=p_1 v_1^2/p_2^2 \quad (7).$$

En la que, H es la profundidad de penetración de un chorro en un caudal de arrastre descendente; p y v constituyen la densidad y velocidad del gas, los índices 1 y 2 se refieren a los chorros inyectados radialmente y al gas caliente emanado de la cámara de inyección;  $d_2$  es un diámetro del inyector. Estando los diámetros del mezclador y del inyector relacionados con la proporción:

$$Q = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot (D_{\text{mezclador}} / d_2)^2 \quad (8).$$

El cálculo numérico muestra que:

$$d_2 \cong D_{\text{mezclador}} / 17 \quad (9).$$

5           Es decir, que el diámetro del inyector debería ser 17 veces menor que el diámetro de la cámara de mezcla. En caso que el diámetro de la cámara de desplazamiento sea igual que 3sm, entonces los diámetros de los inyectores deberían ser igual que 0,17sm.

10           Para calcular la mezcla organizada bajo el principio de colisión intensa de los chorros, se utilizó la siguiente proporción:

$$Z \geq 0,5D_{\text{mezclador}}, z \cdot a/d_2 = 0,335 \quad a=0,07 \quad (10).$$

15

En la que, z es la longitud del núcleo no perturbado de un chorro, entonces los diámetros del mezclador y del inyector se relacionan mediante:

$$D_{\text{mezclador}} \cong 10d_2 \quad (11).$$

20

De esta manera, al realizar la mezcla por el principio de colisión intensiva de los chorros, el diámetro del inyector debería ser unas 10 veces menor que el diámetro de la mezcla.

25

De esta manera, los cálculos realizados bajo la fórmula (6) permitirán determinar el número de inyectores necesarios para inyectar radialmente el combustible, el aire y el agua.

30

$$N_{\text{combustible}} \cong 5, N_{\text{agua}} \cong 5, N_{\text{agua}} \cong 10$$

El bloque de entrada de energía de las microondas (GM) está

diseñado para la emisión de energía de las microondas, para suministrarla hacia el Prototipo y para introducirla dentro del reactor, y consta de un modulador, un generador de microondas, un sistema de guía de ondas y una unidad para la entrada de energía de las microondas dentro del reactor

5 Prototipo.

El modulador produce una secuencia de impulsos periódicos de tensión, que son necesarios para la operación del generador de microondas. El generador de microondas es del tipo magnetrón. El sistema de guía de ondas suministra la radiación de las microondas hacia el Prototipo.

10

Dado que el consumo de energía eléctrica  $\delta_{el}$  es igual que 0,1 kilovatios hora por 1 nanometro<sup>3</sup> de gas de síntesis y la productividad del Prototipo  $Q = 17$  nanometros<sup>3</sup> de gas hidrógeno hora, consecuentemente, la potencia media del generador de microondas  $W_{media}$  es de:

15

$$W_{media} = \varepsilon_{el} * Q = 1,7 \text{ kilovatios}$$

La investigación del efecto catalizador del plasma ha establecido que la duración de la radiación  $\beta$  debe estar comprendida entre 0,5-1  $\mu$ s. De esta manera, la potencia de impulsos  $W_{imp}$  es de:

20

$$W_{imp} = W_{media} / \tau = 1,7 \text{ Megavatios}$$

Existe un sistema de microondas que cumple con los requisitos anteriores. Se conoce con el nombre de "Buton". Los parámetros del sistema "Buton" se muestran a continuación:

25

Parámetros de la radiación de las microondas:

30

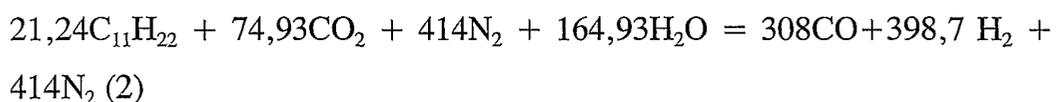
frecuencia de radiación : 2,9 Gigahertzios;

- duración del impulso de radiación : 0,5-1  $\mu$ s;  
 repetición del impulso : hasta 1Kiloherzio;  
 potencia del impulso : 1,7 Megavatios;  
 potencia media : 1,7 Kilovatios;  
 5 longitud de onda de la radiación : 10 sm.

El reactor químico de plasma (RQ) está diseñado para favorecer la reacción química mediante la acción de una descarga de microondas de impulso periódico, sobre un gas previamente caldeado.

10

La transformación química de la mezcla de gas, que fluye de la cámara de mezcla y que penetra en el reactor químico a través del portador de energía CO y H<sub>2</sub>, se realizó después del efecto producido por la descarga de las microondas sobre el gas previamente caldeado. De esta manera, la  
 15 reacción total del procedimiento efectuado en la cámara química se describirá por medio de la siguiente ecuación estequiométrica:



20

Forma la mezcla de la siguiente composición: H<sub>2</sub> - 33,2%; CO - 26,2%; N<sub>2</sub> - 38,5%; CH<sub>4</sub> - 0,2%; CO<sub>2</sub> - 0,2%; H<sub>2</sub>O - 0,35%; C<sub>grafito</sub> - 0,7% a una temperatura de 1170°Kelvin y con un consumo de gas de 32,366 kg hora. De esta manera, el Prototipo produce 25 nanometros<sup>3</sup> de gas de  
 25 síntesis hora del compuesto: H<sub>2</sub> - 55,33%; CO - 44,67%.

Para calcular el diámetro del reactor químico. El Prototipo utiliza el sistema de generación de microondas "Buton", cuya frecuencia es de  $\nu=2,9$  Gigahertzios. La longitud de onda en el vacío  $\lambda_0$  para esta frecuencia  
 30 es de:

$$\lambda_0 = c/\nu = 103 \text{ mm}$$

## 24

( $c=2,99 \cdot 10^8$  m/s - velocidad de la luz en el vacío). Para el método más bajo de generación  $H_{11}$ , la longitud de onda crítica  $\lambda_{cr}$  y el diámetro crítico de la guía de ondas  $D_{cr}$  y  $\lambda_0$  están comprendidos en la proporción:

$$5 \quad \lambda_{cr} = \lambda_0 ; \lambda_{cr} = 3,41 \cdot D_{cr} / 2.$$

Permitiendo así determinar el  $D_{cr}$ :

$$D_{cr} = 60,4 \text{ mm.}$$

10 Para el siguiente método de  $\bar{o}_{01}$ , la longitud de onda crítica  $\lambda_{cr}^*$  es de:

$$\lambda_{cr} = 2,6 \cdot D_{cr}^* / 2.$$

Por tanto, el diámetro crítico de la guía de ondas  $D_{cr}^*$  es de:

$$15 \quad D_{cr}^* = 79,2 \text{ mm.}$$

El diámetro del reactor químico  $D$  deberá permitir la propagación de la onda del tipo  $H_{11}$  y estará comprendido más allá de la interrupción de la onda del tipo  $E_{01}$ :

$$20 \quad D_{cr} < D < D_{cr}^* .$$

Se seleccionó el diámetro del reactor químico  $D=75$  mm. La longitud de onda crítica para este diámetro es igual que:

$$\lambda_{cr} = 3,41 \cdot D / 2 = 127,87 \text{ mm.}$$

25

La longitud de onda de la guía de ondas  $\hat{U}$  es:

$$\Lambda = \lambda_0 / (1 - (\lambda_0 / \lambda_{cr})^2)^{1/2} = 174,2 \text{ mm.}$$

30 En la Figura 3 se muestra el esquema del reactor químico. El reactor es una guía de ondas esférica con un diámetro de 75 mm, estando unido por una unidad hermética, por el lado del generador de microondas

(GM), y por el lado opuesto, por un pistón metálico. Se perforan unos taladros (T) (de 2-3 mm diámetro) en el pistón metálico (PM) para visualizar la descarga. La unidad hermética está diseñada para evitar que penetre un gas caliente procedente del reactor químico, dentro del sistema de guía de ondas. La unidad hermética (AH) está constituida por una placa de cuarzo, que se instala perpendicularmente a las guías de ondas. La placa de cuarzo aísla al vacío la cámara del reactor del sistema de guía de ondas. La hermeticidad deberá resistir al calentamiento de, hasta una temperatura de 600°C. El sistema de guía de ondas (desde el magnetrón hasta la placa de cuarzo) está presurizado por un gas SF<sub>6</sub> con el fin de evitar la interrupción de las microondas.

La salida de la cámara de mezcla está acoplada a la guía de ondas esférica, de tal manera que sus ejes sean perpendiculares entre sí. Se utiliza una aguja de wolframio puntiaguda (de 1-2 mm de diámetro) para iniciar la descarga de las microondas. Se inserta la aguja dentro del reactor químico (RQ), perpendicularmente a la guía de ondas, hasta la cámara de mezcla a través del taladro (T') en la pared de la guía de ondas. La aguja de wolframio se puede desplazar en dirección a su eje.

El termopar se utiliza para medir la temperatura en el reactor químico. Se inserta a través del taladro, que está situado de una manera diametralmente opuesta, al taladro para la aguja de wolframio. Se retira el termopar de la guía de ondas, en el momento que se inicia la descarga de las microondas en el reactor químico. La gama de las temperaturas medidas oscilará entre 300-1300°C.

El bloque del intercambiador de calor (IC) está diseñado de manera que pueda recuperar el calor del gas de síntesis de entrada, del vapor de combustible y de agua y del aire que alimentan las cámaras de entrada y de mezcla, así como para condensar el vapor de agua y combustible no

reactantes, para atrapar el polvo de carbono que pueda formarse en el reactor químico. La temperatura máxima del gas de síntesis en la entrada del intercambiador de calor es de 1200° Kelvin, mientras que la temperatura del gas de síntesis en la salida del intercambiador de calor es menor que 100°C.

5 El intercambiador de calor mantiene un funcionamiento continuo durante 1 hora (entre la purga del líquido). El intercambiador de calor consiste en una cámara que está acoplada a la pared de la guía de ondas esférica, de manera que sus ejes sean perpendiculares entre sí. Los ejes del intercambiador de calor y del reactor químico son iguales. El intercambiador de calor contiene

10 unos tubos inoxidables huecos, que están situados paralelamente al eje de dicho intercambiador de calor. Los vapores de combustible y de agua procedentes de los evaporadores de combustible y de agua y el aire del bloque de alimentación de aire, fluyen hacia el interior del intercambiador de calor y de los tubos inoxidables, de una manera opuesta al flujo del gas de síntesis que emana del reactor químico. El vapor de combustible se

15 caldea en el intercambiador de calor, desde una temperatura de 170°C hasta alcanzar 400°C. En este procedimiento anterior, se obtiene una potencia de 660 vatios del gas de síntesis. Después de pasar por el intercambiador de calor, una parte del vapor de combustible fluye hacia el interior de la

20 cámara de entrada, y la otra parte fluye hacia el interior de la cámara de mezcla.

El vapor de agua se caldea en el intercambiador de calor, desde una temperatura de 100°C hasta alcanzar 300°C, permitiendo así recuperar

25 una potencia de 170 vatios, después de que el vapor de agua del intercambiador de calor fluya hacia el interior de la cámara de mezcla.

El aire se caldea en el intercambiador de calor, desde una temperatura de 20°C hasta alcanzar 400°C, obteniéndose del gas de síntesis

30 una potencia de 1700 vatios, después de que el aire del intercambiador de calor fluya hacia el interior de la cámara de entrada.

El gas de síntesis transfiere al intercambiador de calor una potencia de 5000 vatios, cuando se enfría desde 1200 Kelvin hasta 300 Kelvin. De esta manera, el rendimiento del intercambiador de calor no será menor del 50%.

El bloque de evaporación del combustible (EC) está diseñado para la evaporación de un combustible líquido y puede estar funcionando continuamente durante 1 hora (entre el llenado). El volumen del evaporador de combustible es de 8 litros. El consumo del vapor de combustible es de 4,3 kg hora. La temperatura del vapor de combustible de salida es de 180°C. La potencia eléctrica del evaporador es de 1,7 kilovatios, la tensión de 220 voltios, la corriente eléctrica 8 A, la resistencia del calefactor de 27,5 Ohmios. El rendimiento del evaporador es del 50%. El evaporador está dotado de un manómetro de hasta 10 atmósferas y de un termopar en la conexión de salida.

El bloque de evaporación del agua (EA) está diseñado para la evaporación del agua y puede estar funcionando continuamente durante 1 hora (entre el llenado). El volumen del evaporador de agua es de 2,5 litros. El consumo del vapor de agua es de 1,6 kg hora. La temperatura del vapor de agua de salida es de 100°C. La potencia eléctrica del evaporador es de 2,3 Kilovatios, la tensión de 220 voltios, la corriente eléctrica 11 A, la resistencia del calefactor de 22 Ohmios. El rendimiento del evaporador es del 50%. El evaporador está dotado de un manómetro de hasta 10 atmósferas y de un termopar en la conexión de salida.

El bloque de alimentación (AA) de aire está diseñado para suministrar aire bombeado al Prototipo. La productividad de aire de su compresor es de 12 nanómetros<sup>3</sup> hora (16 kg hora). La presión de salida del aire no será menor de 3 atmósferas. El aire bombeado fluye dentro del

intercambiador de calor para recuperar el calor del gas de síntesis y posteriormente, dentro de la cámara de entrada.

### **Diseño Conceptual del Reactor Plasmacatalítico basado en una Descarga cuasiestacionaria.**

5

El convertidor plasmacatalítico de impulsos de combustible del motor en un gas de síntesis, se basa en el uso de una descarga de microondas de impacto periódico dotada de una alta potencia de impulsión (de 100-200 Kilovatios), en la pequeña duración de un impulso ( $1\mu s$ ) y en la gran porosidad del método de impacto periódico (alrededor de 1000 en la frecuencia de repetición de impulsos de 1 Kiloherzio). Dicho enfoque proporciona la pequeña relación  $P_{\bar{o}} / P_p$  de potencia eléctrica de la descarga  $P_{\bar{o}}$  hasta la potencia de caldeo preliminar del reactivo  $P_p$ .

15

Actualmente, el caldeo preliminar del reactivo (por cuenta de la oxidación), se transforma también en energía del sistema  $P_{química}$ , requerido para la realización del procedimiento endotérmico de conversión:  $P_p$  está próximo a  $P_{química}$ . Este hecho constituye la ventaja principal del convertidor de plasma de microondas. Al mismo tiempo, en una variable tecnológica del convertidor para efectuar el caldeo preliminar de un reactivo, es natural que se utilice energía de combustión (oxidación), una parte de combustible en oxígeno del aire. Por otra parte, existen unos dispositivos de plasma de microondas que permiten, actualmente, realizar un procedimiento de conversión a una parte del combustible. Es decir una descarga del soplete de las microondas cuasiestacionarias (la duración de un impulso de radiación es de alrededor de una décima de metro por segundo, la porosidad de un método de impacto periódico es de alrededor de 2). La estabilidad del funcionamiento de dichos dispositivos, a una presión atmosférica determinada, viene proporcionada por el uso de unas propiedades específicas de los resonadores de microondas. Siempre que la parte significativa de la

30

energía que se utiliza para el mantenimiento de la descarga eléctrica será válida, si se obtiene del procedimiento de quemar una parte de combustible en una zona de descarga, dicho convertidor mantendrá, la ventaja básica del convertidor de plasma de microondas, la pequeña relación  $P_{\delta} / P_{\text{química}}$  será deseable. Estas fuentes son, por término medio, mucho más poderosas que las análogas de impulsos (con una potencia máxima más baja). Por lo tanto, el convertidor casi fijo, en cualquier caso, está influido por los convertidores fijos de potencia de fabricación de hidrógeno de gran productividad. Al mismo tiempo, las fuentes cuasiestacionarias de radiación de microondas para el tipo de descarga dado son más baratas, más pequeñas y menos pesadas, lo cual es esencial para seleccionar una variable del convertidor. La fabricación del convertidor dotado de una potencia del orden de 1 Kilovatio, no causará ningún tipo de dificultades esenciales. Por lo tanto, según se ha descrito anteriormente, en la optimización de los flujos de potencia (lo primero de todo, la relación  $P_{\delta} / P_{\text{química}}$ ), dicho convertidor representa la necesidad urgente de obtener un diseño alternativo del Prototipo del sistema seleccionado. La variable del diseño conceptual del Prototipo del convertidor - basado en la descarga de microondas cuasiestacionaria - se describirá a continuación.

20

Según se ha indicado previamente, mediante el esquema en perspectiva del Prototipo del convertidor basado en el procedimiento parcial de oxidación de combustible, se indica también el esquema de la descarga del soplete de las microondas cuasiestacionarias. La descarga del tipo proporcionado, existe en una atmósfera de 500/1000 vatios. La salida del gas de síntesis del convertidor podría alcanzar el orden de 10-20 nanómetros<sup>3</sup>/hora, lo que corresponde a un depósito de energía en el reactivo inicial, del orden de 0,5 eV/mol. Dicho nivel de depósito de energía es característico para el esquema descrito anteriormente del convertidor basado en la descarga de impactos periódicos. De esta manera, el sistema proporcionado puede representarse por sí mismo, como el

30

catalizador del procedimiento de conversión en un depósito de energía de plasma bastante bajo. El esquema descrito anteriormente es conveniente para la realización del procedimiento parcial de oxidación del combustible en un gas de síntesis. De esta manera, no se necesita el reactivo caldeado  
5 previamente, dado que la reacción es exotérmica. Una porción básica de energía entra en el sistema, no como un plasma de descarga, sino durante la combustión. Por otra parte la energía asignada puede utilizarse parcialmente para realizar la conversión vapor-oxígeno del combustible. De esta manera, las proporciones de una mezcla de vapor de combustible, agua y aire se  
10 dotarán, de tal manera que todo el procedimiento de conversión se transforme en un procedimiento termoneutral. El diagrama del bloque del Prototipo del convertidor se muestra en la Figura 3. Para la evaporación del combustible y del agua (el agua - en la variable de conversión vapor-oxígeno), se utilizan dos generadores de vapor. (En las variables de un  
15 diseño, es posible inyectar un reactivo líquido en el reactor). El vapor de combustible y agua se mezclan con aire y se desplazan sobre una entrada de un plasmotrón del soplete de microondas.

Los parámetros de una fuente de radiación de microondas, que  
20 pueden utilizarse para diseñar el Prototipo del convertidor, del tipo proporcionado anteriormente (como ejemplo de una fuente de radiación se puede considerar el magnetron estándar de un horno microondas doméstico):

método casi fijo;  
25 frecuencia 2,45 Gigahertzios;  
potencia de impulso de 1,2 Kilovatios  
potencia media 600 vatios.

La mezcla de vapores de combustible, agua y aire nos remite a una  
30 zona de descarga a través de un tubo, que está constituido, simultáneamente, como un explorador interno de una línea coaxial

La salida de la radiación de microondas del resonador en una línea coaxial se realiza con la ayuda de un circuito cerrado de corriente. La cámara del reactor representa también al resonador de radiación de las microondas. Actualmente, el esquema electrodinámico del Convertidor, viene representado por el sistema que consiste en dos resonadores de microondas conectados entre sí. La presencia del resonador en la cámara del reactor facilitará la interrupción. Prácticamente, todo el gas pasa a través de un soplete del plasma. Se alcanzará un alto grado de operación evolutiva del reactivo, a través del plasma. Para dividir una cavidad del primer resonador y de la cámara de descarga, es necesario utilizar una condensación ajustada, la cual debería ser, simultáneamente, transparente a la radiación de las microondas. Dado que el caldeo preliminar (véase la Figura 3) solamente sirve para la evaporación de combustible y de agua, entonces el reactivo actuará en la cámara a una temperatura que no sobrepase los 400°C. De esta manera, para realizar una división ajustada del resonador y de la cámara, podrá utilizarse una condensación de teflon transparente de microondas.

Una de las ventajas del sistema descrito anteriormente es su solidez. Para alimentar un magnetrón es posible utilizar el suministro eléctrico simple, que no esté contenido en el rectificador. En contraposición al convertidor basado en la descarga de impactos periódicos, según el diseño proporcionado anteriormente, es posible que no se requiera el modulador que alimenta al magnetrón. Es posible utilizar también el magnetrón de un horno microondas. El sistema se distingue por su simplicidad y su bajo precio.

## REIVINDICACIONES

- 1<sup>a</sup>.- Método para la conversión plasmacatalítica de un combustible fósil (MF) en gas sintético (syn-gas), en el que se llevan a cabo reacciones entre los hidrocarburos presentes en dicho MF y aire o entre dichos hidrocarburos, vapor de agua y aire, que comprende:
- 5           precalentar el aire;
- incinerar parte del MF con lo que se obtienen unos productos de reacción y unos residuos;
- 10           mezclar dichos residuos con los productos de combustión y, opcionalmente, con vapor de agua, con lo que se obtiene una mezcla de reacción; y
- llevar dicha mezcla de reacción al interior de un reactor plasmacatalítico en donde el plasma actúa como catalizador acelerando la
- 15           conversión del MF en un gas de síntesis (syn-gas).
- 2<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1, en el que dicha aceleración plasmaquímica de conversión del MF en syn-gas se realiza bien pasando la mezcla de reacción a través de plasma de descarga periódica de impulsos en un descargador continuo de efecto pseudocorona a presión atmosférica, o bien pasando la mezcla de reacción a través de plasma de descarga de efecto antorcha cuasi-estacionaria con una longitud de impulso de radiación inferior a 100 milisegundos (ms).
- 20           3<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1, en el que en el reactor plasmacatalítico se establece un valor subcrítico de intensidad de campo eléctrico de impulsos de microondas, se inicia una descarga de inyectores de pseudocorona de microondas en los bordes de los elementos de la corona, y en los cabezales de los inyectores de microondas se establece un campo
- 25           eléctrico igual o superior a 1.000 kV/cm.
- 30

4<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 3, en el que la fuente de energía de microondas genera el conjunto de impulsos con una duración del impulso comprendida entre 0,1 y 1 microsegundos ( $\mu\text{s}$ ) y una relación de periodo de pulso a duración de pulso comprendida entre 100 y 1.000 en un intervalo de radiación de microondas incluido dentro de las bandas X y S, con potencia específica de impulso, que proporcionan el nivel necesario de campo eléctrico en el resonador y en los cabezales de los descargadores continuos de microondas.

5  
10 5<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 4, en el que la entrada de energía en plasma está comprendida entre 0,05 y 0,2 kWh/m<sup>3</sup>, controlándose de manera que el valor de entrada de energía en plasma no sobrepase el 10% del valor de la entalpía del reactivo a la temperatura de trabajo.

15 6<sup>a</sup>.- Método según las reivindicaciones 1 y 4 ó 5, en el que la conversión plasmacatalítica del MF en syn-gas se realiza mediante reacción entre los hidrocarburos presentes en dicho MF, vapor de agua y aire, y las temperaturas de los reactivos a la entrada del reactor plasmacatalítico están comprendidas entre 800 K y 15.000 K.

20 7<sup>a</sup>.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 6, en el que la relación entre la parte incinerada del MF y su residuo está comprendida entre 0,5 y 2.

25 8<sup>a</sup>.- Método según las reivindicaciones 1 y 4 ó 5, en el que la conversión plasmacatalítica del MF en syn-gas se realiza mediante reacción entre los hidrocarburos presentes en dicho MF y aire, y las temperaturas de los reactivos a la entrada del reactor plasmacatalítico están comprendidas entre 600 K y 1.100 K.

30

9<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 8, en el que la relación entre la parte incinerada del MF y su residuo está comprendida entre 0,4 y 2.

10 5 10<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 9, en el que la relación molar aire/MF a la entrada del reactor plasmacatalítico está comprendida entre 16 y 20.

10 11<sup>a</sup>.- Aparato para la conversión plasmacatalítica de combustibles fósiles en un gas rico en hidrógeno, según el método de una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el mismo participan un evaporador de combustible (EC), un evaporador de agua (EA) y un alimentador de aire (AA), que suministran las respectivas materias, a través de un intercambiador de calor (IC), el aire y parte del combustible a una cámara de entrada (CE) y el agua y el resto de combustible a una cámara de  
15 mezcla (CM), que recibe también las materias provenientes de la cámara de entrada (CE), alimentando dicha cámara de mezcla a un reactor químico (RQ) asistido por un generador de microondas (GM) para la obtención de un gas de síntesis (GS).

20 12<sup>a</sup>.- Aparato para la conversión plasmacatalítica de combustibles fósiles en un gas rico en hidrógeno, según reivindicación 11, caracterizado porque la cámara de entrada (CE) incorpora una pluralidad de inyectores (I) en disposición axial, para el combustible y el aire, dispuestos alternadamente, y se continua sin solución de continuidad en la cámara de  
25 mezcla (CM), en la que se establecen radialmente los inyectores (I) de agua y combustible.

30 13<sup>a</sup>.- Aparato para la conversión plasmacatalítica de combustibles fósiles en un gas rico en hidrógeno, según reivindicación 11, caracterizado porque el generador de microondas (GM) consta de un modulador, un magnetrón, .. sistema de guía de ondas y una unidad para la entrada de

energía de las microondas dentro del reactor (RQ).

14<sup>a</sup>.- Aparato para la conversión plasmacatalítica de combustibles fósiles en un gas rico en hidrógeno, según reivindicación 11, caracterizado porque el reactor químico (RQ) consiste en una guía de ondas esférica con un acoplamiento hermético (AH) al generador de microondas (GM), con un pistón metálico (PM) en el lado opuesto, provisto de unos taladros (T) para visualizar la descarga de las microondas, descarga que se inicia con una aguja de wolframio puntiaguda inserta en el reactor químico (RQ), concretamente en un taladro (T') de la pared de la guía de ondas, siendo dicha aguja de wolframio desplazable en dirección a su eje.

15 15<sup>a</sup>.- Aparato para la conversión plasmacatalítica de combustibles fósiles en un gas rico en hidrógeno, según reivindicación 14, caracterizado porque el citado acoplamiento hermético (AH) está constituido por una placa de cuarzo que se instala perpendicularmente a las guías de onda.

20 16<sup>a</sup>.- Aparato para la conversión plasmacatalítica de combustibles fósiles en un gas rico en hidrógeno, según reivindicación 11, caracterizado porque el intercambiador de calor (IC) consiste en una cámara acoplada a la pared de la guía de ondas esférica correspondiente al reactor químico, de manera que sus ejes sean perpendiculares entre sí, situándose en su seno tubos inoxidable para entrada del agua, el combustible y el aire en disposición paralela a su propio eje.

25

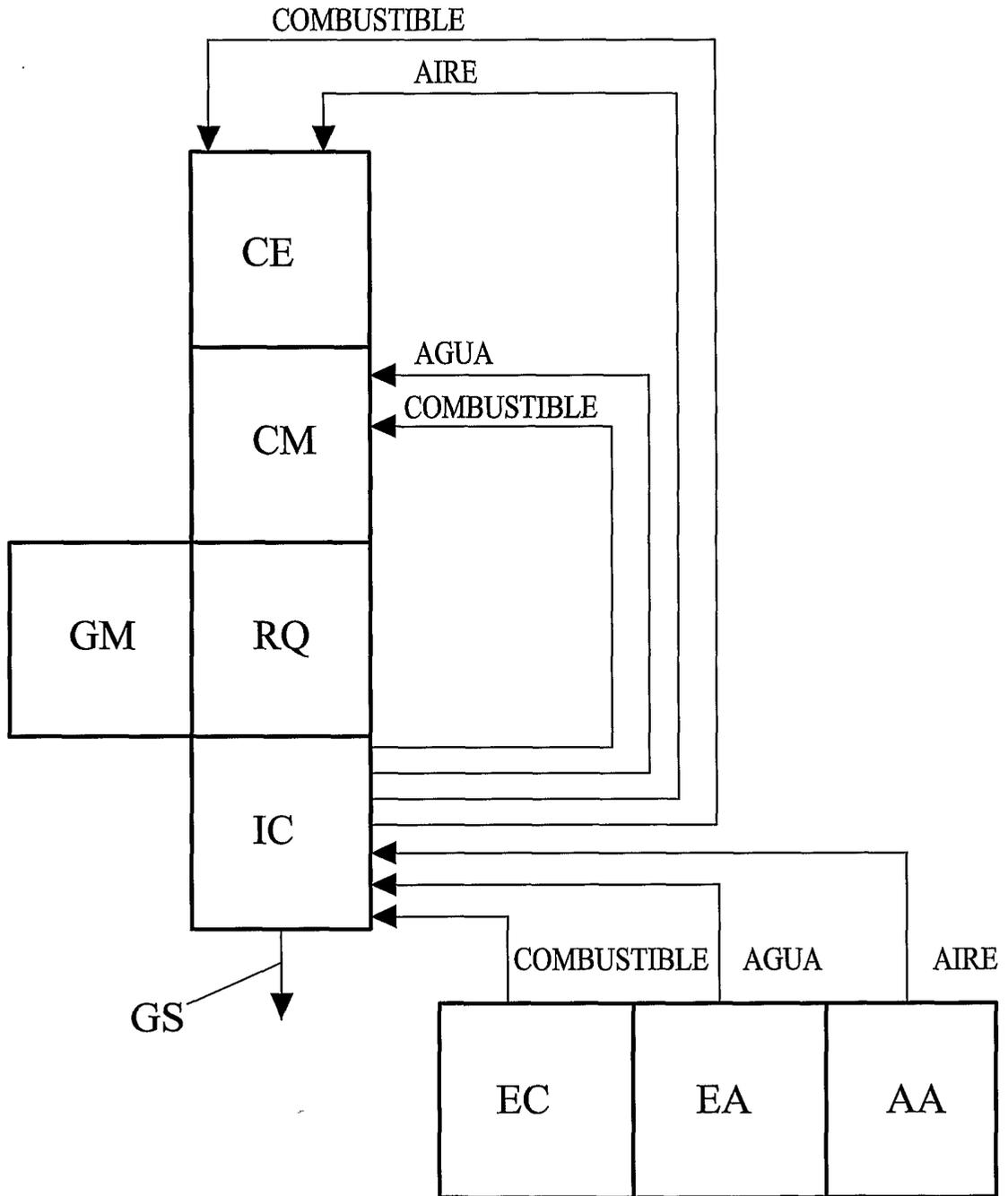


FIG. 1

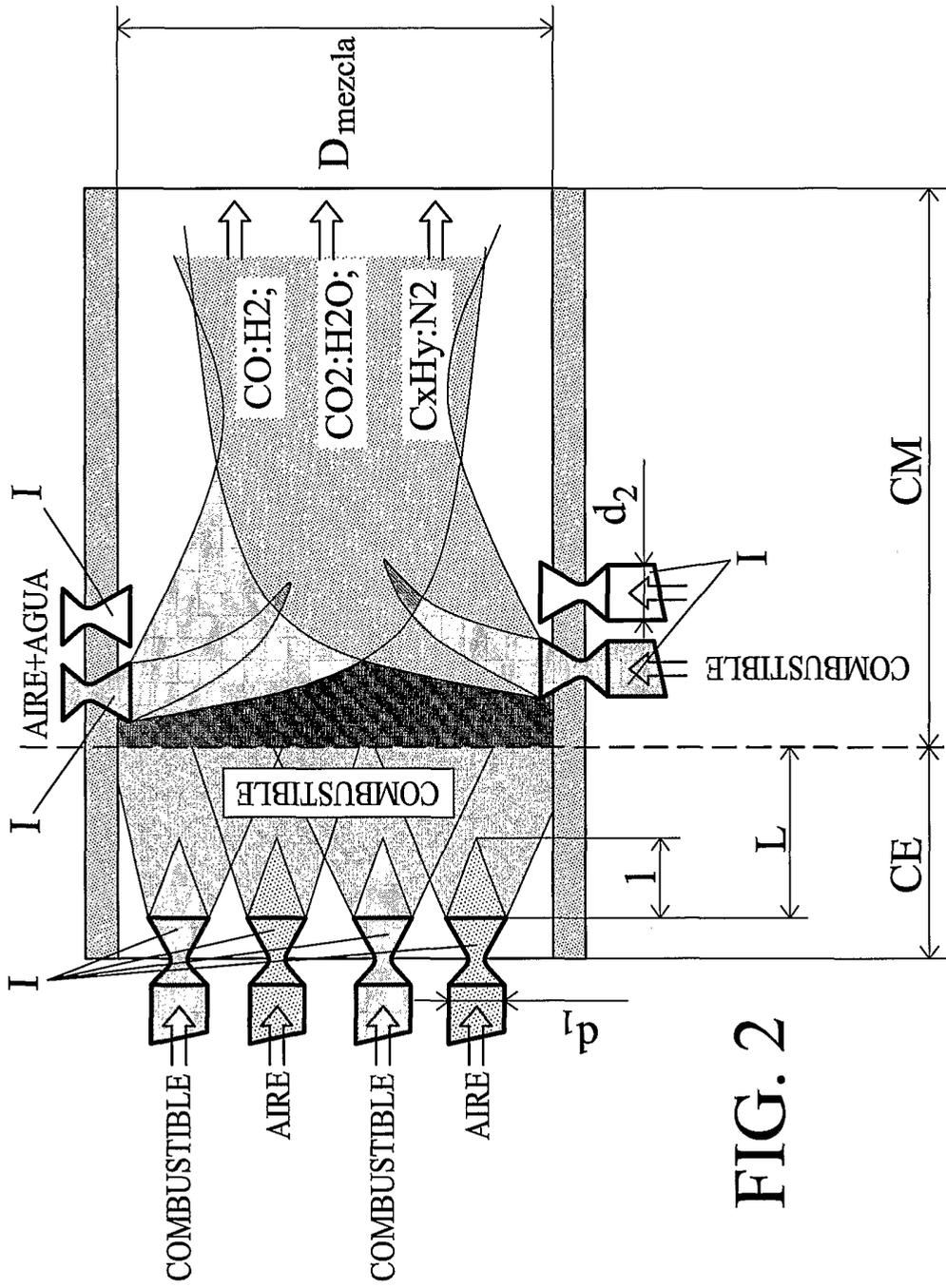


FIG. 2

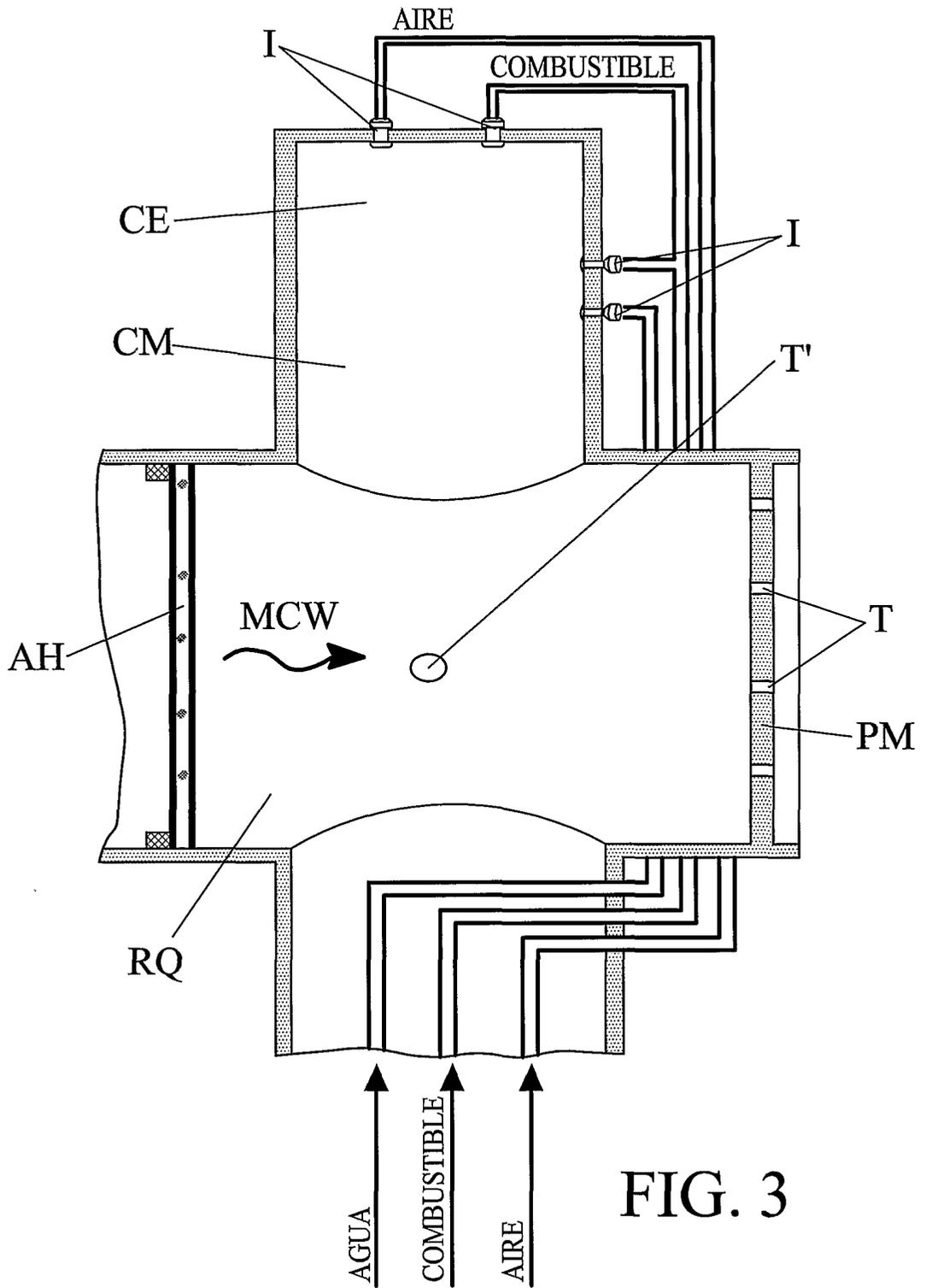


FIG. 3

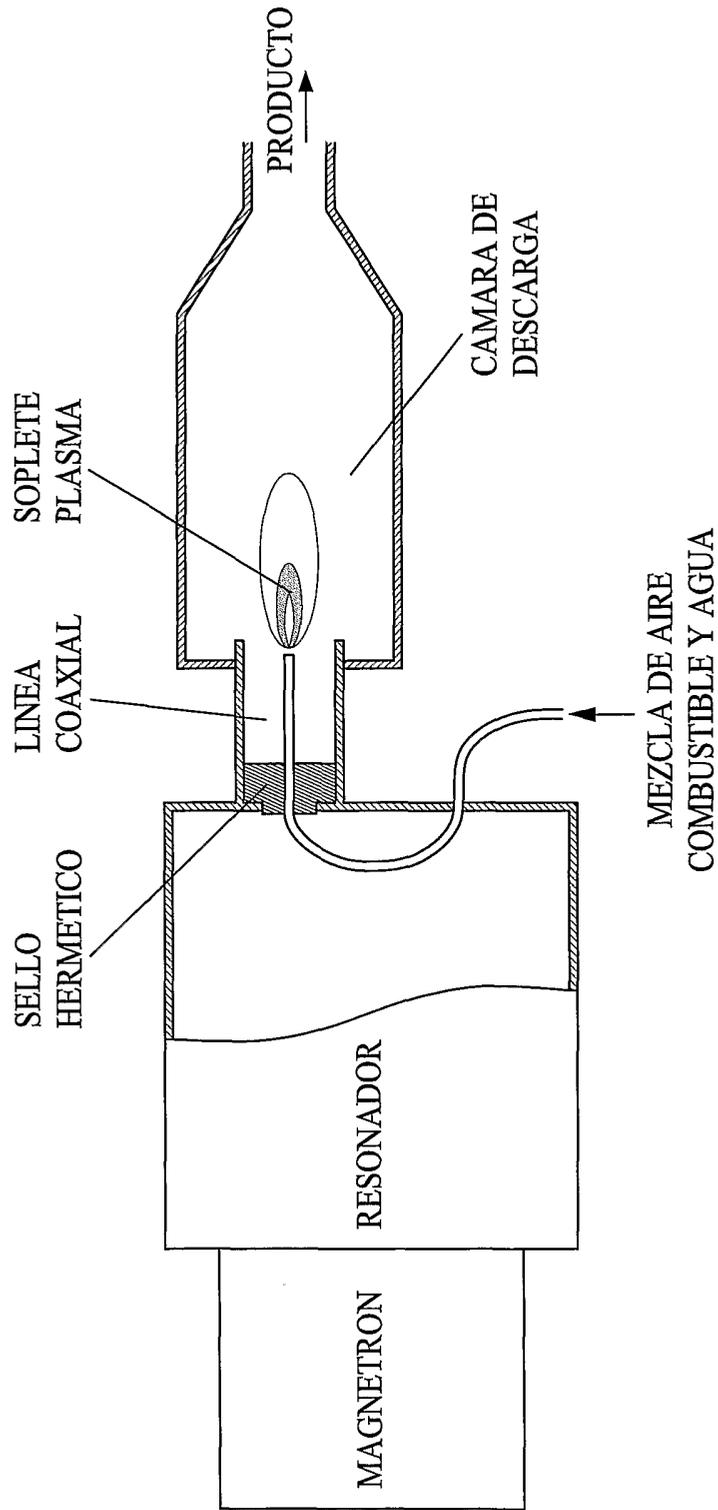


FIG. 4

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/ES 00/00380

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7 : C01B 3/34, F02B 51/04, F02B 43/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 : C01B, F02B, H05H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
OEPM PAT, EPO DOC, WPI, PAJ.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00/26518 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 11 May 2000 (11.05.00), page 3, lines 5 - 32; page 5, line 1- page 6, line 31; claims 1 - 7, 11, 12; figure 3.	1, 11 6, 8
Y A	GB 355 210 A (RUHRCHEMIE, AG) 1931, page 2, lines 19 - 28, 41 - 46; claims 8.	6, 8 3
X	US 5 887 554 A (COHN et al.) 30 March 1999 (30.03.99), column 8, line 62 - column 10, line 18; figures 8, 9.	1, 11
X A	ES 2 119 224 T3 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 1 October 1998 (01.10.98), page 4, lines 7 - 12; page 8, lines 12 - 17; figure 10.	1 6, 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 31 January 2001 (31/01/01)		Date of mailing of the international search report 6 February 2001 (06/02/01)
Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 00/00380

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 409 784 A (BROMBERG et al.) 25 April 1995 (25.04.95)	
A	WO 92/02448 A1 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 20 February 1992 (20.02.92)	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 00/00380

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0026518 A	11-05-2000	NONE	
GB 355 210 A		NONE	
US 5 887 554 A	30-03-1999	NONE	
ES 2 119 224 T	01-10-1998	WO 9506194 A AU 7671694 A US 5425332 A US 5437250 A EP 0715683 AB AT 166135 T DE 69410276 D DE 69410276 T	02-03-1995 21-03-1995 20-06-1995 01-08-1995 12-06-1996 15-05-1998 18-06-1998 17-12-1998
US 5 409 784 A	25-04-1995	WO 9517021 A	22-06-1995
WO 9202448 A	20-02-1992	CA 2084196 A US 5266175 A	01-02-1992 30-11-1993

**INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL**

Solicitud interna: l n°  
PCT/ ES 00/ 00380

**A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD**

CIP<sup>7</sup> C01B 3/34, F02B 51/04, F02B 43/10

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP<sup>7</sup>

**B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA**

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP<sup>7</sup> C01B, F02B, H05H

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

OEPMPAT, EPODOC, WPI, PAJ.

**C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES**

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X Y	WO 00/26518 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 11 Mayo 2000 (11.05.00), página 3, líneas 5 - 32; página 5, línea 1- página 6, línea 31; reivindicaciones 1 - 7, 11, 12; figura 3.	1, 11 6, 8
Y A	GB 355 210 A (RUHRCHEMIE, AG) 1931, página 2, líneas 19 - 28, 41 - 46; reivindicación 8.	6, 8 3
X	US 5 887 554 A (COHN et al.) 30 Marzo 1999 (30.03.99), columna 8, línea 62 - columna 10, línea 18; figuras 8, 9.	1, 11
X A	ES 2 119 224 T3 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 1 Octubre 1998 (01.10.98), página 4, líneas 7 - 12; página 8, líneas 12 - 17; figura 10.	1 6, 8

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos anexo  Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

\* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 31 Enero 2001 (31.01.01)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

06 FEB 2001 06.02.01

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Funcionario autorizado

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.  
n° de fax (+34) 913495304

R. R. Amengual Matas

n° de teléfono (+ 34) 913495350

**INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL**

Solicitud internacional n°  
PCT/ES 00/00380

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES	
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°	
A	US 5 409 784 A (BROMBERG et al.) 25 Abril 1995 (25.04.95)		
A	WO 92/02448 A1 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 20 Febrero 1992 (20.02.92)		

**INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL**

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°  
PCT/ES 00/00380

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 0026518 A	11-05-2000	NINGUNO	
GB 355 210 A		NINGUNO	
US 5 887 554 A	30-03-1999	NINGUNO	
ES 2 119 224 T	01-10-1998	WO 9506194 A AU 7671694 A US 5425332 A US 5437250 A EP 0715683 AB AT 166135 T DE 69410276 D DE 69410276 T	02-03-1995 21-03-1995 20-06-1995 01-08-1995 12-06-1996 15-05-1998 18-06-1998 17-12-1998
US 5 409 784 A	25-04-1995	WO 9517021 A	22-06-1995
WO 9202448 A	20-02-1992	CA 2084196 A US 5266175 A	01-02-1992 30-11-1993