

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 441**

51 Int. Cl.:

F24J 2/05 (2006.01)

F24J 2/14 (2006.01)

F24J 2/46 (2006.01)

F24J 2/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2010 E 10770824 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2494279**

54 Título: **Tubo absorbedor y procedimiento para la carga y descarga reversible de un material rarefactor**

30 Prioridad:

27.10.2009 DE 102009046064

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.08.2014

73 Titular/es:

**SCHOTT SOLAR AG (100.0%)
Hattenbergstrasse 10
55122 Mainz, DE**

72 Inventor/es:

KUCKELKORN, THOMAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 487 441 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tubo absorbedor y procedimiento para la carga y descarga reversible de un material rarefactor.

La presente invención se refiere a un tubo absorbedor, especialmente para colectores solares en centrales térmicas solares, que comprende un tubo metálico para la conducción y el calentamiento de un medio portador de calor, un tubo envolvente que rodea al tubo metálico para formar un espacio anular evacuable, una pared que se extiende entre el tubo envolvente y el tubo metálico para obturar el espacio anular, y un material rarefactor para atrapar el hidrógeno libre que se encuentra en el espacio anular. La invención se refiere además a un procedimiento para la carga y descarga reversible de un material rarefactor con hidrógeno libre. La invención se refiere además a un dispositivo para la evacuación de hidrógeno libre de un espacio anular de un tubo absorbedor, así como a un procedimiento correspondiente.

Los colectores solares pueden ser equipados por ejemplo con un espejo parabólico, también llamado espejo colector, y ser empleados en las llamadas centrales de colectores cilindro-parabólicos. En las centrales de colectores cilindro-parabólicos conocidas es empleado como medio portador del calor un aceite térmico que puede ser calentado hasta aproximadamente 400° C con ayuda de los rayos solares enfocados sobre el tubo absorbedor por los espejos parabólicos. El tubo absorbedor, por regla general, consiste en un tubo metálico que presenta una capa que absorbe la radiación y un tubo envolvente que está hecho típicamente de vidrio y que rodea el tubo metálico. El medio portador de calor calentado es dirigido a través del tubo metálico, y alimentado por ejemplo a un dispositivo para la generación de vapor de agua, con el que en un proceso térmico la energía térmica es convertida en energía eléctrica. El tubo metálico y el tubo envolvente se extienden paralelos y concéntricos entre sí. Entre el tubo metálico y el tubo envolvente se forma un espacio anular que está obturado axialmente por una pared que generalmente está hecha de metal. Los tubos absorbedores individuales son de hasta 4 m de longitud y son soldados para formar bucles de campos solares con una longitud total de hasta 200 m. Tubos absorbedores de este tipo son conocidos, por ejemplo, por el documento DE 102 31 467 B4.

Al aumentar el envejecimiento del aceite térmico empleado como medio portador de calor se libera el hidrógeno libre que está disuelto en el aceite térmico. La cantidad de hidrógeno liberado depende por un lado del aceite térmico utilizado y del mantenimiento del aceite térmico por parte del explotador, pero, por otro lado, también de la cantidad de agua que entra en contacto con el aceite térmico. El hidrógeno liberado, debido a la permeación a través del tubo metálico, pasa al espacio anular evacuado, de modo que la tasa de permeación a través del tubo metálico aumenta también al crecer la temperatura de funcionamiento del tubo metálico. Como consecuencia de ello, aumenta también la presión en el espacio anular, lo que a partir de una presión entre 0,0001 mbar y 0,001 mbar tiene como consecuencia un aumento de la conducción de calor a través del espacio anular, que a su vez conduce a un aumento de las pérdidas térmicas y a un grado de eficiencia menor del tubo absorbedor o del colector solar.

Para evitar el aumento de la presión en el espacio anular y con ello prolongar la vida útil del tubo absorbedor, el hidrógeno que llega al espacio anular puede ser atrapado por los llamados materiales rarefactores. La capacidad de absorción de los materiales rarefactores, sin embargo, es limitada. Después de alcanzar el límite de la capacidad, sube la presión en el resquicio anular hasta que está en equilibrio con el hidrógeno libre disuelto en el aceite térmico. La presión de equilibrio es de algunos mbar de acuerdo con las investigaciones hechas hasta ahora. Por el hidrógeno se produce un aumento de la conducción de calor en el resquicio anular con las consecuencias adversas mencionadas antes para la eficiencia del colector solar. Tubos absorbedores que están dotados de materiales rarefactores en el espacio anular son conocidos, por ejemplo, por el documento WO 2004/063640 A1.

Por el documento DE 10 2005 057 276 B3 es conocido un tubo absorbedor en el que gas noble es introducido en el espacio anular cuando la capacidad del material rarefactor está agotada. Los gases nobles presentan una baja conductividad térmica, de modo que se puede reducir la conducción de calor a través del resquicio anular, a pesar de la presencia de hidrógeno libre.

En los dos dispositivos mencionados antes, el hidrógeno libre que llega al espacio anular se mantiene atrapado hasta que la capacidad de absorción del material rarefactor se agota. La cantidad de gas noble que puede ser introducida en el espacio anular según el documento DE 10 2005 057 276 B3 está igualmente limitada, por lo que ambas medidas pueden aumentar la vida útil del tubo absorbedor sólo dentro de ciertos límites.

El documento EP 0286 281 A1 muestra un tubo absorbedor que comprende una membrana a través de la cual puede ser transportado hidrógeno libre hacia fuera del espacio anular para mantener pequeña la concentración de hidrógeno libre en el espacio anular.

El documento DE 29 33 901 A1 da a conocer un colector solar en el que dentro del tubo envolvente de vidrio está dispuesto un material rarefactor. En las proximidades del material rarefactor está dispuesto igualmente un cuerpo incandescente colocado dentro del tubo envolvente de vidrio, el cual puede ser llevado a una temperatura desde 300 hasta 200° C para craquear el gas residual.

El documento DE 10 2005 022 183 B3 da a conocer un tubo absorbedor con un dispositivo de compensación de la dilatación entre el tubo metálico y el tubo envolvente de vidrio. El elemento de conexión del dispositivo de

compensación de la dilatación presenta una ventana para hidrógeno. En el interior del tubo absorbedor está dispuesto un material rarefactor cuya activación puede realizarse también mediante calentamiento por fuera.

5 El documento DE 26 35 262 A1 da a conocer un colector solar que presenta un material que absorbe hidrógeno y que desprende hidrógeno. Mediante un dispositivo de calentamiento conectable y desconectable es controlada la absorción de hidrógeno o cesión de hidrógeno del material.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es indicar un tubo absorbedor que presente una mayor vida útil en comparación con los tubos absorbedores conocidos por el estado de la técnica.

10 El objeto se consigue mediante un tubo absorbedor del tipo mencionado al principio que está caracterizado por un dispositivo de variación de la temperatura para cambiar la temperatura del material rarefactor y de la pared, y por una membrana que puede ser atravesada por el hidrógeno libre para evacuar el hidrógeno libre del espacio anular, de modo que el dispositivo de variación de la temperatura cambia la temperatura de la membrana.

Por dispositivo de variación de la temperatura se entenderá así cualquier dispositivo que esté en situación de provocar un cambio de la temperatura del material rarefactor y/o de la pared, tanto una elevación como una reducción.

15 La capacidad de absorción del material rarefactor para el hidrógeno libre depende de la temperatura. En los materiales rarefactores empleados habitualmente la capacidad de absorción aumenta al descender la temperatura. Según la invención, por lo tanto, es posible elevar la capacidad de absorción en uso del tubo absorbedor por enfriamiento del material rarefactor. Por selección de un material adecuado, por otro lado, aumenta fuertemente la tasa de permeación del hidrógeno libre a través de la pared con el aumento de temperatura de la pared, mientras
20 que a las temperaturas que reinan normalmente en el funcionamiento, la pared obtura el espacio anular con estanqueidad al gas.

Si la capacidad de absorción del material rarefactor se agota y ya no se puede aumentar convenientemente por enfriamiento, según la invención la temperatura del material rarefactor y de la pared son incrementadas mediante el dispositivo de variación de la temperatura. Debido al descenso de su capacidad de absorción el material rarefactor
25 emite ahora hidrógeno libre al espacio anular que puede difundirse a través de la pared y fuera del espacio anular. Este proceso de difusión se ve favorecido al aumentar la presión en el espacio anular por el aumento de la concentración de hidrógeno libre.

Tan pronto como el hidrógeno cedido por el material rarefactor ha sido evacuado del espacio anular, la temperatura es descendida de nuevo al valor original, concretamente a la temperatura de funcionamiento, de manera que se
30 reduce de nuevo la tasa de permeación a través de la pared y aumenta la capacidad de absorción de hidrógeno del material rarefactor. Ahora el hidrógeno libre emitido por el medio portador de calor y que llega al espacio anular puede ser atrapado de nuevo por el material rarefactor hasta que se agota la capacidad máxima. Entonces se realiza de nuevo el cambio de temperatura descrito anteriormente. Este proceso se puede repetir cualquier número de veces, por lo que la vida útil del tubo absorbedor se puede aumentar de manera significativa, lo que hace que el
35 funcionamiento de centrales térmicas solares sea notablemente más eficiente.

El material rarefactor es comprimido normalmente en porciones cilíndricas (pastillas). Durante la carga del material rarefactor con hidrógeno se forman hidruros, que conducen a un cambio en el volumen y por lo tanto a una
40 formación de partículas. Según la invención, es posible efectuar el cambio de temperatura y la descarga del material rarefactor ya antes de alcanzar el nivel de carga crítica, con el fin de evitar la formación de partículas del material rarefactor. La formación de partículas es desfavorable, ya que al menos las partículas pequeñas que no pueden ser retenidas, puede moverse libremente en el espacio anular y allí conducir a incrementos locales de temperatura (puntos calientes) o como capa de polvo empeorar la transmisión, lo que afecta de forma desfavorable a la vida útil y eficiencia del tubo absorbedor.

Está prevista una membrana que puede ser atravesada por el hidrógeno libre para evacuar el hidrógeno libre del espacio anular. La membrana es impermeable para otros tipos de gas. La membrana está hecha preferiblemente de
45 paladio, niobio o hierro puro, o aleaciones en las que están contenidos los materiales mencionados. Puede ser protegida adicionalmente de la corrosión por un recubrimiento adecuado. La membrana puede ser insertada en la pared y ser configurada de manera que la dependencia de la temperatura de la tasa de permeación del hidrógeno sea optimizada a las temperaturas que reinan durante el funcionamiento del tubo. Las membranas de paladio pasivizan por debajo de 200° C. Mediante calentamiento puede ser activada la membrana. En las soluciones conocidas hasta ahora las membranas fueron integradas en la envoltura de vidrio o en la zona de transición entre el
50 vidrio y el fuelle de metal (véanse los documentos EP286281 o US4892142). Asimismo la membrana debe servir para una permeación continua del hidrógeno a una presión diferencial baja (<0,0001 mbar en el espacio anular, 0,00005 mbar en la atmósfera) desde el espacio anular a la atmósfera. Estas soluciones tienen el inconveniente de
55 que la temperatura de la membrana no está definida. Con ello puede lograrse, por un lado, una pasivación al estar por debajo del límite de temperatura crítica de la membrana, con lo cual se eleva la presión interior. Por otra parte, por radiación directa puede producirse un calentamiento demasiado fuerte que conduzca a altas tensiones en el vidrio o en la zona de transición y provoque la rotura del tubo envolvente. La alta tasa de rotura de esta forma de

realización es conocida por el funcionamiento de la central eléctrica Kramer Junction en California. Si se elige una membrana que presente una tasa de permeación que dependa fuertemente de la temperatura, un ligero aumento de la temperatura de la membrana basta para evacuar el hidrógeno libre del espacio anular sin que penetren gases de fuera en el espacio anular. El gasto energético para el calentamiento puede así mantenerse bajo.

5 El dispositivo de variación de la temperatura cambia la temperatura de la membrana. En el ejemplo de realización descrito anteriormente, la temperatura de la membrana cambia por un cambio de la temperatura de la pared, tiene lugar así un cambio indirecto en la temperatura de la membrana por conducción de calor desde la pared a la membrana. En este ejemplo de realización la temperatura de la membrana es cambiada directamente, lo que es ventajoso energéticamente. La temperatura del material rarefactor es modificada indirectamente a través de la
10 membrana. Por lo tanto, tiene lugar un cambio de temperatura por el dispositivo de variación de la temperatura a través de la membrana hacia el material rarefactor.

En una realización preferida de la presente invención, en la que el material rarefactor está dispuesto en el espacio anular, el dispositivo de variación de la temperatura está dispuesto por fuera del espacio anular y opuesto al material rarefactor. Gracias a la colocación del dispositivo de variación de la temperatura por fuera del espacio anular, este
15 es muy accesible, por lo que puede ser montado y reparado de forma fácil sin tener que intervenir en el espacio anular. La disposición del material rarefactor en el espacio anular opuesto al dispositivo de variación de la temperatura garantiza que las variaciones de temperatura acometidas actúan también realmente sobre el material rarefactor.

En un ejemplo de realización preferido en el que la pared comprende un elemento de transición y un anillo exterior, la membrana está dispuesta en o sobre el elemento de transición y/o el anillo exterior. Los elementos de transición y los anillos exteriores son componentes habituales de los dispositivos de compensación de la dilatación conocidos, con los que es compensada la diferente dilatación del tubo envolvente y el tubo metálico y el espacio anular es cerrado con estanqueidad al gas durante el funcionamiento del tubo absorbedor. No es necesario fabricar todo el
20 anillo exterior o todo el elemento de transición como membrana, sino que basta con un sector determinado, por lo que pueden reducirse los costes de fabricación. También pueden ser empleados dispositivos de compensación de dilatación corrientes en el mercado, que solo deben ser dotados de la membrana, de manera que el gasto adicional de fabricación es bajo.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, en la que el tubo absorbedor presenta un fuelle para la compensación de las diferentes dilataciones del tubo envolvente y el tubo metálico, la membrana está dispuesta
30 en o sobre el fuelle. También con ello puede conseguirse una realización barata del principio de la invención.

Preferiblemente, la membrana está hecha de hierro, paladio, o niobio. Estos tres elementos se caracterizan por una dependencia de la temperatura de su tasa de permeación de hidrógeno adecuada a las condiciones que reinan en el funcionamiento del tubo absorbedor.

Ventajosamente, el fuelle y/o la pared comprenden una zona dopada para aumentar la permeabilidad del hidrógeno libre. Aquí pueden ser introducidos por ejemplo átomos de paladio en el material base del fuelle o de la pared. Los procedimientos de dopado hoy en día pueden ser realizados con bajo coste, por ejemplo, por difusión, sublimación desde la fase de vapor o bombardeo mediante cañones de partículas de alta energía bajo vacío. En el dopado son introducidas en el material base solo pequeñas cantidades de átomos extraños, lo que es suficiente para influir en
35 gran medida en la tasa de permeación. La cantidad de paladio o niobio empleada, por tanto, puede mantenerse muy baja y se puede conseguir un ahorro de costes, que compensa el costo del procedimiento de dopado adicional.

En un perfeccionamiento de la invención, el material rarefactor se llena en un recipiente que está fijado al anillo exterior y/o en el elemento de transición. El material rarefactor es generalmente comprimido en pastillas. Al aumentar la carga del material rarefactor con hidrógeno libre se forman hidruros que destruyen las piezas cilíndricas, de manera que se desintegran en muchas partículas pequeñas. Realmente también hidrógeno libre se puede
45 almacenar en el material rarefactor y la capacidad de absorción del material rarefactor no varía. Sin embargo, las partículas pequeñas se distribuyen de forma incontrolada en el espacio anular, donde son calentadas por los rayos del sol reflejados y forman puntos calientes locales en el espacio anular, lo que influye negativamente de forma notable en la producción de calor y la vida útil del tubo absorbedor. Con ayuda del recipiente, el material rarefactor es fijado de forma duradera en un lugar, de modo que los inconvenientes antes mencionados no se producen. En particular, el material rarefactor puede ser empleado también en forma de polvo. Además, los recipientes pueden ser llenados con el material rarefactor ya antes del montaje por fuera del espacio anular, de manera que los recipientes llenos sólo tienen que ser insertados en el espacio anular, por lo que se simplifica la fabricación del tubo absorbedor. También se pueden unir al anillo exterior o al elemento de transición ya antes del montaje del tubo absorbedor, por ejemplo, por grapado o soldadura.

55 Preferiblemente, el recipiente tiene agujeros para incrementar la accesibilidad del material rarefactor para el hidrógeno libre en el espacio anular. Estos agujeros pueden ser microagujeros cortados con láser, a través de los cuales el hidrógeno pueda pasar fácilmente pero no el material rarefactor. De esta manera, el hidrógeno puede depositarse fácilmente en el material rarefactor y retirarse de este de nuevo sin que el material rarefactor, especialmente en forma de polvo, pueda distribuirse sin control en el espacio anular.

- 5 En una realización ventajosa, el recipiente está diseñado como un manguito de tejido. El manguito de tejido es flexible y puede ser insertado en el espacio anular sin otros dispositivos de fijación. Es ventajoso aquí que puede ser llenado con el material rarefactor en estado estirado pero montado en el espacio anular en estado curvo. Para este fin, el manguito de tejido presenta en sus dos extremos un dispositivo de conexión que se puede cerrar, con el que puede ser colocado, por ejemplo, en el fuelle, donde es fijado por fricción. No hay que atenerse a un lugar de montaje específico, sino que el manguito de tejido puede ser dispuesto en cualquier lugar en el espacio anular.
- 10 Preferiblemente, el anillo exterior presenta un saliente que sobresale en el material rarefactor y el dispositivo de variación de la temperatura está dispuesto en la zona del saliente. De esta manera, la superficie utilizable para transferencia de calor aumenta, de manera que es posible configurar los cambios de temperatura del material rarefactor de forma más eficiente.
- 15 En un perfeccionamiento preferido de la presente invención, el anillo exterior presenta una escotadura en la zona del saliente en la que se extiende el dispositivo de variación de la temperatura. Esta configuración hace que sea posible llevar la fuente de calor o disipador de calor muy cerca del material rarefactor, de manera que la transferencia de calor se pueda optimizar aún más.
- 20 El tubo absorbedor según la invención es así perfeccionado, de modo que el anillo exterior presenta una abertura que apunta al material rarefactor y que está cerrada por la membrana. La membrana puede así estar dispuesta en la propia abertura o estar realizada como una tapa que cierra la abertura. En este perfeccionamiento, la membrana puede ser ya adaptada a las dimensiones de la abertura, de manera que sólo tiene que ser empujada sobre ella o insertada en ella, lo cual es ventajoso desde un punto de vista de la fabricación.
- 25 En una realización preferida de la presente invención, el anillo exterior y/o el miembro de transición presentan un sector que encierra al menos parcialmente al material rarefactor. De esta forma, la superficie utilizable para transferencia de calor aumenta, de manera que las variaciones de temperatura del material rarefactor pueden configurarse más eficazmente. El sector puede estar curvado visto desde fuera del espacio anular, de manera que se aumenta la superficie utilizable para transferencia de calor por el entorno del tubo absorbedor.
- 30 La membrana está dispuesta preferentemente en el sector. Con ello el hidrógeno libre que es cedido por el material rarefactor puede ser evacuado de manera efectiva del espacio anular.
- 35 Preferiblemente, el dispositivo de variación de la temperatura es adyacente al sector. Como consecuencia, las variaciones de temperatura generadas por el dispositivo de variación de la temperatura a través de la superficie ampliada por el sector son aprovechadas para la transferencia de calor, de manera que la temperatura del material rarefactor se puede modificar de una manera muy eficaz.
- 40 En otra realización de la presente invención en la que el fuelle presenta uno o más pliegues, el dispositivo de variación de la temperatura discurre al menos parcialmente en los pliegues del fuelle. El gasto de fabricación necesario para ello es bajo, y además no se necesitan medidas de fijación adicionales. Puesto que el fuelle es al menos parcialmente adyacente al espacio anular, es posible aquí una variación efectiva de la temperatura del material rarefactor.
- 45 Preferiblemente, el dispositivo de variación de la temperatura está diseñado como un dispositivo de calentamiento. Aunque en esta forma de realización no es posible un enfriamiento de la membrana o de la pared, sin embargo, el proceso de la carga y descarga del material rarefactor según la invención se puede realizar de manera eficiente con medios técnicos sencillos y disponibles comercialmente.
- 50 Preferiblemente, el dispositivo de calentamiento comprende un alambre de calentamiento. Un alambre de calentamiento tiene la ventaja de que puede ser instalado de forma flexible y adaptado a las condiciones geométricas en el tubo absorbedor. En particular, se puede disponer bien en la escotadura del anillo exterior.
- 55 En una realización preferida del tubo absorbedor según la invención, el dispositivo de calentamiento comprende una bobina eléctrica y un disco de metal para el calentamiento por inducción del material rarefactor. Puesto que el espacio anular está cerrado con estanqueidad al gas y es evacuado, no es posible, o lo es solo con un esfuerzo excesivo, llevar conducciones y cables desde el exterior al espacio anular sin poner en peligro la estanqueidad. Con la bobina eléctrica, el disco de metal puede ser calentado por inducción sin contacto, independientemente de si el disco de metal se encuentra dentro o fuera del espacio anular. Con una disposición apropiada del disco de metal es posible calentar el material rarefactor directamente, por lo que ahora la membrana se calienta indirectamente. En este caso, tiene lugar una variación de la temperatura por el dispositivo de variación de la temperatura a través del material rarefactor hacia la membrana.
- Preferiblemente, el dispositivo de variación de la temperatura incluye un tubo térmico y/o un módulo fotovoltaico. En esta realización, por un lado, se puede transportar el calor a través de largas distancias. Así que permiten producir calor en cualquier punto y llevarlo allí donde se necesita. También pueden disipar el calor de lugares que necesitan ser enfriados. Esto tiene ventajas en cuanto a la construcción, ya que el dispositivo de variación de la temperatura no tiene que estar ubicado directamente sobre el tubo absorbedor, con lo que se evitan problemas derivados de la

falta de espacio de construcción. Con un módulo fotovoltaico puede además proporcionarse calor de forma favorable y respetuosa con el medio ambiente.

5 En una realización particularmente preferida del tubo absorbedor, el dispositivo de variación de la temperatura comprende un dispositivo de enfriamiento. La ventaja de ello es que el calor puede ser disipado activamente del tubo de absorbedor y se puede ajustar la temperatura del material rarefactor.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la carga y descarga reversible de un material rarefactor con hidrógeno libre en un tubo absorbedor, que comprende las siguientes etapas:

- Cargar el material rarefactor a una primera temperatura,
- 10 - Cambiar la temperatura del material rarefactor a una segunda temperatura mediante un dispositivo de variación de la temperatura,
- Descargar el material rarefactor a la segunda temperatura, y
- Cambiar la temperatura del material rarefactor a la primera temperatura mediante el dispositivo de variación de la temperatura.

15 Este procedimiento se puede aplicar tan a menudo como se desee, de manera que el material rarefactor se puede utilizar de forma repetida y con ello pueda ser aprovechado mucho más eficazmente de lo que se conoce por los tubos absorbedores del estado de la técnica, en los que el material rarefactor es cargado sólo una vez hasta el agotamiento de la capacidad de absorción de hidrógeno libre. El tiempo de vida del tubo absorbedor se puede ampliar considerablemente mediante el procedimiento según la invención, por lo que las centrales térmicas solares pueden funcionar de manera más efectiva.

20 Con los materiales rarefactores empleados habitualmente la capacidad de absorción de hidrógeno libre disminuye al aumentar la temperatura. Por lo tanto, por un aumento en la temperatura del material rarefactor se produce una descarga. Por lo tanto, habitualmente la segunda temperatura es más alta que la primera temperatura. La primera temperatura es así normalmente la temperatura de funcionamiento del tubo absorbedor que reina en el lugar de montaje del material rarefactor. Mediante el dispositivo de variación de la temperatura la primera temperatura puede
25 así ser llevada por debajo de la temperatura de funcionamiento del tubo absorbedor, de manera que la capacidad de absorción del material rarefactor se eleva aún más.

Otro aspecto de esta invención se refiere a un procedimiento para modificar la temperatura de un material rarefactor en un espacio anular de un tubo absorbedor, que comprende las siguientes etapas:

- 30 - Cambiar la temperatura de una membrana o de una pared por medio de un dispositivo de variación de la temperatura, y
- Cambiar la temperatura del material rarefactor mediante la membrana.

En este caso, la variación de la temperatura del material rarefactor se realiza a lo largo de la trayectoria desde el dispositivo de variación de la temperatura a través de la membrana y/o de la pared del material rarefactor. Por lo tanto, el material rarefactor es calentado indirectamente con interposición de la membrana y/o la pared.

35 Otro aspecto se refiere a un procedimiento para cambiar la temperatura de una membrana y/o de una pared del tubo absorbedor, que comprende las siguientes etapas:

- cambiar la temperatura de un material rarefactor por medio de un dispositivo de variación de la temperatura, y
- cambiar la temperatura de la membrana y/o de una pared por medio del material rarefactor.

40 En este caso se realiza el cambio de la temperatura de la membrana y/o de la pared a lo largo de la trayectoria desde el dispositivo de cambio de temperatura a través del material rarefactor hacia la membrana y/o la pared. Por lo tanto, el material rarefactor es calentado indirectamente por interposición de la membrana y/o la pared.

Otro aspecto de esta invención se refiere a un dispositivo para la evacuación de hidrógeno libre de un espacio anular de un tubo absorbedor, que comprende:

- 45 - Un tubo absorbedor según una de las formas de realización mencionadas anteriormente,
- Una unidad de medición de temperatura para determinar el valor de la temperatura del tubo absorbedor, y
- Una unidad de comparación para comparar el valor de la temperatura del tubo envolvente determinado con un valor de temperatura crítica seleccionable.

Con este dispositivo es posible programar automáticamente la carga y descarga del material rarefactor. Los tubos absorbedores son así operados siempre en el rango óptimo y no es necesario personal de mantenimiento que supervise la carga y descarga.

Otro aspecto se refiere a un procedimiento para la evacuación de hidrógeno libre de un espacio anular de un tubo absorbedor, que comprende las siguientes etapas:

- 5 - Determinar el valor de la temperatura del tubo envolvente por medio de una unidad de medición de la temperatura,
- Comparar el valor de temperatura determinado con un valor de temperatura crítica seleccionable con ayuda de una unidad de comparación, y
- 10 - Cambiar la temperatura del material rarefactor y de la pared y/o de la membrana con el dispositivo de variación de la temperatura, de manera que hidrógeno atrapado en el material rarefactor es liberado y evacuado del espacio anular.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente en la secuencia indicada, pero son concebibles también otras secuencias. Las ventajas de este procedimiento coinciden con las que se han tratado para el dispositivo correspondiente según la invención para la evacuación de hidrógeno libre de un espacio anular de un tubo absorbedor.

La invención se describirá ahora en detalle en virtud de ejemplos de realización preferidos con referencia a las figuras. Muestran:

- Figura 1, una representación esquemática de un colector solar,
- 20 Figura 2, un tubo absorbedor en una representación de media sección que no muestra un ejemplo de realización de esta invención ,
- Figura 3, un primer ejemplo de realización del tubo absorbedor según la invención en una representación de media sección,
- 25 Figura 4, un segundo ejemplo de realización del tubo absorbedor según la invención en una representación de media sección,
- Figura 5, otro ejemplo de realización del tubo absorbedor según la invención en una representación de media sección,
- Figura 6, otro ejemplo de realización del tubo absorbedor según la invención en una representación de media sección,
- 30 Figura 7, otro ejemplo de realización del tubo absorbedor según la invención en una representación de media sección,
- Figura 8, otro ejemplo de realización del tubo absorbedor según la invención en una representación de media sección, y
- 35 Figura 9, una representación gráfica del procedimiento para la carga y descarga reversible de un material rarefactor con hidrógeno libre.

En la figura 1 está representado un colector solar 10 de tipo conocido. El colector solar 10 comprende un espejo colector 12 que refleja la radiación solar 14 y dirige la radiación solar 16 reflejada a un tubo absorbedor 18. El espejo colector 12 está configurado con forma cilíndrica, de modo que provoca una focalización de la radiación solar reflejada a lo largo de una línea focal, a través de la cual discurre un eje longitudinal 20 del tubo de absorbedor 18. El tubo absorbedor 18 presenta un tubo metálico 22 y un tubo envolvente 24. El tubo metálico 22 está recubierto con una capa que absorbe la radiación y fluye a través de un medio portador de calor. El tubo envolvente 24 encierra al tubo metálico 22, de manera que se forma un espacio anular 26 entre el tubo metálico 22 y el tubo envolvente 24. El tubo envolvente 24 está hecho típicamente de vidrio. Debido a la configuración con forma cilíndrica del espejo colector 12, el tubo absorbedor 12 es subdividido en una mitad 28 que da al espejo colector 18 y una mitad 30 alejada de él.

La dirección de flujo del medio portador de calor está indicada por las flechas P. Al atravesar el tubo metálico 22, el medio portador de calor es calentado por la radiación solar 16 reflejada. La temperatura alcanzable es de aproximadamente 400° C. El medio portador de calor calentado es alimentado a un proceso no representado aquí en detalle en el que se obtiene energía eléctrica. La mitad 30 del tubo absorbedor 18 más alejada del espejo colector 12 es enfriada por convección mixta, esto es, por convección natural y por ejemplo por convección forzada por el viento, lo que conduce a pérdidas térmicas y, por lo tanto, se deteriora el proceso de calentamiento del medio portador de calor. Por consiguiente, el objetivo es reducir la conducción de calor desde el tubo metálico 22 hacia el

exterior tanto como sea posible, lo que se consigue con ayuda del espacio anular 26 formado con el tubo envolvente 24. Este es evacuado, de manera que la conducción de calor a través del espacio anular 26 se reduce y por lo tanto las pérdidas térmicas son limitadas.

5 En la figura 2 se muestra un tubo absorbedor 18 en una representación de media sección que no representa un ejemplo de realización de la invención. El tubo absorbedor 18 comprende una pared 32 que en el ejemplo de realización representado consiste en un elemento de transición 34 y un anillo exterior 36, estando unido el elemento de transición 34 al tubo envolvente 24. Esta pared 32 cierra al espacio anular 26 con estanqueidad al gas en la dirección axial del eje longitudinal 20 del tubo absorbedor.

10 Un recipiente 40 lleno de un material rarefactor 38 está fijado en el anillo exterior 36, por ejemplo por grapado, soldadura o pegado. También podría realizarse igualmente una fijación al elemento de transición 34. Fuera del espacio anular 26, adyacente al recipiente 40, está colocado un dispositivo de variación de la temperatura 42, que está dispuesto de manera que puede cambiar la temperatura de la pared 32, en el ejemplo ilustrado, la temperatura del anillo exterior 36. Para ello, el dispositivo de variación de la temperatura 42 incluye un dispositivo de calentamiento 48 y un dispositivo de enfriamiento 49. Puesto que el recipiente 40 está fijado al anillo exterior 36, la
15 variación de la temperatura del anillo exterior 36, en particular por la conducción de calor, provoca también un cambio en la temperatura del material rarefactor 38.

Además, el tubo absorbedor 18 comprende un elemento de conexión 44 que está unido al tubo metálico 22, y un fuelle 46, que compensa las diferencias en la dilatación del tubo envolvente 24 y el tubo metálico 22 durante el funcionamiento del tubo de absorbedor 18. En esta forma de realización, el anillo exterior 36 se ajusta al elemento
20 de conexión 44, pero es desplazable axialmente sobre este.

En la figura 3 se muestra un primer ejemplo de realización del tubo absorbedor 18 según la invención. El dispositivo de variación de la temperatura 42 está realizado como dispositivo de calentamiento 48 que comprende un alambre de calentamiento 50 que a su vez está colocado en pliegues 52 del fuelle 46. Aquí el anillo exterior 36 no se ajusta al elemento de conexión 44, de modo que el fuelle 46 es accesible por el lado más alejado del espacio anular 26. El
25 recipiente 40 en el que se encuentra el material rarefactor 38 está realizado como manguito de tejido 54 que está colocado en el espacio anular 26 sobre el fuelle 46. En el elemento de transición 34 está dispuesta una membrana 56, a través de la cual se puede difundir el hidrógeno libre en caso de cambio de la temperatura de la membrana 56. El alambre de calentamiento 50 a través del pliegue 46 calienta en primer lugar el material rarefactor 38, que, a su vez, calienta la membrana 56, de manera que la membrana 56 es calentada indirectamente.

30 En la figura 4 se muestra un segundo ejemplo de realización del tubo absorbedor 18. Aquí el material rarefactor 38 se encuentra de nuevo en el recipiente 40, que presenta un cierto número de agujeros 58 que tienen dimensiones tales que el hidrógeno libre puede pasar fácilmente a través de ellos, pero sin embargo el material rarefactor 38 permanece en el recipiente 40. Tanto el elemento de transición 34 como el anillo exterior 36 presentan la membrana 56. El dispositivo de variación de la temperatura 42 en este caso está realizado como tubo térmico o como módulo
35 fotovoltaico 59. Estos sirven para el transporte de calor a través de largas distancias. Así permiten producir calor en cualquier punto y conducirlo a donde se necesita. También por otra parte pueden disipar calor de lugares que deban ser enfriados. En el caso presente se genera el calor en un extremo 57 del tubo térmico 59 y es cedido en las proximidades de la membrana 56 del anillo exterior 36. Con ello en primer lugar es calentado este, de manera que el material rarefactor 38 es calentado aquí indirectamente. Lo mismo se aplica también para una reducción de la
40 temperatura. El módulo fotovoltaico 59 también posibilita la generación de calor de forma muy favorable y compatible con el medio ambiente.

En la figura 5 se muestra otro ejemplo de realización del tubo absorbedor 18 según la invención. Aquí el anillo exterior 36 presenta una abertura 66 que sobresale en el material rarefactor 38 y que es cerrada por la membrana 56. En el ejemplo representado la membrana 56 está realizada como tapa 68 que cierra la abertura 66. El dispositivo de variación de la temperatura 42 está dispuesto en la proximidad inmediata de la abertura 66, de manera que
45 puede variar la temperatura de la membrana 56 y del material rarefactor 38.

En otro ejemplo de realización del tubo absorbedor 18 representado en la figura 6 el dispositivo de variación de la temperatura 42 comprende una bobina eléctrica 70 y un disco metálico 72. El disco metálico 72 y la bobina eléctrica 70 están dispuestos de manera que el disco metálico 72 puede ser calentado por inducción con la bobina eléctrica 70. El disco metálico 72 está así dispuesto en el material rarefactor 38 de manera que el material rarefactor 38
50 puede ser calentado directamente. La membrana 56 está dispuesta en este ejemplo de realización en el fuelle 46 y es calentada indirectamente mediante el material rarefactor 38.

En la Figura 7 está representado esquemáticamente un dispositivo 74 para la evacuación del hidrógeno libre de un espacio anular 26 de un tubo absorbedor 18. Comprende el tubo absorbedor 18 según el otro ejemplo de realización representado en la figura 6, pudiendo ser empleados también todos los otros ejemplos de realización. El dispositivo de variación de la temperatura 42 está conectado a una unidad de comparación 76 que a su vez está conectada a una unidad de medida de la temperatura 78. La conexión es realizada así mediante el cable 80, pudiendo ser concebible igualmente una unión sin hilos. Como unidad de comparación 76 puede emplearse un ordenador o
55

microordenador, una unidad de medida de la temperatura 78 puede ser realizada como cámara de imagen térmica o sensor de temperatura.

5 La unidad de medida de la temperatura 78 determina el valor de temperatura del tubo envolvente 24 y conduce el valor determinado a la unidad de comparación 76 que compara este con un valor de temperatura crítica que puede ser elegido e introducido en la unidad de comparación 76. Si el valor de temperatura del tubo envolvente 24 determinado sobrepasa al valor de temperatura crítica, esto es un signo de un enriquecimiento del hidrógeno libre en el espacio anular 26 del tubo absorbedor 18 y del agotamiento de la capacidad de absorción del material rarefactor 38 para hidrógeno libre. En este caso la unidad de comparación 76 puede forzar al dispositivo de variación de la temperatura 42 a reducir la temperatura del material rarefactor 38 para así elevar su capacidad de absorción. 10 Alternativamente la unidad de comparación 76 puede provocar una elevación de la temperatura del material rarefactor 38 y de la pared 32, con lo que se separa el hidrógeno atrapado por el material rarefactor 38 y es evacuado a través de la membrana 56 fuera del espacio anular 26.

15 En el ejemplo de realización representado en la figura 8, el anillo exterior 36 presenta un sector 82 que encierra al menos parcialmente al material rarefactor 38. La membrana 56 está dispuesta en la zona 82 en el ejemplo representado. La unidad de variación de la temperatura 42, que está realizada por ejemplo como el dispositivo de calentamiento 48, está dispuesta igualmente en esta zona 82.

20 En la figura 9 está representado gráficamente un procedimiento para la carga y descarga reversible de un material rarefactor 38 con hidrógeno libre. Aquí está representada la dependencia de la presión p en el espacio anular 26, en caso de una elevación de la concentración de hidrógeno libre en el material rarefactor 38 isotérmica, para una primera temperatura T_1 y una segunda temperatura T_2 del material rarefactor 38. La primera temperatura T_1 es inferior a la segunda temperatura T_2 . Una línea L marca así la capacidad de absorción máxima del material rarefactor 38 para hidrógeno libre. Se puede reconocer que la capacidad de absorción del material rarefactor 38 a la temperatura T_1 inferior es mayor que a la temperatura T_2 (puntos de intersección de las isotermas con la línea L).

25 El hidrógeno que penetra en el espacio anular es atrapado en el material rarefactor 38 hasta que se alcanza la capacidad de absorción máxima del material rarefactor 38. Esta carga tiene lugar a la temperatura T_1 en el ejemplo ilustrado. Al alcanzarse la capacidad de absorción máxima a la primera temperatura T_1 o, como está representado, poco antes, por la activación del dispositivo de variación de la temperatura 42 es elevada la temperatura del material rarefactor 38 desde la primera temperatura T_1 a la segunda temperatura T_2 . El aumento de la temperatura antes de alcanzarse la capacidad de absorción máxima evita la formación de partículas del material rarefactor. A la segunda temperatura T_2 , el material rarefactor 38 tiene una capacidad de absorción inferior, de manera que gran parte del hidrógeno libre atrapado es liberado hasta que se alcanza la capacidad de absorción máxima del material rarefactor 38 a la segunda temperatura T_2 . En este punto (punto de intersección de la isoterma de T_2 con L), la temperatura del material rarefactor 38 se reduce a la primera temperatura T_1 , en la que la capacidad de absorción es mayor, de manera que el material rarefactor 38 puede absorber más hidrógeno libre.

35 Los cambios en la temperatura del material rarefactor 38 van acompañados de cambios de la temperatura de la pared 32 y/o de la membrana 56 y/o del fuelle 46. Puesto que habitualmente la pared 32 está hecha al menos parcialmente de metal, en particular de materiales que contienen hierro, presenta una permeabilidad dependiente de la temperatura, que crece al aumentar la temperatura. Lo mismo se aplica al fuelle 46, con tal de que esté hecho de materiales metálicos, así como a la membrana 56 y la región dopada 64 de la pared 32 o del fuelle 46.

40 La invención ha sido descrita en detalle en virtud de varios ejemplos de realización preferidos. Modificaciones o variaciones obvias para el experto a partir de la descripción que no se desvíen de la idea base de la invención están dentro del alcance de protección definido por las reivindicaciones siguientes.

Lista de símbolos de referencia

- 10 Colector solar
- 45 12 Espejo colector
- 14 Radiación solar
- 16 Radiación solar reflejada
- 18 Tubo absorbedor
- 20 Eje longitudinal
- 50 22 Tubo metálico
- 24 Tubo envolvente
- 26 Espacio anular

	28	Mitad del tubo absorbedor que da al espejo colector
	30	Mitad del tubo absorbedor más alejada del espejo colector
	32	Pared
	34	Elemento de transición
5	36	Anillo exterior
	38	Material rarefactor
	40	Recipiente
	42	Dispositivo de variación de la temperatura
	44	Elemento de conexión
10	46	Fuelle
	48	Dispositivo de calentamiento
	49	Dispositivo de enfriamiento
	50	Alambre de calentamiento
	52	Pliegues
15	54	Manguito de tejido
	56	Membrana
	57	Extremo
	58	Agujeros
	59	Tubo térmico, módulo fotovoltaico
20	60	Saliente
	62	Escotadura
	64	Zona dopada
	66	Abertura del anillo exterior
	68	Tapa
25	70	Bobina eléctrica
	72	Disco metálico
	74	Dispositivo
	76	Unidad de comparación
	78	Unidad de medida de la temperatura
30	80	Cable
	82	Sector
	L	Línea
	T ₁	Primera temperatura
	T ₂	Segunda temperatura

REIVINDICACIONES

1. Tubo absorbedor, en particular para colectores solares (10) en centrales térmicas solares, que comprende:
- Un tubo metálico (22) para conducir y calentar un medio portador de calor,
 - Un tubo envolvente (24) que rodea al tubo metálico (22) para la formación de un espacio anular (26) evacuable,
- 5 - Una pared (32) que discurre entre el tubo envolvente (24) y el tubo metálico para obturar el espacio anular (26), y
- Un material rarefactor (38) para atrapar el hidrógeno libre que se encuentra en el espacio anular (26),
- caracterizado por un dispositivo de variación la temperatura (42) para cambiar la temperatura del material rarefactor (38) y de la pared (32), y por una membrana (56) que puede ser atravesada por el hidrógeno libre para evacuar el hidrógeno libre del espacio anular (26), de modo que el dispositivo de variación de la temperatura (42) cambia la temperatura de la membrana (56).
- 10
2. Tubo absorbedor según la reivindicación 1, en el que el material rarefactor (38) está dispuesto en el espacio anular (26), caracterizado por que el dispositivo de variación de la temperatura (42) está dispuesto por fuera del espacio anular (26) y opuesto al material rarefactor (38).
3. Tubo absorbedor según la reivindicación 1 ó 2, en el que la pared (32) comprende un elemento de transición (34) y un anillo exterior (36), caracterizado por que la membrana (56) está dispuesta en o sobre el elemento de transición (34) y/o el anillo exterior (36).
- 15
4. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tubo absorbedor (18) presenta un fuelle (46) para compensar las diferentes dilataciones del tubo envolvente (24) y del tubo metálico (22), caracterizado por que la membrana (56) está dispuesta en o sobre el fuelle (46).
- 20
5. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la membrana (56) contiene de hierro, paladio, o niobio.
6. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que el material rarefactor (38) está lleno en un recipiente (40) que está fijado al anillo exterior (36) y/o al elemento de transición (34).
- 25
7. Tubo absorbedor según la reivindicación 6, caracterizado por que el recipiente (40) tiene agujeros (58) para aumentar la accesibilidad del material rarefactor (38) para el hidrógeno libre en el espacio anular (26).
8. Tubo absorbedor según la reivindicación 6, caracterizado por que el recipiente (40) está realizado como manguito de tejido (54).
9. Tubo absorbedor según una de las reivindicación 3 a 8, caracterizado por que el anillo exterior (36) presenta un saliente (60) que sobresale en el material rarefactor (38) y el dispositivo de variación de la temperatura (42) está dispuesto en la zona del saliente (60).
- 30
10. Tubo absorbedor según la reivindicación 9, caracterizado por que el anillo exterior (36) presenta una escotadura (62) en la zona del saliente (60), en la que se extiende el dispositivo de variación de la temperatura (42).
11. Tubo absorbedor según las reivindicaciones 3 a 10, caracterizado por que el anillo exterior (36) presenta una abertura (66) que apunta al material rarefactor (38) que está cerrada por la membrana (56).
- 35
12. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones 3 a 8, caracterizado por que el anillo exterior (36) y/o el elemento de transición (34) presentan un sector (82) que encierra al menos parcialmente al material rarefactor (38).
13. Tubo absorbedor según la reivindicación 12, caracterizado por que la membrana (56) está dispuesta en el sector (82).
- 40
14. Tubo absorbedor según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado por que el dispositivo de variación de la temperatura (42) es adyacente al sector (82).
15. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones 4 a 14, en el que el fuelle (46) presenta uno o varios pliegues (52), caracterizado por que el dispositivo de variación de la temperatura (42) se extiende al menos parcialmente en los pliegues (52) del fuelle (46).
- 45
16. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el dispositivo de variación de la temperatura (42) está realizado como dispositivo de calentamiento (48).
17. Tubo absorbedor según la reivindicación 16, caracterizado por que el dispositivo de calentamiento (48) comprende un alambre de calentamiento (50).

18. Tubo absorbedor según la reivindicación 17, caracterizado por que el dispositivo de calentamiento (48) comprende una bobina eléctrica (70) y un disco metálico (72) para el calentamiento por inducción del material rarefactor (38).
- 5 19. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el dispositivo de variación de la temperatura (42) comprende un tubo térmico (59) y/o un módulo fotovoltaico (59).
20. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el dispositivo de variación de la temperatura (42) comprende un dispositivo de enfriamiento (49).
21. Procedimiento para cambiar la temperatura de un material rarefactor (38) en un espacio anular (26) de un tubo absorbedor (18), que comprende las siguientes etapas:
- 10 - Cambiar la temperatura de una membrana (56) y/ o de una pared (32) por medio de un dispositivo de variación de la temperatura (42), y
- Cambiar la temperatura del material rarefactor (38) mediante la membrana (56).
22. Procedimiento para cambiar la temperatura de una membrana (56) de un tubo absorbedor, que comprende las siguientes etapas:
- 15 - Cambiar la temperatura de un material rarefactor (38) por medio de un dispositivo de variación de la temperatura (42), y
- Cambiar la temperatura de la membrana (56) por medio del material rarefactor (38).
23. Procedimiento según la reivindicación 21 ó 22 para la carga y descarga reversible de un material rarefactor (38) con hidrógeno libre en un tubo absorbedor, que comprende las siguientes etapas:
- 20 - Cargar el material rarefactor (38) a una primera temperatura (T_1)
- Cambiar la temperatura del material rarefactor (38) a una segunda temperatura (T_2) por medio de un dispositivo de variación de la temperatura (42),
- Descargar el material rarefactor (38) a la segunda temperatura (T_2) y
- 25 - Cambiar la temperatura del material rarefactor (38) a la primera temperatura (T_1) mediante el dispositivo de variación de la temperatura (42).
24. Dispositivo para la evacuación de hidrógeno libre de un espacio anular (26) de un tubo absorbedor, que comprende:
- 30 - Un tubo absorbedor (18) según una de las reivindicaciones anteriores 1-20,
- Una unidad de medición de la temperatura (78) para determinar el valor de la temperatura del tubo envolvente (24), y
- Una unidad de comparación (76) para comparar el valor de temperatura del tubo envolvente (24) determinado con un valor de temperatura crítica seleccionable.
25. Procedimiento para la evacuación de hidrógeno libre de un espacio anular (26) de un tubo absorbedor, que comprende las siguientes etapas:
- 35 - Determinar el valor de temperatura del tubo envolvente (24) por medio de una unidad de medición de la temperatura (78),
- Comparar el valor de temperatura determinado con un valor de temperatura crítica seleccionable con ayuda de una unidad de comparación (76), y
- 40 - Cambiar la temperatura del material rarefactor (38) y de la pared (32) y/o de la membrana (56) con el dispositivo de variación de la temperatura (42), de tal manera que el hidrógeno atrapado en el material rarefactor (38) se libere y sea evacuado del espacio anular (26).

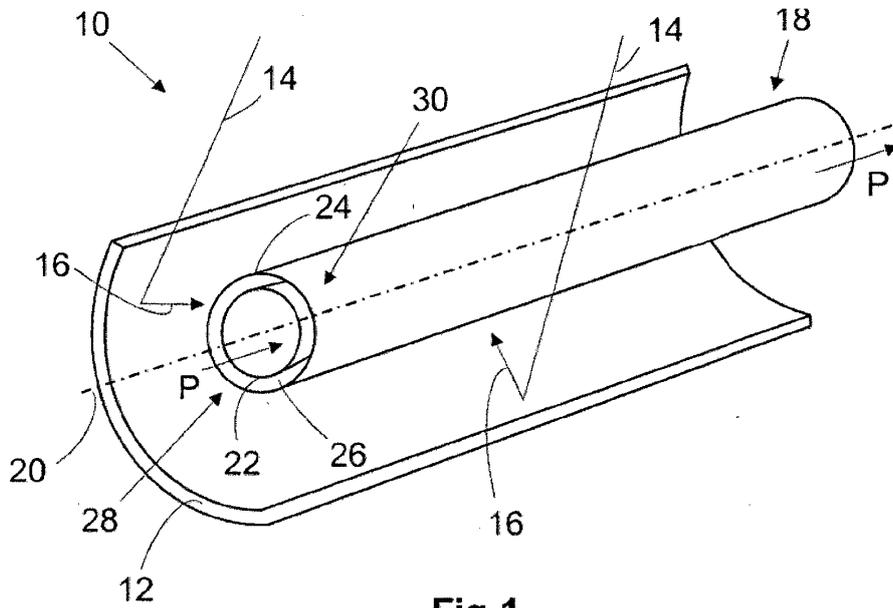


Fig.1

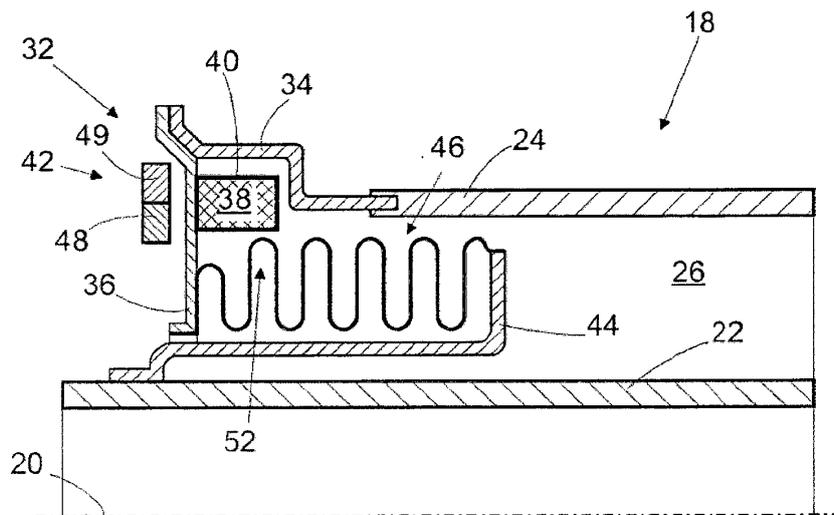


Fig.2

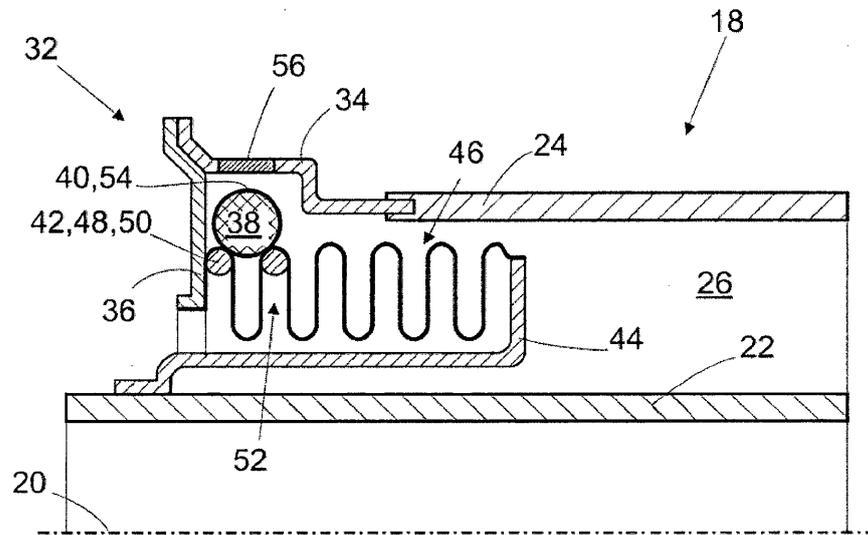


Fig.3

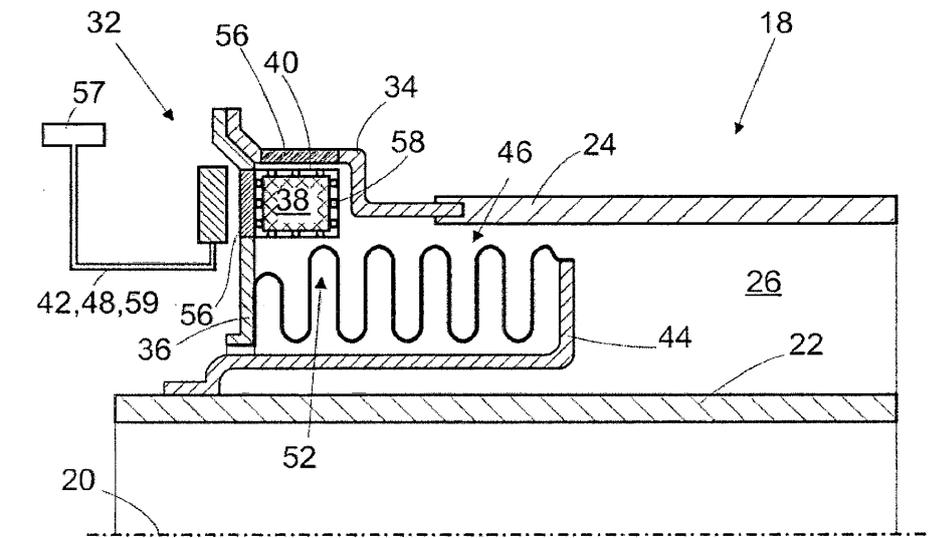


Fig.4

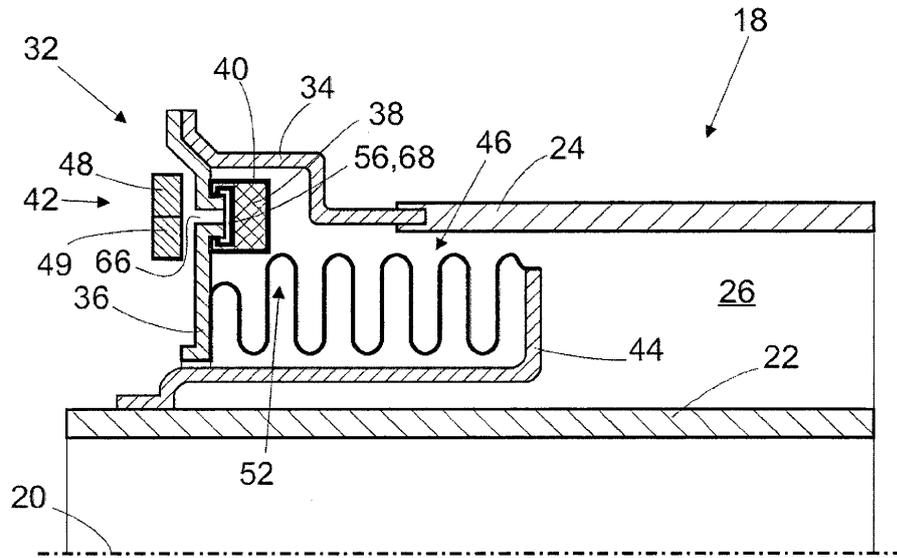


Fig. 5

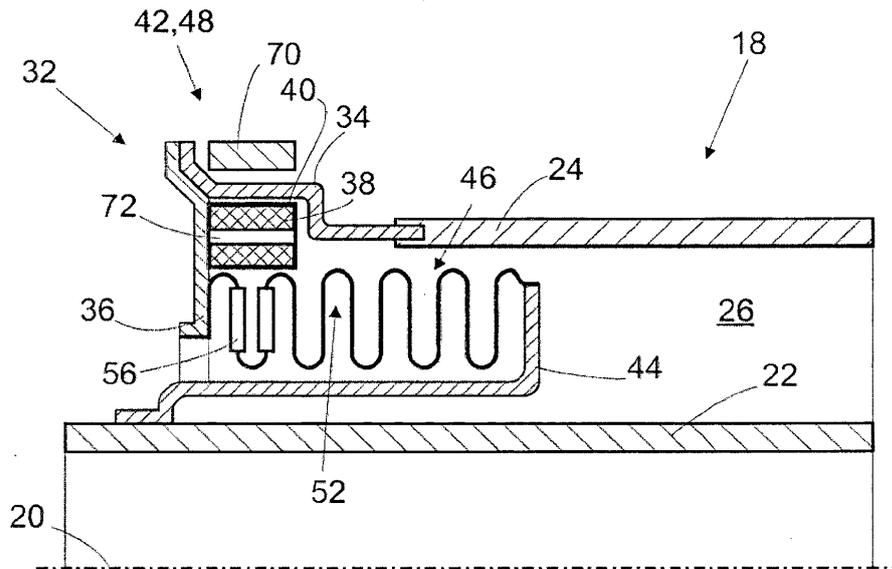


Fig. 6

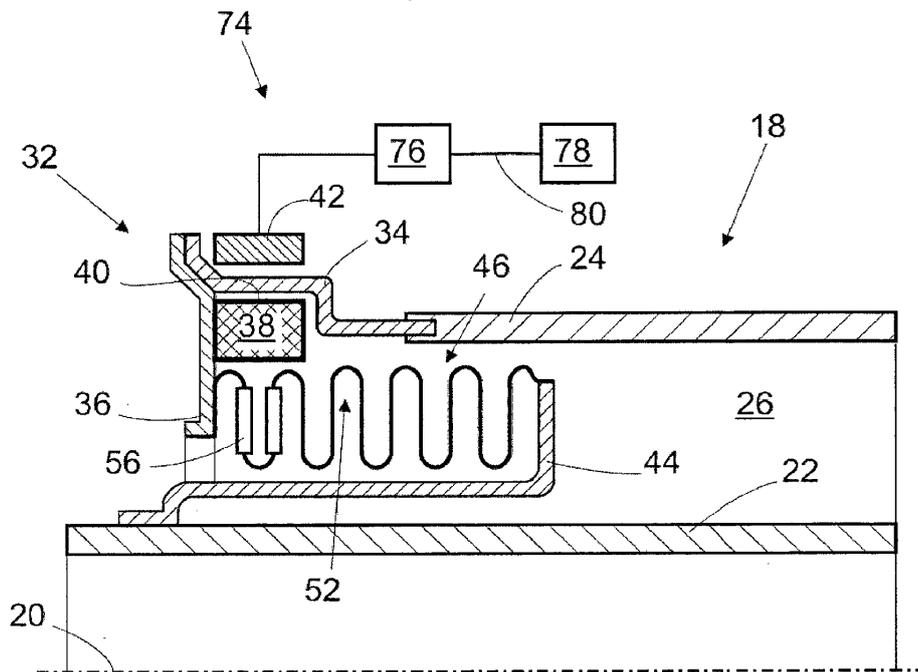


Fig. 7

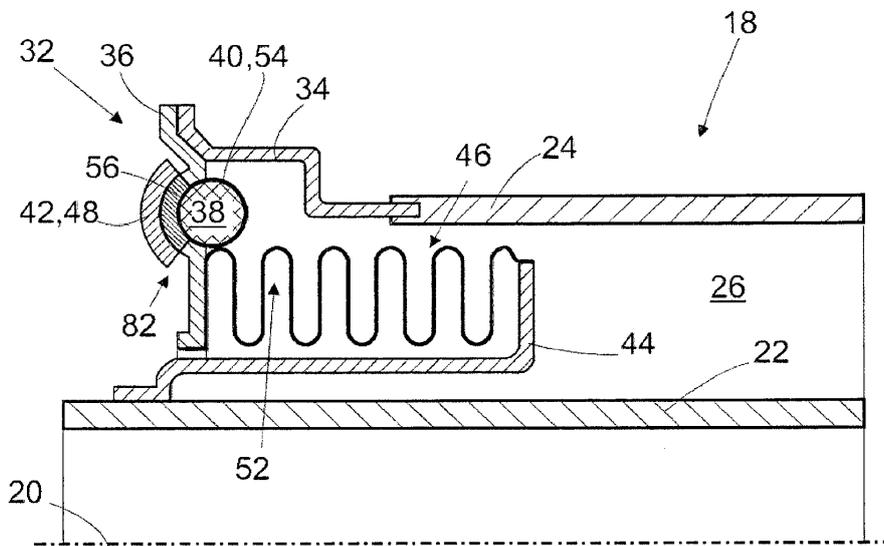


Fig. 8

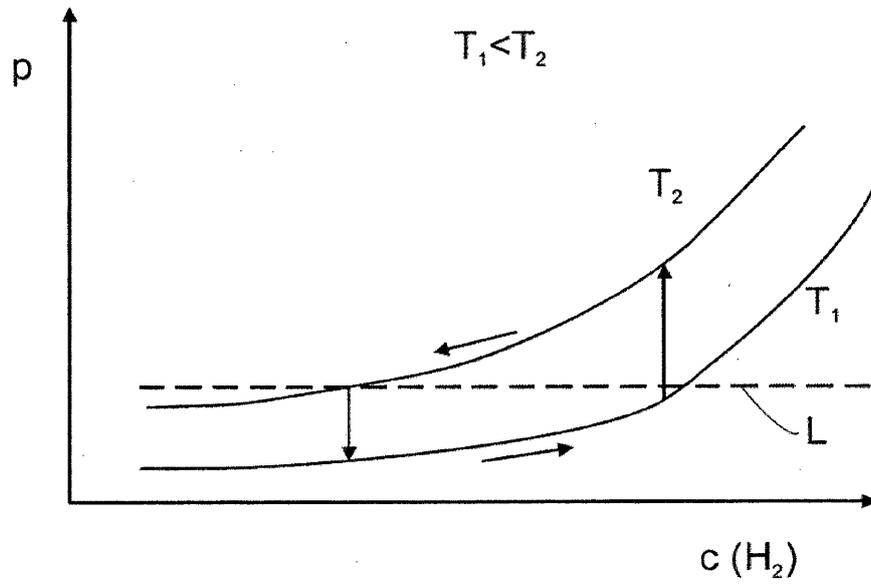


Fig. 9