

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 866**

51 Int. Cl.:

C01B 3/06 (2006.01)

C01B 17/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2011 E 11811168 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2643263**

54 Título: **Procedimiento de producción de hidrógeno**

30 Prioridad:

28.12.2010 JP 2010294085

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

11.01.2016

73 Titular/es:

**TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1, Toyota-cho
Toyota-shi, Aichi-ken, 471-8571, JP**

72 Inventor/es:

**TAKESHIMA, SHINICHI y
NAKAMURA, NORIHIKO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 555 866 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

Procedimiento de producción de hidrógeno.

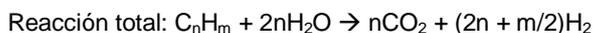
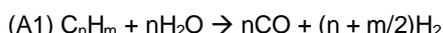
5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir hidrógeno, más particularmente, a un procedimiento para producir hidrógeno a partir de agua.

10 **Técnica anterior**

En los últimos años, debido a la preocupación por el calentamiento global y cuestiones similares, el hidrógeno está atrayendo la atención como energía limpia, ya que su combustión no da lugar a la formación de dióxido de carbono.

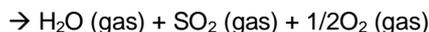
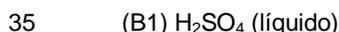
15 Generalmente, para la producción de hidrógeno se utiliza el reformado con vapor de un combustible hidrocarburo, representado por las siguientes fórmulas (A1) y (A2):



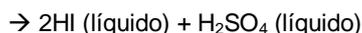
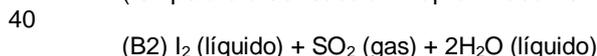
Por lo tanto, aunque no se forma dióxido de carbono en la combustión del hidrógeno en sí, sí se forma, generalmente, durante la producción del propio hidrógeno.

En este contexto, se ha propuesto la utilización de energía solar térmica o de energía térmica nuclear como método para producir hidrógeno sin utilizar un combustible hidrocarburo (ver el documento de patente 1 y el documento no de patente 1).

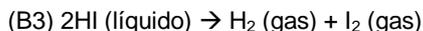
30 Como método para la producción de hidrógeno a partir de agua mediante la utilización de energía térmica, se ha propuesto un método denominado proceso de ciclo de I-S (yodo-azufre), representado por las siguientes fórmulas (B1) a (B3):



(temperatura de reacción = aproximadamente 950°C, $\Delta H = 188,8 \text{ kJ/mol-H}_2$)

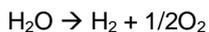


45 (temperatura de reacción = aproximadamente 130°C, $\Delta H = -31,8 \text{ kJ/mol-H}_2$)



(temperatura de reacción = aproximadamente 400°C, $\Delta H = 146,3 \text{ kJ/mol-H}_2$)

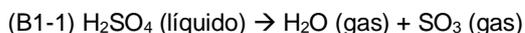
50 La reacción total del proceso de ciclo de I-S (yodo-azufre) representado por las fórmulas (B1) a (B3) es la siguiente:



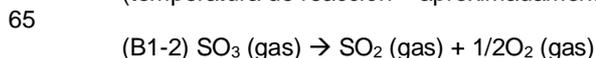
55 ($\Delta H = 286,5 \text{ kJ/mol-H}_2$ (con respecto al valor de calentamiento más alto))

($\Delta H = 241,5 \text{ kJ/mol-H}_2$ (con respecto al valor de calentamiento más bajo))

60 La reacción de la fórmula (B1) se puede dividir en dos reacciones elementales según las siguientes fórmulas (B1-1) y (B1-2):



(temperatura de reacción = aproximadamente 300°C, $\Delta H = 90,9 \text{ kJ/mol-H}_2$)



(temperatura de reacción = aproximadamente 950°C, $\Delta H = 97,9 \text{ kJ/mol-H}_2$)

5 Es decir, si se produce hidrógeno por un proceso de ciclo de I-S, la reacción de descomposición de trióxido de azufre (SO_3) de la fórmula (B1-2) requiere una temperatura más alta, y la temperatura alta necesaria en esta reacción no puede obtenerse fácilmente.

10 El documento no de patente 1 describe el hecho de que, con respecto a dicho problema, se quema un gas natural, según sea necesario, mientras se utiliza energía solar térmica como fuente de calor, obteniéndose de este modo energía térmica adicional.

15 Además, a fin de reducir la temperatura necesaria en la reacción de descomposición de trióxido de azufre de la fórmula (B1-2), se ha propuesto la utilización de un catalizador de platino. Es conocido que un catalizador de platino puede presentar un rendimiento elevado al inicio de su utilización en esta reacción; sin embargo, la actividad catalítica se reduce debido a la oxidación del platino con el oxígeno generado en la reacción y debido a la sinterización de las partículas de platino. Además, el catalizador de platino es costoso, por lo que su utilización a escala industrial resulta complicada.

20 A este respecto, el documento no de patente 2 ha propuesto una técnica en la que, a fin de reducir la temperatura necesaria para la reacción de descomposición de trióxido de azufre, se utiliza un catalizador que se selecciona de entre el grupo que comprende platino (Pt), cromo (Cr), hierro (Fe) y óxidos de los mismos, depositándolo sobre un soporte de alúmina.

25 Además, con respecto al proceso de ciclo de I-S, el documento de patente 2 ha propuesto una técnica en la que, en la reacción representada por la fórmula (B2), es decir, en la reacción de obtención de yoduro de hidrógeno y ácido sulfúrico a partir de yodo, dióxido de azufre y agua, la reacción de dióxido de azufre con agua se lleva a cabo en el lado del cátodo de una membrana de intercambio catiónico, y la reacción del yodo se lleva a cabo en el lado del ánodo de la membrana de intercambio catiónico, por lo que se omite la subsiguiente operación de separación.

30 Debe apreciarse que, además del proceso de ciclo de I-S, son conocidos un proceso de ciclo de Westinghouse, un proceso de ciclo Ispra-Mark 13 y similares como métodos de producción de hidrógeno mediante la utilización de energía térmica. Sin embargo, también en estos procesos el trióxido de azufre debe descomponerse en dióxido de azufre e hidrógeno, como en la fórmula (B1-2).

35 **Listado de citas**

Bibliografía de patentes

40 [Documento de patente 1] Publicación de patente japonesa sin examinar 2007-218604

[Documento de patente 2] Publicación de patente japonesa sin examinar 2005-041764

Bibliografía no de patentes

45 [Documento no de patente 1] A. Giaconia y otros, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 469-481 (2007)

[Documento no de patente 2] H. Tagawa y otros, International Journal of Hydrogen Energy, 14, 11-17 (1989)

50 **Características de la invención**

Problema técnico

La presente invención da a conocer un procedimiento para producir hidrógeno.

55 Solución al problema técnico

Tras llevar a cabo exhaustivos estudios, se ha alcanzado la presente invención, que se describe a continuación.

60 <1> Procedimiento de producción de hidrógeno, que comprende separar el agua en hidrógeno y oxígeno, en el que el procedimiento comprende la descomposición de ácido sulfúrico en agua, dióxido de azufre y oxígeno a través de una reacción representada por la siguiente fórmula (X1) utilizando energía solar térmica,

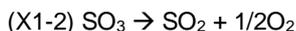
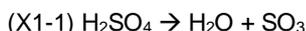
65 la reacción representada por la siguiente fórmula (X1) incluye reacciones elementales representadas por las siguientes fórmulas (X1-1) y (X1-2),

por lo menos, una parte de la reacción elemental de la siguiente fórmula (X1-1) se lleva a cabo utilizando energía solar térmica,

5 por lo menos, una parte de la reacción elemental de la siguiente fórmula (X1-2) se lleva a cabo utilizando energía térmica adicional proporcionada por la combustión de hidrógeno añadido en un recipiente de reacción utilizado para llevar a cabo las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2), y el equilibrio de reacción representado por la siguiente fórmula (X1-2) se desplaza hacia el lado de producción de dióxido de azufre por reacción entre el hidrógeno añadido restante tras la combustión y el oxígeno generado por la conversión de SO₃ a SO₂,

10 la temperatura de calentamiento mediante la energía térmica adicional es superior en 10°C o más a la temperatura de calentamiento mediante la energía solar térmica, y

15 por lo menos, una parte de la energía térmica adicional se genera en el recipiente de reacción utilizado para llevar a cabo las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2), y la reacción del hidrógeno añadido restante tras la combustión y el oxígeno generado por la conversión de SO₃ a SO₂ se produce en el recipiente de reacción utilizado para llevar a cabo la reacción elemental de la fórmula (X1-2):



25 <2> Procedimiento según el punto <1> anterior, en el que la energía térmica adicional se proporciona, además, por calentamiento con un calentador eléctrico en el recipiente de reacción.

30 <3> Procedimiento según el punto <2> anterior, en el que dicho hidrógeno añadido es hidrógeno obtenido mediante la separación de agua en hidrógeno y oxígeno utilizando energía solar térmica y/o energía solar lumínica.

<4> Procedimiento según el punto <2> anterior, en el que la energía eléctrica para dicho calentador eléctrico es energía eléctrica obtenida a partir de energía solar térmica y/o energía solar lumínica.

35 <5> Procedimiento de producción de hidrógeno según cualquiera de los puntos <1> a <4> anteriores, en el que el recipiente de reacción es un recipiente de reacción de tipo de flujo y la energía solar térmica se suministra al recipiente de reacción a través de un medio de calor a contracorriente del ácido sulfúrico suministrado al recipiente de reacción.

40 <6> Procedimiento de producción de hidrógeno según cualquiera de los puntos <1> a <5> anteriores, en el que el recipiente de reacción es un recipiente de reacción de tipo de flujo y, por lo menos, una parte de la energía térmica adicional se genera en una zona posterior a la zona que permite iniciar la reacción elemental de la fórmula (X1-2).

45 <7> Procedimiento de producción de hidrógeno según cualquiera de los puntos <1> a <6> anteriores, en el que el recipiente de reacción es un recipiente de reacción de tipo de flujo y, por lo menos, una parte de la energía térmica adicional se genera en una zona a una temperatura de 400°C o mayor del recipiente de reacción.

50 <8> Procedimiento de producción de hidrógeno según cualquiera de los puntos <1> a <7> anteriores, que es un proceso de ciclo de I-S, un proceso de ciclo de Westinghouse (a veces denominado proceso de ciclo híbrido) o un proceso de ciclo Ispra-Mark 13.

55 <9> Procedimiento de producción de hidrógeno según cualquiera de los puntos <1> a <8> anteriores, en el que la energía solar térmica se obtiene mediante un colector de luz de tipo plato parabólico, un colector de luz de tipo torre solar, un colector de luz de tipo cilíndrico-parabólico o una combinación de los mismos.

60 <10> Procedimiento de producción de hidrógeno según cualquiera de los puntos <1> a <9> anteriores, en el que, en el recipiente de reacción, se dispone un catalizador de descomposición de trióxido de azufre que contiene un óxido compuesto de vanadio y, por lo menos, un metal seleccionado dentro del grupo que comprende los metales de transición y los elementos de las tierras raras.

Efectos de la invención

65 Según el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención, puede producirse hidrógeno a partir de agua con una buena eficiencia energética recurriendo a una energía térmica adicional que no sea energía solar térmica.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es una vista que representa una primera forma de realización del procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención.

La figura 2 es una vista que representa una segunda forma de realización del procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención.

La figura 3 es una vista que representa una tercera forma de realización del procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención.

La figura 4 es una vista que representa los efectos de la temperatura y el hidrógeno en el índice de conversión de la reacción representada por la fórmula (B1-2), es decir, el índice de conversión en la reacción de descomposición de trióxido de azufre para obtener dióxido de azufre y oxígeno.

La figura 5 es una vista que representa los resultados del análisis de difracción de rayos X en un óxido metálico compuesto que se utiliza como catalizador no soportado en (a) el ejemplo 1 y (b) el ejemplo 2.

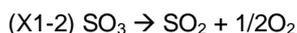
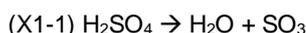
La figura 6 es una vista que representa los resultados del análisis de difracción de rayos X en un óxido metálico compuesto que se utiliza como catalizador no soportado en (a) el ejemplo 3, (b) el ejemplo 4 y (c) el ejemplo comparativo 1.

La figura 7 es una vista que representa un aparato utilizado para evaluar los catalizadores de descomposición de trióxido de azufre de los ejemplos, los ejemplos comparativos y el ejemplo de referencia.

Descripción de las formas de realización

El procedimiento de producción de hidrógeno según la presente invención comprende separar el agua en hidrógeno y oxígeno.

Dicho procedimiento comprende la descomposición de ácido sulfúrico en agua, dióxido de azufre y oxígeno a través de una reacción representada por la siguiente fórmula (X1) utilizando energía solar térmica, y la reacción representada por la siguiente fórmula (X1) incluye las reacciones elementales representadas por las siguientes fórmulas (X1-1) y (X1-2):



Además, en este procedimiento, por lo menos una parte de la reacción elemental de la fórmula (X1-1) se lleva a cabo utilizando energía solar térmica, por lo menos una parte de la reacción elemental de la fórmula (X1-2) se lleva a cabo utilizando energía térmica adicional proporcionada por la combustión de hidrógeno, que se introduce en el recipiente de reacción utilizado para llevar a cabo las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2), y la temperatura de calentamiento por la energía térmica adicional es superior en 10°C o más, 50°C o más, 100°C o más, 150°C o más o 200°C o más, a la temperatura de calentamiento por la energía solar térmica.

En la reacción elemental de la fórmula (X1-1), la proporción de la reacción llevada a cabo utilizando energía solar térmica puede ser del 10% o más, el 20% o más, el 30% o más, el 40% o más, el 50% o más, el 60% o más, el 70% o más, el 80% o más, el 90% o más, o aproximadamente el 100%, con respecto a la energía térmica total absorbida por la reacción. Cuanto mayor sea la proporción anterior, mayor es la proporción de energía solar térmica utilizada en el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención. Por ello, habitualmente resulta preferido utilizar energía solar térmica con una proporción más elevada respecto a la eficiencia energética en relación con la energía térmica adicional.

Además, en la reacción elemental de la fórmula (X1-2), la proporción de la reacción llevada a cabo utilizando energía térmica adicional puede ser del 10% o más, el 20% o más, el 30% o más, el 40% o más, el 50% o más, el 60% o más, el 70% o más, el 80% o más, el 90% o más, o aproximadamente el 100%, con respecto a la energía térmica total absorbida por la reacción. Tal como se ha descrito anteriormente, la temperatura de calentamiento mediante la energía térmica adicional es mayor que la temperatura de calentamiento mediante la energía solar térmica. Por consiguiente, la mayor proporción de energía térmica adicional utilizada provoca que la reacción elemental de la fórmula (X1-2) se lleve a cabo a una temperatura relativamente elevada. En consecuencia, la mayor proporción de energía térmica adicional utilizada resulta preferida respecto a la velocidad de reacción, el índice de conversión y similares de la reacción elemental de la fórmula (X1-2). Sin embargo, una proporción demasiado elevada de la energía térmica adicional utilizada provoca que la proporción de energía térmica adicional utilizada en el

procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención sea mayor, es decir, que la proporción de energía solar térmica utilizada sea menor, lo que no resulta preferido respecto a la eficiencia energética en relación con la energía térmica adicional.

5 Tal como se ha descrito anteriormente, con respecto al procedimiento de producción de hidrógeno denominado procedimiento de ciclo de I-S (yodo - azufre), mientras que la energía de reacción (ΔH) de la reacción elemental de la fórmula (X1-2) es de 97,9 kJ/mol-H₂, la energía de reacción (ΔH) de la reacción total de producción de hidrógeno a partir de agua es de 241,5 kJ/mol-H₂ sobre la base de un valor de calentamiento menor. Es decir, la energía de reacción de la reacción elemental de la fórmula (X1-2) es menos de la mitad de la energía de reacción de la reacción total de producción de hidrógeno a partir de agua.

15 Por lo tanto, por ejemplo, cuando toda la reacción elemental de la fórmula (X1-1) se lleva a cabo utilizando energía solar térmica y toda la reacción elemental de la fórmula (X1-2) se lleva a cabo utilizando energía térmica adicional, la diferencia entre la energía de hidrógeno obtenida y la energía de energía térmica adicional necesaria, es decir, la energía obtenida a partir de energía solar térmica en el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención, pasa a ser de 143,6 kJ/mol-H₂ {es decir, (241,5 kJ/mol-H₂) - (97,9 kJ/mol-H₂)}. Esto significa que aproximadamente 59% {es decir, (143,6 kJ/mol-H₂)/(241,5 kJ/mol-H₂)} de la energía de reacción de la reacción total de producción de hidrógeno a partir de agua se obtiene de la energía solar térmica.

20 Además, por ejemplo, cuando toda la reacción elemental de la fórmula (X1-1) se lleva a cabo utilizando energía solar térmica y la mitad de la reacción elemental de la fórmula (X1-2) se lleva a cabo utilizando energía térmica adicional, la diferencia entre la energía de hidrógeno obtenida y la energía de energía térmica adicional necesaria, es decir, la energía obtenida a partir de energía solar térmica en el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención, pasa a ser de 169,7 kJ/mol-H₂ {es decir, (241,5 kJ/mol-H₂) - (97,9 kJ/mol-H₂)/2}. Esto significa que aproximadamente 70% {es decir, (169,7 kJ/mol-H₂)/(241,5 kJ/mol-H₂)} de la energía de reacción de la reacción total de producción de hidrógeno a partir de agua se obtiene de la energía solar térmica.

30 Debe apreciarse que el cálculo de energía anterior se basa en el calor de reacción según una fórmula de reacción simple. Sin embargo, pueden producirse pérdidas de calor y la velocidad de reacción individual puede no llegar al 100% en la planta real. En consecuencia, la relación entre la energía de reacción obtenida a partir de energía solar térmica y la energía de reacción total no tiene que coincidir necesariamente con el valor anterior.

(Energía solar térmica)

35 La energía solar térmica puede suministrarse al recipiente de reacción por cualquier vía.

40 Por ejemplo, si el recipiente de reacción en el que se lleva a cabo la reacción de la fórmula (X1) es un recipiente de reacción de tipo de flujo, la energía solar térmica se puede suministrar al recipiente de reacción por un medio de calor, tal como metal fundido o sal metálica fundida como contracorriente del flujo de ácido sulfúrico que se suministra al recipiente de reacción. En este caso, la temperatura en el lado de salida del recipiente de reacción de tipo de flujo, es decir, el lado en el que se lleva a cabo la reacción elemental representada por la fórmula (X1-2), puede aumentar, y la temperatura en el lado de entrada del recipiente de reacción de tipo de flujo, es decir, el lado en el que se lleva a cabo la reacción elemental representada por la fórmula (X1-1), puede disminuir. Dado que la temperatura en el lado donde se produce la reacción elemental representada por (X1-2), que necesita una temperatura más alta, puede aumentar, la energía solar térmica se puede utilizar de manera eficiente.

50 En cuanto al colector de luz para obtener la energía solar térmica, se conocen un colector de luz de tipo plato parabólico, un colector de luz de tipo torre solar y un colector de luz de tipo cilíndrico-parabólico. Entre estos, resulta preferido un colector de luz de tipo cilíndrico-parabólico, ya que su estructura es simple, tiene un coste bajo y resulta adecuado para una planta a gran escala.

(Energía térmica adicional)

55 La energía térmica adicional se proporciona mediante la combustión del hidrógeno añadido en el recipiente de reacción y se puede suministrar utilizando cualquier fuente de calor que tenga una temperatura superior a la temperatura de calentamiento suministrada por la energía solar térmica.

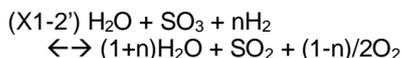
60 Por lo menos una parte de la energía térmica adicional, por ejemplo el 30% o más, el 50% o más, el 70% o más, el 90% o más, o aproximadamente el 100% de la energía térmica adicional, se genera, por lo menos parcialmente, en el recipiente de reacción en el que se llevan a cabo las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2). En este caso, la energía térmica adicional puede utilizarse de manera eficiente para las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2). Por otro lado, si se suministra la energía térmica adicional desde el exterior del recipiente de reacción, y ya que las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2) son reacciones endotérmicas, la temperatura es baja en la parte central del recipiente de reacción y, a su vez, se reduce la velocidad de reacción en la parte central del recipiente de reacción.

Por ejemplo, cuando el recipiente de reacción es un recipiente de reacción de tipo de flujo, por lo menos una parte de la energía térmica adicional se puede generar en una parte posterior a la parte en la que se inicia la reacción elemental de la fórmula (X1-2). Además, cuando el recipiente de reacción es un recipiente de reacción de tipo de flujo, por lo menos una parte de la energía térmica adicional puede generarse en una parte del recipiente de reacción con una temperatura de 400°C o más, 500°C o más, o 600°C o más. Según estas formas de realización, el índice de conversión final se puede aumentar de manera eficiente aumentando la temperatura en una parte en la que la reacción elemental de la fórmula (X1-2) haya progresado hasta cierto grado.

(Energía térmica adicional - combustión de hidrógeno)

Al proporcionar la energía térmica adicional por combustión de hidrógeno en el recipiente de reacción, el hidrógeno se suministra al recipiente de reacción en el lugar donde tienen lugar las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2), y el hidrógeno se quema en el recipiente de reacción, con lo que se proporciona calor de combustión.

Resulta preferida la combustión del hidrógeno en el recipiente de reacción, ya que el hidrógeno y el agua producidos por combustión no tienen ningún efecto adverso en las reacciones primarias de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2). Además, la adición de hidrógeno resulta preferida porque, en la relación de equilibrio representada por la siguiente fórmula (X1-2'), el equilibrio se desplaza hacia el lado de la descomposición de trióxido de azufre, es decir, el lado de la producción de dióxido de azufre por reacción del hidrógeno añadido restante tras la combustión, con el oxígeno generado por la conversión de SO₃ en SO₂:



El desplazamiento del equilibrio mediante la adición de hidrógeno a la reacción elemental de la fórmula (X1-2) se muestra, por ejemplo, en la figura 4. En la figura 4, la línea continua inferior indica la relación entre la temperatura y el índice de conversión de equilibrio cuando no se añade hidrógeno; y la línea discontinua superior indica la relación entre la temperatura y el índice de conversión de equilibrio cuando la relación entre el hidrógeno y el trióxido de azufre (H₂/SO₃) es 0,2.

Tal como se aprecia a partir de la figura 4, tanto cuando se añade hidrógeno como cuando no se añade hidrógeno, el índice de conversión de equilibrio de trióxido de azufre (SO₃) a dióxido de azufre (SO₂) aumenta con el aumento de la temperatura. Además, cuando la temperatura es constante, el índice de conversión de equilibrio de trióxido de azufre (SO₃) a dióxido de azufre (SO₂) es mayor cuando se añade hidrógeno.

Así, por ejemplo, cuando la relación entre el hidrógeno y el trióxido de azufre (H₂/SO₃) es de 0,13 y la temperatura aumenta de 550°C a 650°C por combustión de hidrógeno, el equilibrio se desplaza desde el punto A hasta el punto B debido al aumento de la temperatura de reacción de 550°C a 650°C, y el equilibrio se desplaza adicionalmente desde el punto B hasta el punto C debido al cambio en la proporción de hidrógeno de 0 a 0,2, tal como se muestra en la figura 4.

Específicamente, por ejemplo, cuando la temperatura de reacción aumenta de 550°C a 650°C, el índice de conversión de equilibrio aumenta en un 23,11%. Cuando la relación de hidrógeno se establece en 0,13 y la temperatura aumenta de 550°C a 650°C, el índice de conversión de equilibrio aumenta otro 4,40%, aumentando en total en un 27,51% (es decir, 23,11% + 4,40%).

La relación entre hidrógeno y trióxido de azufre (H₂/SO₃) se puede determinar, opcionalmente, según la temperatura de reacción, el índice de conversión final y similares que se deseen, y puede ser, por ejemplo, de 0,01 o más, de 0,05 o más, o de 0,10 o más, y de 0,3 o menos, o de 0,2 o menos.

El hidrógeno suministrado al recipiente de reacción puede ser hidrógeno obtenido mediante la separación de agua en hidrógeno y oxígeno utilizando energía solar térmica y/o energía solar lumínica. Esto resulta preferido, ya que no se forma dióxido de carbono o se forma relativamente poco en la producción de hidrógeno suministrado al recipiente de reacción.

El recipiente de reacción utilizado en el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención puede ser, por ejemplo, un recipiente de reacción como el que se muestra en las figuras 1 o 2.

En el recipiente de reacción de tipo de flujo representado en la figura 1, se hace pasar ácido sulfúrico (H₂SO₄) como materia prima de la reacción de la fórmula (X1) a través del recipiente de reacción de tipo de flujo (32, 34, 36), tal como muestra la flecha (12). Además, se suministra energía solar térmica al recipiente de reacción a través de un medio de calor a contracorriente del ácido sulfúrico suministrado al recipiente de reacción, tal como muestra la flecha (14). Además, se añade hidrógeno (24) al recipiente de reacción a través de un aparato de adición de hidrógeno (22).

5 El recipiente de reacción de tipo de flujo que se muestra en la figura 1 se divide en una parte anterior (32), donde se lleva a cabo la reacción de la fórmula (X1-1), una parte media (34), donde se añade hidrógeno, y una parte posterior (36), donde se lleva a cabo la reacción de fórmula (X1-2), aunque dichas partes (32, 34, 36) no necesariamente tienen que estar claramente segmentadas. Por el contrario, tal como se muestra en la figura 2, en el recipiente de reacción de tipo de flujo, estas partes (32, 34, 36) pueden disponerse individualmente como recipientes de reacción independientes que se conectan a través de un conducto.

(Energía térmica adicional - calentamiento con calentador eléctrico)

10 La energía térmica adicional puede suministrarse adicionalmente por calentamiento con un calentador eléctrico en el recipiente de reacción. En este caso, puede utilizarse cualquier calentador eléctrico utilizable para el calentamiento del recipiente de reacción. Es decir, cuando se aplica un calentamiento con un calentador eléctrico como fuente de calor, dicho calentador eléctrico se dispone en el recipiente de reacción en el que tienen lugar las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2), y el calentador eléctrico se activa, con lo que se puede llevar a cabo el calentamiento en el recipiente de reacción.

15 La energía eléctrica para el calentador eléctrico puede ser energía eléctrica obtenida a partir de energía solar térmica y/o energía solar lumínica. Esto resulta preferido, ya que no se forma dióxido de carbono, o se forma relativamente poco, en la producción de energía eléctrica para el calentador eléctrico.

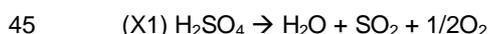
20 Si se proporciona energía térmica adicional, además, por calentamiento con un calentador eléctrico en el recipiente de reacción, dicho recipiente de reacción utilizado para el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención puede ser, por ejemplo, un recipiente de reacción como el que se muestra en la figura 3.

25 En el recipiente de reacción de tipo de flujo mostrado en la figura 3, se hace pasar ácido sulfúrico (H₂SO₄) como materia prima de la reacción de la fórmula (X1) a través del recipiente de reacción de tipo de flujo (32, 34, 36), de izquierda a derecha, tal como muestra la flecha (12). Además, se suministra energía solar térmica al recipiente de reacción a través de un medio de calor a contracorriente del ácido sulfúrico suministrado al recipiente de reacción, tal como muestra la flecha (14). Además, se dispone un calentador eléctrico (52) en el recipiente de reacción.

30 El recipiente de reacción de tipo de flujo que se muestra en la figura 3 se divide en una parte anterior (32), donde se lleva a cabo la reacción de la fórmula (X1-1), una parte media (34), en la que se lleva a cabo el calentamiento mediante un calentador eléctrico (52), y una parte posterior (36), donde se lleva a cabo la reacción de fórmula (X1-2), aunque dichas partes (32, 34, 36) no necesariamente tienen que estar claramente segmentadas. Por el contrario, tal como se muestra en la figura 2 para la forma de realización que incluye la adición de hidrógeno, en el recipiente de reacción de tipo de flujo, estas partes (32, 34, 36) pueden disponerse individualmente como recipientes de reacción independientes que se conectan a través de un conducto.

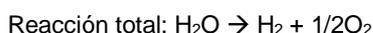
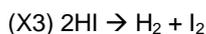
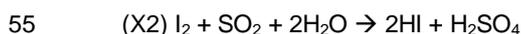
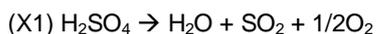
(Ciclo de producción de hidrógeno)

40 El procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención, que comprende la separación del agua en hidrógeno y oxígeno utilizando energía solar térmica, comprende la descomposición de ácido sulfúrico en agua, dióxido de azufre y oxígeno a través de una reacción representada por la siguiente fórmula (X1):

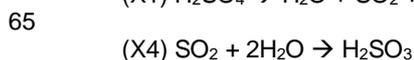


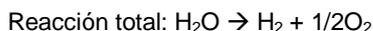
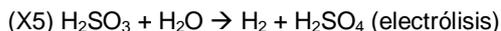
El procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención puede ser, por ejemplo, un proceso de ciclo de I-S, un proceso de ciclo de Westinghouse o un proceso de ciclo Ispra-Mark 13.

50 Es decir, por ejemplo, el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención puede ser un proceso de ciclo de I-S (yodo-azufre) representado por las siguientes fórmulas (X1) a (X3):

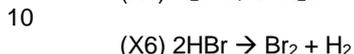


60 Además, por ejemplo, el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención puede ser un proceso de ciclo de Westinghouse representado por las siguientes fórmulas (X1), (X4) y (X5):





5 Además, por ejemplo, el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención puede ser un proceso de ciclo Ispra-Mark 13 representado por las siguientes fórmulas (X1), (X6) y (X7):



(Catalizador de descomposición de trióxido de azufre)

20 En el procedimiento de producción de hidrógeno de la presente invención, puede utilizarse un catalizador de descomposición de trióxido de azufre en el recipiente de reacción a fin de reducir la temperatura necesaria para la reacción de descomposición de trióxido de azufre de la fórmula (B1-2) y así hacer que la reacción de descomposición de trióxido de azufre progrese a una velocidad considerable a una temperatura, por ejemplo, de aproximadamente 700°C o menor.

25 El catalizador de descomposición de trióxido de azufre contiene, por ejemplo, un óxido compuesto de vanadio y, por lo menos, un metal seleccionado dentro del grupo que comprende los metales de transición y los elementos de las tierras raras.

30 Tal como se ha descrito anteriormente, en el proceso convencional de descomposición de trióxido de azufre, suele aplicarse una temperatura de aproximadamente 1.000°C. Sin embargo, los materiales capaces de resistir una temperatura tan elevada son muy pocos y, además, son considerablemente costosos.

35 Además, dicha temperatura elevada, próxima a los 1.000°C, difícilmente puede obtenerse con un coste bajo solo a partir de energía solar. Más específicamente, por ejemplo, como colector de luz para obtener energía solar térmica, se conocen un colector de luz de tipo plato parabólico, un colector de luz de tipo torre solar y un colector de luz de tipo cilíndrico-parabólico. Entre estos, el colector de luz de tipo cilíndrico-parabólico presenta una estructura sencilla, tiene un coste reducido y resulta adecuado para una planta a gran escala; sin embargo, no es realista pensar que un colector de luz de tipo cilíndrico-parabólico pueda recoger energía solar a una temperatura cercana a los 1.000°C, debido al equilibrio entre la captación de energía solar y la disipación de energía por radiación.

40 Por consiguiente, tiene un gran valor industrial la disminución de la temperatura necesaria para la reacción de descomposición de trióxido de azufre mediante un catalizador de descomposición de trióxido de azufre, así como el progreso de la reacción de descomposición de trióxido de azufre a una velocidad considerable a una temperatura, por ejemplo, de aproximadamente 700°C o menor.

45 (Catalizador de descomposición de trióxido de azufre - óxido compuesto)

50 El catalizador de descomposición de trióxido de azufre contiene, por ejemplo, un óxido compuesto de vanadio y, por lo menos, un metal seleccionado dentro del grupo que comprende los metales de transición y los elementos de las tierras raras. En cuanto al metal de transición o el elemento de las tierras raras que constituyen el óxido compuesto, se puede utilizar cualquier metal de transición o elemento de las tierras raras, por ejemplo, un metal seleccionado dentro del grupo que comprende cobre (Cu), cromo (Cr), titanio (Ti), circonio (Zr), lantano (La), cerio (Ce), neodimio (Nd) y una combinación de los mismos.

55 En el óxido compuesto del catalizador de descomposición de trióxido de azufre, la razón atómica entre el vanadio y, por lo menos, un metal seleccionado entre el grupo que comprende los metales de transición y los elementos de las tierras raras (al menos un metal, tal como un metal de transición: vanadio) puede estar comprendida entre 1:9 y 9:1, entre 2:8 y 8:2, entre 3:7 y 7:3, o entre 4:6 y 6:4.

60 El óxido compuesto del catalizador de descomposición de trióxido de azufre se puede obtener por cualquier método.

65 Por ejemplo, el óxido compuesto puede obtenerse mezclando los óxidos metálicos individuales que constituyen el óxido compuesto y prendiendo fuego a la mezcla. Asimismo, si se selecciona una sal de un metal de transición o similar y una sal de vanadio a fin de permitir la coprecipitación de las mismas, el óxido compuesto puede obtenerse por coprecipitación de un precursor del óxido compuesto a partir de una solución acuosa que contiene una sal de un metal de transición o similar y una sal de vanadio, y a continuación prendiendo fuego al coprecipitado obtenido.

Por otro lado, si el catalizador de descomposición de trióxido de azufre es un catalizador soportado, en el que el óxido compuesto está soportado sobre un soporte, el catalizador de descomposición de trióxido de azufre puede obtenerse por un proceso en el que se hace absorber una solución acuosa que contiene una sal de un metal de transición o un elemento de las tierras raras al soporte, que luego se seca y se calcina; se le hace absorber una solución acuosa de una sal de vanadio, luego se seca y se calcina; y a continuación se le prende fuego. Por otro lado, el catalizador de descomposición de trióxido de azufre puede obtenerse por un proceso en el que se hace absorber, en primer lugar, una solución acuosa de una sal de vanadio al soporte, que luego se seca y se calcina; se le hace absorber una solución acuosa que contiene una sal de un metal de transición o similar, se seca y se calcina; y a continuación se le prende fuego. Además, si se selecciona una sal de vanadio y una sal de un metal de transición o similar a fin de permitir la coprecipitación de las mismas, el catalizador de descomposición de trióxido de azufre puede obtenerse por un proceso en el que se hace absorber una solución acuosa que contiene una sal de vanadio y una sal de un metal de transición o similar al soporte; que luego se seca y se calcina; y a continuación se le prende fuego.

(Catalizador de descomposición de trióxido de azufre - soporte)

El óxido compuesto del catalizador de descomposición de trióxido de azufre puede estar soportado sobre un soporte a fin de aumentar el área superficial del óxido compuesto y reducir la disminución del área superficial del óxido compuesto durante su utilización. En este contexto, entre los soportes utilizables se incluyen soportes seleccionados dentro del grupo que comprende sílice, alúmina, zirconia, titania y una combinación de las mismas.

Así, por ejemplo, puede utilizarse como soporte de sílice, en particular, un soporte de sílice porosa con estructura de poros. En este caso, el óxido compuesto está soportado, preferentemente, dentro de la estructura de poros del soporte de sílice porosa. Además, en este caso, el soporte de sílice porosa tiene, preferentemente, una distribución de poros tal que el pico atribuible a una separación entre partículas primarias de sílice está presente en un intervalo de tamaños de poro comprendido entre 5 nm y 50 nm, en particular, un tamaño de poro comprendido entre 5 nm y 30 nm, y el pico atribuible a la estructura de poros dentro de la partícula de sílice está presente en un intervalo de tamaños de poro comprendido entre 1 nm y 5 nm, en particular, un tamaño de poro comprendido entre 2 nm y 4 nm.

Si se utiliza un soporte de sílice porosa con una estructura de poros de este tipo, el óxido compuesto puede estar soportado cerca de la superficie de la estructura de poros del soporte de sílice porosa y, por consiguiente, puede eliminarse la sinterización de la partícula de óxido compuesto. Sin pretender limitar la presente invención a ninguna teoría, se considera que, manteniendo la partícula de óxido compuesto en un estado tan fino, no sólo el área superficial del catalizador aumenta aproximadamente 100 veces gracias a la microparticulación del mismo, sino que también la propiedad de la superficie del catalizador cambia, a veces, mejorando el rendimiento catalítico del óxido compuesto.

Además, se considera que, en la distribución de poros de la partícula de sílice porosa con estructura de poros, se crea una distribución binaria de los poros y, de este modo, se suministra un gas en fase vapor con una velocidad de difusión elevada a una velocidad alta desde los poros con un tamaño de poro comprendido entre diez y varias decenas de nanómetros a sitios activos con un área superficial amplia y un tamaño de poro de varios nanómetros. Esto hace aumentar la probabilidad de que la partícula de óxido compuesto entre en contacto con el trióxido de azufre, con lo que mejora el rendimiento del catalizador.

Debe apreciarse que el soporte de sílice porosa con estructura de poros puede obtenerse por el método descrito en la publicación de patente japonesa sin examinar 2008-12382.

La reacción de descomposición de trióxido de azufre en dióxido de azufre y oxígeno utilizando un catalizador de descomposición de trióxido de azufre se puede llevar a cabo a una temperatura de descomposición más baja que en el método convencional de trióxido de azufre, por ejemplo, a una temperatura de 800°C o menor, 750°C o menor, 700°C o menor, o 650°C o menor.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, que no representan la presente invención, se evalúa el catalizador utilizable en el procedimiento de producción de hidrógeno según la presente invención.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se utilizó como catalizador un óxido metálico compuesto (Cu-V-O) de cobre (Cu) y vanadio (V).

(Producción de catalizador no soportado)

Se trituraron en un mortero óxido de cobre y óxido de vanadio en una razón atómica de los respectivos metales de 1:1, los óxidos triturados se mezclaron bien y la mezcla se introdujo en un crisol de alúmina y se le prendió fuego a

750°C durante 12 horas, obteniéndose de este modo el catalizador no soportado que se utiliza como catalizador. La figura 5(a) muestra los resultados del análisis por difracción de rayos X (XRD) del catalizador no soportado obtenido.

(Producción de catalizador soportado)

5 Se produjo un catalizador soportado, en el que un óxido metálico compuesto estaba soportado sobre un soporte de sílice porosa con una estructura de poros, del siguiente modo.

(Producción de catalizador soportado - producción de un soporte de sílice porosa)

10 El soporte de sílice porosa para el catalizador soportado se produjo por un método similar al método descrito en la publicación de patente japonesa no examinada 2008-12382. Es decir, el soporte de sílice porosa se produjo como se expone a continuación.

15 Se disolvió 1 kg de cloruro de cetiltrimetilamonio en 6 l (litro) de agua destilada. La solución acuosa obtenida se agitó durante 2 horas a fin de autoalinearse el cloruro de cetiltrimetilamonio. A continuación se añadieron tetraetoxisilano y amoníaco acuoso a la solución que contenía el cloruro de cetiltrimetilamonio autoalineado a fin de ajustar el pH de la solución a 9,5.

20 En esta solución, se hidrolizó el tetraetoxisilano durante 30 horas a fin de precipitar sílice alrededor de la hexadecilamina alineada, con lo que se formó una partícula secundaria compuesta por una partícula primaria con poros de tamaño nanométrico y se obtuvo un precursor de soporte de sílice porosa.

25 A continuación, el precursor de soporte de sílice porosa obtenido se lavó con etanol acuoso, se filtró, se secó y se le prendió fuego en aire a 800°C durante 2 horas para obtener un soporte de sílice porosa.

El soporte de sílice porosa obtenido tenía poros de aproximadamente 2,7 nm atribuibles a la estructura de poros de la sílice, y poros de más de 10 nm atribuibles a la separación entre partículas primarias de sílice.

(Producción de catalizador soportado - carga del óxido metálico compuesto)

30 El óxido compuesto se cargó en la sílice porosa por un método de carga de absorción de agua. Específicamente, en primer lugar, se disolvió nitrato de cobre en agua para preparar una solución acuosa y se hizo absorber dicha solución acuosa al soporte, que luego se secó a 150°C y se calcinó a 350°C durante 1 hora. A continuación, se disolvió metavanadato de amonio en agua y se hizo absorber la solución acuosa resultante al soporte, que luego se secó a 150°C y se calcinó a 350°C durante 1 hora. Por último, al soporte obtenido se le prendió fuego a 600°C durante 2 horas, obteniéndose un soporte de sílice porosa soportada sobre óxido compuesto.

40 La cantidad de cobre soportada fue de 0,12 mol/100 g de soporte, y la cantidad de vanadio soportada fue de 0,12 mol/100 g de soporte.

Ejemplo 2

45 En el ejemplo 2, se utilizó como catalizador un óxido metálico compuesto (Cr-V-O) de cromo (Cr) y vanadio (V). Se produjo un catalizador no soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la temperatura de ignición fue de 700°C en la producción del catalizador no soportado.

50 La figura 5(b) muestra los resultados del análisis por difracción de rayos X (XRD) del catalizador no soportado obtenido.

Ejemplo 3

55 En el ejemplo 3, se utilizó como catalizador un óxido metálico compuesto (Ce-V-O) de cerio (Ce) y vanadio (V). Se produjeron un catalizador no soportado y un catalizador soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la temperatura de ignición fue de 700°C en la producción del catalizador no soportado.

La figura 6(a) muestra los resultados del análisis por difracción de rayos X (XRD) del catalizador no soportado obtenido.

Ejemplo 4

60 En el ejemplo 4, se utilizó como catalizador un óxido metálico compuesto (Zr-V-O) de circonio (Zr) y vanadio (V). Se produjo un catalizador no soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la temperatura de ignición fue de 700°C en la producción del catalizador no soportado.

65 La figura 6(b) muestra los resultados del análisis por difracción de rayos X (XRD) del catalizador no soportado

obtenido.

Ejemplo 5

5 En el ejemplo 5, se utilizó como catalizador un óxido metálico compuesto (Ti-V-O) de titanio (Ti) y vanadio (V). Se produjo un catalizador no soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la temperatura de ignición fue de 600°C en la producción del catalizador no soportado.

Ejemplo 6

10 En el ejemplo 6, se utilizó como catalizador un óxido metálico compuesto (La-V-O) de lantano (La) y vanadio (V). Se produjo un catalizador soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1.

Ejemplo 7

15 En el ejemplo 7, se utilizó como catalizador un óxido metálico compuesto (Nd-V-O) de neodimio (Nd) y vanadio (V). Se produjo un catalizador soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1

20 En el ejemplo comparativo 1, se utilizó como catalizador un óxido metálico compuesto (Zn-V-O) de zinc (Zn) y vanadio (V). Se produjo un catalizador no soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la temperatura de ignición fue de 700°C en la producción del catalizador no soportado.

25 La figura 6(c) muestra los resultados del análisis por difracción de rayos X (XRD) del catalizador no soportado obtenido.

Ejemplo comparativo 2

30 En el ejemplo comparativo 2, se utilizó como catalizador un óxido (Cr-O) de cromo (Cr). Se produjeron un catalizador no soportado y un catalizador soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la ignición para formar un óxido compuesto no se llevó a cabo en la producción del catalizador no soportado y la cantidad de cromo soportada fue de 0,24 mol/100 g de soporte en la producción del catalizador soportado.

Ejemplo comparativo 3

35 En el ejemplo comparativo 3, se utilizó como catalizador un óxido (Fe-O) de hierro (Fe). Se produjeron un catalizador no soportado y un catalizador soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la ignición para formar un óxido compuesto no se llevó a cabo en la producción del catalizador no soportado y la cantidad de hierro soportada fue de 0,24 mol/100 g de soporte en la producción del catalizador soportado.

Ejemplo comparativo 4

45 En el ejemplo comparativo 4, se utilizó como catalizador un óxido (Cu-O) de cobre (Cu). Se produjo un catalizador no soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la ignición para formar un óxido compuesto no se llevó a cabo en la producción del catalizador no soportado.

Ejemplo comparativo 5

50 En el ejemplo comparativo 5, se utilizó como catalizador un óxido (V-O) de vanadio (V). Se produjo un catalizador no soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la ignición para formar un óxido compuesto no se llevó a cabo en la producción del catalizador no soportado.

Ejemplo comparativo 6

55 En el ejemplo comparativo 6, se utilizó como catalizador un óxido (Ni-O) de níquel (Ni). Se produjo un catalizador no soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la ignición para formar un óxido compuesto no se llevó a cabo en la producción del catalizador no soportado.

Ejemplo comparativo 7

60 En el ejemplo comparativo 7, se utilizó como catalizador un óxido (Co-O) de cobalto (Co). Se produjo un catalizador no soportado por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto porque la ignición para formar un óxido compuesto no se llevó a cabo en la producción del catalizador no soportado.

65

Ejemplo comparativo 8

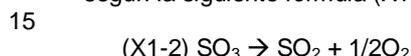
En el ejemplo comparativo 8, no se utilizó ningún catalizador.

5 Ejemplo de referencia

En el ejemplo de referencia, se cargó platino sobre un soporte de γ -alúmina para producir un catalizador soportado. La cantidad de Pt soportada fue de 0,5 g/100 g de soporte.

10 (Evaluación)

En los catalizadores no soportados y los catalizadores soportados de los ejemplos, los ejemplos comparativos y el ejemplo de referencia, se determinó el índice de conversión de la reacción de descomposición de trióxido de azufre según la siguiente fórmula (X1-2) utilizando un reactor de flujo de lecho fijo como el que se muestra en la figura 7:



Específicamente, se evaluó el índice de conversión de la reacción de descomposición de trióxido de azufre, tal como se describe a continuación haciendo referencia a la figura 7.

20 Un tubo de reacción de cuarzo 4 (diámetro interior: 10 mm) se rellenó, como lecho de catalizador 10, con 0,5 g de un catalizador no soportado o catalizador soportado ajustado a entre 14 y 20 mallas. Se suministraron nitrógeno (N_2) (100 ml/min) y una solución acuosa al 47% en peso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (50 $\mu\text{l}/\text{min}$) a la etapa inferior del tubo de reacción de cuarzo 4 a través de una pieza de suministro de nitrógeno 1 y una pieza de suministro de ácido sulfúrico 3, respectivamente.

25 El ácido sulfúrico (H_2SO_4) suministrado a la etapa inferior del tubo de reacción de cuarzo 4 se calentó en las etapas media e inferior del tubo de reacción de cuarzo 4 hasta descomponerse en trióxido de azufre (SO_3) y oxígeno (O_2), y fluyó en el lecho de catalizador 10 (SO_3 : 4,5 % en moles, H_2O : 31% en moles, N_2 : equilibrio, caudal de gas en términos de 0°C : 148,5 cm^3/min , relación peso-flujo (relación W/F): $5,61 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$, velocidad espacial de gas por hora (GHSV): aproximadamente 15.000 h^{-1}).

30 En el tubo de reacción de cuarzo 4, la etapa inferior se calentó a aproximadamente 400°C mediante un calentador 4a y la etapa intermedia se calentó a aproximadamente 600°C mediante un calentador 4b. Además, la etapa superior del tubo de reacción de cuarzo 4 se calentó inicialmente a aproximadamente 600°C mediante un calentador 4c, y se calentó a 650°C tras alcanzar el estado estacionario.

35 Tras calentar la etapa superior del tubo de reacción de cuarzo 4 a 650°C mediante el calentador 4c, el flujo de salida del tubo de reacción de cuarzo 4 se enfrió al aire y se burbujeó a través de una solución 0,05 M de yodo (I_2), siendo absorbido el dióxido de azufre (SO_2) por la solución de yodo. La cantidad de dióxido de azufre absorbido se determinó mediante una titulación yodométrica de la solución de yodo que había absorbido el dióxido de azufre con una solución 0,025 M de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

40 Por otro lado, el gas de salida, tras burbujearse a través de la solución de yodo, se enfrió con una mezcla de hielo seco/etanol, y el dióxido de azufre y el trióxido de azufre restantes se eliminaron completamente con un absorbedor de humos y gel de sílice. A continuación, la cantidad de oxígeno (O_2) se determinó utilizando un analizador de oxígeno de presión magnética (MPA3000, fabricado por Horiba. Ltd.) y un cromatógrafo de gases (GC8A, fabricado por Shimadzu Corporation, tamiz molecular 5A, detector TCD).

45 El índice de conversión de trióxido de azufre (SO_3) a dióxido de azufre (SO_2) se calculó a partir de las cantidades de dióxido de azufre y oxígeno determinadas tal como se ha indicado anteriormente.

50 Los resultados de la evaluación de los ejemplos, los ejemplos comparativos y el ejemplo de referencia se indican en la siguiente tabla 1.

55

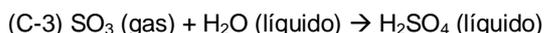
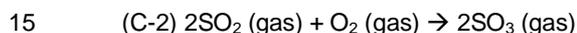
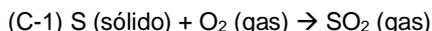
Tabla 1

	Catalizador	Índice de conversión	
		Sin soporte (%)	Con soporte (SiO_2) (%)
Ejemplo 1	Cu-V-O	51,7	93,6
Ejemplo 2	Cr-V-O	45,9	-
Ejemplo 3	Ce-V-O	26,9	67,9
Ejemplo 4	Zr-V-O	39,3	-
Ejemplo 5	Ti-V-O	67,2	-

Ejemplo 6	La-V-O	-	80,0
Ejemplo 7	Nd-V-O	-	93,6
Ejemplo comparativo 1	Zn-V-O	9,8	-
Ejemplo comparativo 2	Cr-O	40,5	53,3
Ejemplo comparativo 3	Fe-O	25,9	32,4
Ejemplo comparativo 4	Cu-O	6,2	-
Ejemplo comparativo 5	V-O	22,3	-
Ejemplo comparativo 6	Ni-O	(no hay conversión)	-
Ejemplo comparativo 7	Co-O	(no hay conversión)	-
Ejemplo comparativo 8	Ninguno	(no hay conversión)	-
Ejemplo de referencia1	Pt	-	84,3 (soporte de γ -alúmina)

5 Se deduce de la tabla 1 que los catalizadores de los ejemplos tienen unas características de descomposición de trióxido de azufre significativamente preferidas a una temperatura relativamente baja de 650°C, en comparación con los catalizadores de los ejemplos comparativos. Además, a partir de la tabla 1 se comprende que los catalizadores de los ejemplos en los que no se utiliza ningún metal noble tienen características de descomposición de trióxido de azufre iguales o superiores a las del catalizador del ejemplo de referencia, que utiliza el platino, un metal noble.

10 Se utilizó un óxido de vanadio, en particular pentóxido de vanadio (V_2O_5), utilizado en el ejemplo comparativo 5, para acelerar la reacción de la fórmula (C-2) de descomposición de dióxido de azufre para obtener trióxido de azufre en el método llamado procedimiento de contacto de producción de ácido sulfúrico a través de las reacciones representadas por las siguientes fórmulas (C-1) a (C-3):



20 Sin embargo, en el ejemplo comparativo 5, en el que se utiliza óxido de vanadio, el índice de conversión fue significativamente bajo en comparación con los ejemplos.

Listado de números de referencia

25	1	Pieza de suministro de nitrógeno
	3	Pieza de suministro de ácido sulfúrico
	4	Tubo de reacción de cuarzo
	4a, 4b, 4c	Calentador
	10	Lecho de catalizador
	22	Aparato de adición de hidrógeno
30	24	Hidrógeno
	32, 34, 36	Recipiente de reacción de tipo de flujo
	52	Calentador eléctrico

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de hidrógeno que comprende separar el agua en hidrógeno y oxígeno, en el que
- 5 el procedimiento comprende la descomposición de ácido sulfúrico en agua, dióxido de azufre y oxígeno a través de una reacción representada por la fórmula (X1) siguiente utilizando energía térmica solar,
- la reacción representada por la fórmula (X1) siguiente incluye unas reacciones elementales representadas por las fórmulas (X1-1) y (X1-2) siguientes,
- 10 por lo menos una parte de la reacción elemental de la fórmula (X1-1) siguiente se lleva a cabo utilizando energía solar térmica,
- por lo menos una parte de la reacción elemental de la fórmula (X1-2) siguiente se lleva a cabo utilizando energía térmica adicional proporcionada por la combustión de hidrógeno añadido en un recipiente de reacción utilizado para llevar a cabo las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2), y el equilibrio de reacción representado por la fórmula (X1-2) siguiente se desplaza al lado de producción de dióxido de azufre por reacción del hidrógeno añadido restante tras la combustión y del oxígeno generado por la conversión de SO_3 a SO_2 , y en el que
- 15 la temperatura de calentamiento mediante dicha energía térmica adicional es superior en 10°C o más a la temperatura de calentamiento mediante la energía térmica solar, y
- por lo menos una parte de dicha energía térmica adicional se genera en el recipiente de reacción utilizado para llevar a cabo las reacciones elementales de la fórmula (X1-1) y/o la fórmula (X1-2), y la reacción del hidrógeno añadido restante tras la combustión y del oxígeno generado por la conversión de SO_3 a SO_2 se produce en el recipiente de reacción utilizado para llevar a cabo la reacción elemental de la fórmula
- 20 (X1-2):
- 30 (X1) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$
- (X1-1) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$
- 35 (X1-2) $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha energía térmica adicional se proporciona además por calentamiento con un calentador eléctrico en dicho recipiente de reacción.
- 40 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho hidrógeno añadido es hidrógeno obtenido mediante la separación de agua en hidrógeno y oxígeno con la utilización de energía térmica solar y/o energía lumínica solar.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la energía eléctrica para dicho calentador eléctrico es una energía eléctrica obtenida a partir de energía térmica solar y/o energía lumínica solar.
- 45 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho recipiente de reacción es un recipiente de reacción de tipo de flujo y dicha energía térmica solar se suministra a dicho recipiente de reacción a través de un medio de calor a contracorriente respecto al ácido sulfúrico suministrado a dicho recipiente de reacción.
- 50 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho recipiente de reacción es un recipiente de reacción de tipo de flujo y por lo menos una parte de dicha energía térmica adicional se genera aguas abajo de la parte en la que se inicia dicha reacción elemental de la fórmula (X1-2).
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho recipiente de reacción es un recipiente de reacción de tipo de flujo y por lo menos una parte de dicha energía térmica adicional se genera en una parte de dicho recipiente de reacción que presenta una temperatura de 400°C o superior.
- 55 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el procedimiento es un procedimiento de ciclo de I-S, un procedimiento de ciclo de Westinghouse o un procedimiento de ciclo Ispra-Mark 13.
- 60 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha energía térmica solar se obtiene mediante un colector de luz de tipo plato parabólico, un colector de luz de tipo torre solar, un colector de luz de tipo cilíndrico-parabólico o una combinación de los mismos.
- 65 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en dicho recipiente de reacción está dispuesto un catalizador de descomposición de trióxido de azufre que contiene un óxido compuesto de vanadio y por

lo menos un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en metales de transición y elementos de tierras raras.

Fig.1

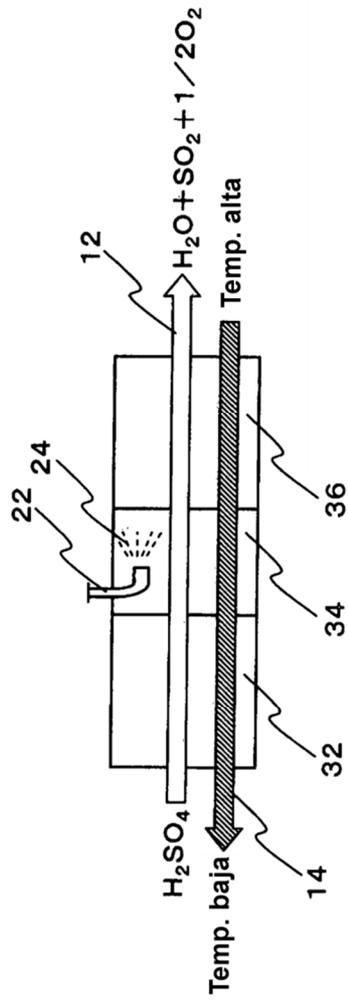


Fig.2

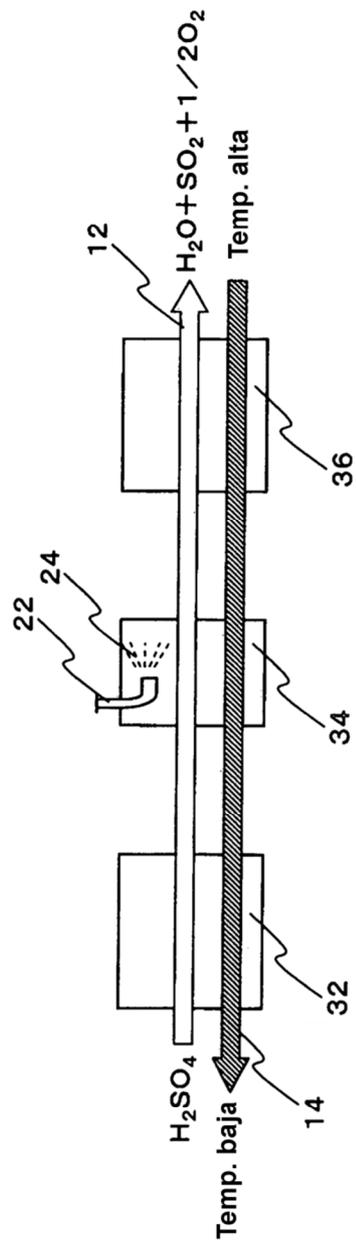


Fig.3

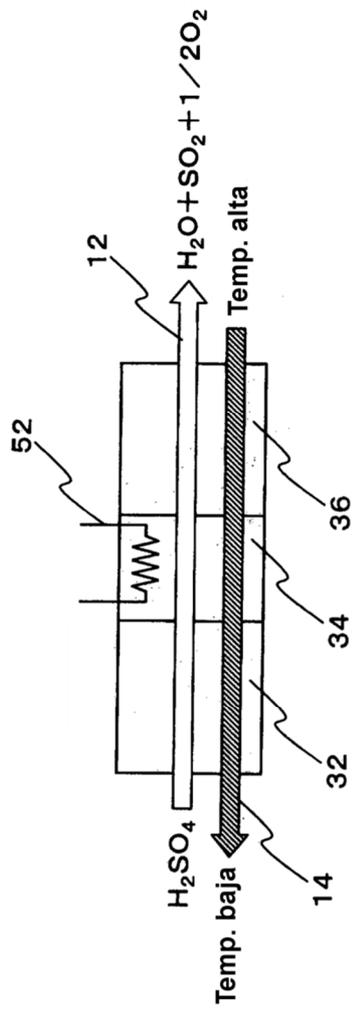


Fig.4

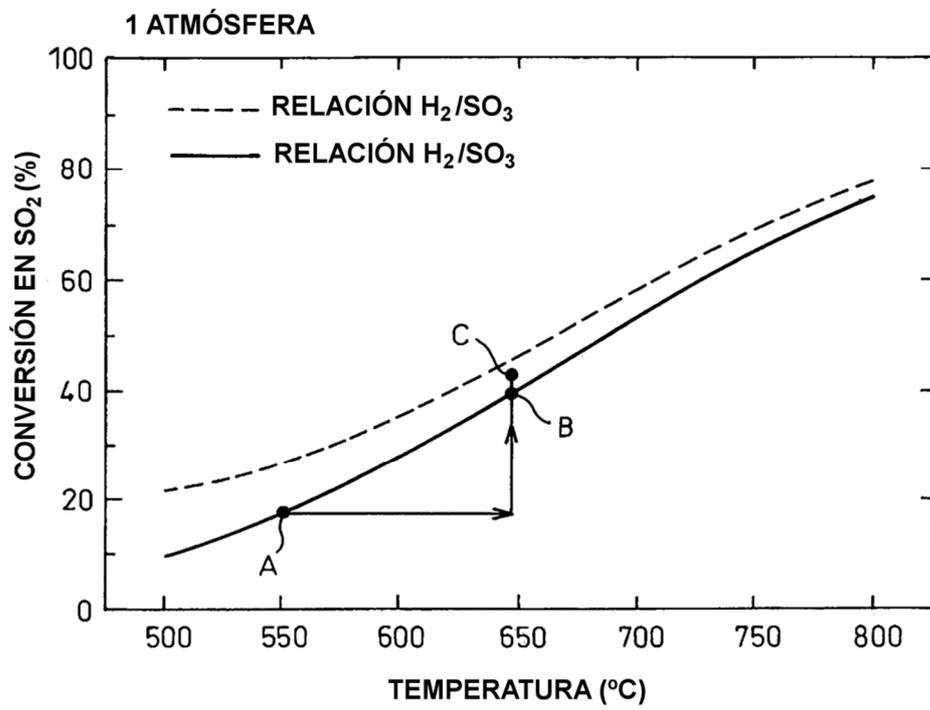


Fig.5

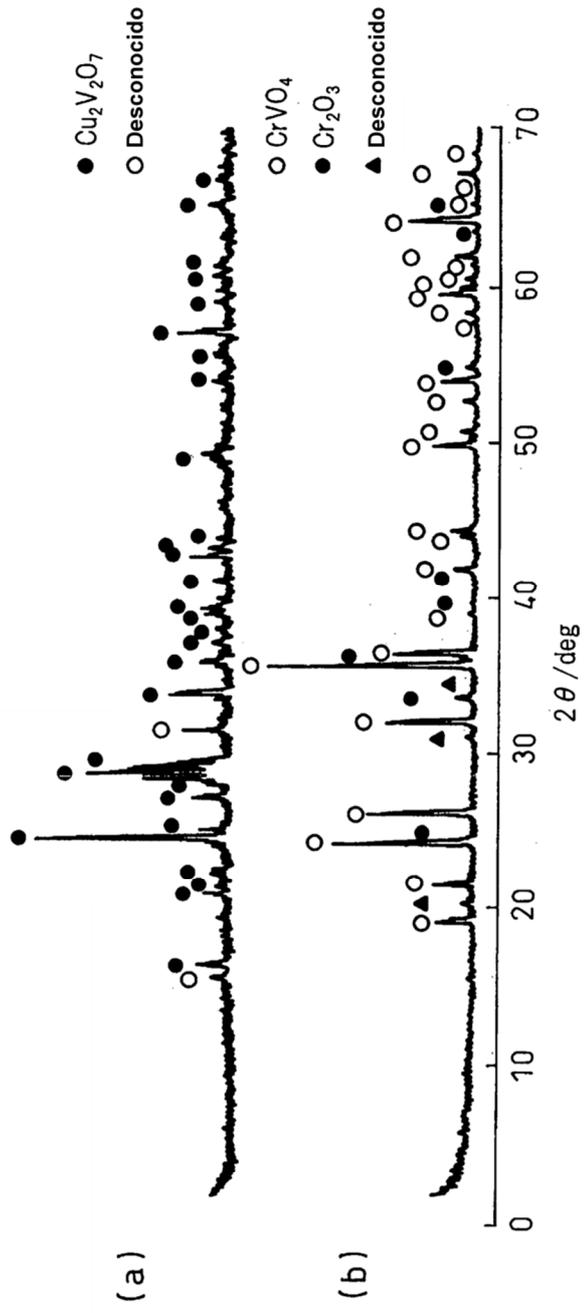


Fig.6

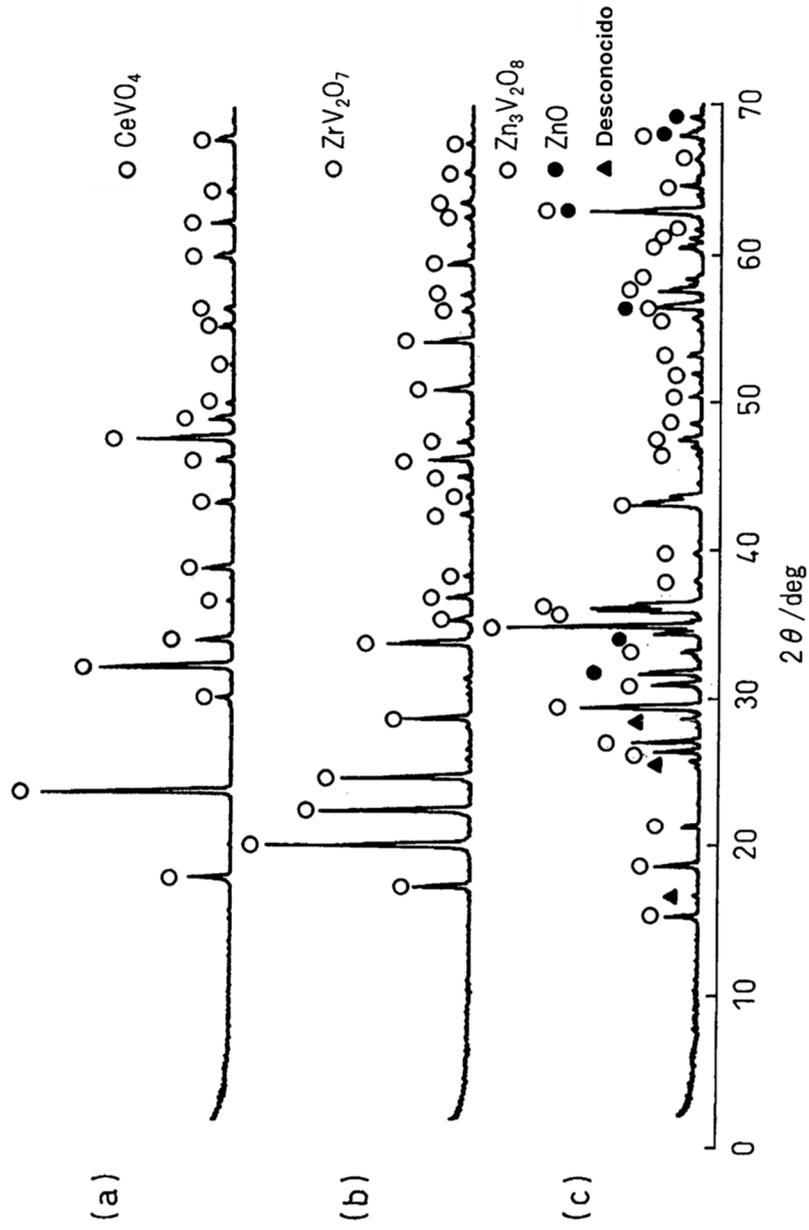


Fig.7

