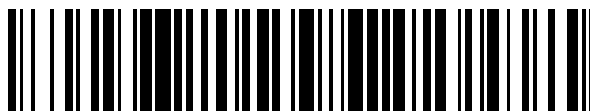


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 865**

51 Int. Cl.:

C01B 3/06 (2006.01)

B01J 19/12 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2005 E 05106614 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 1712517**

54 Título: **Reacción de fase gas-sólido**

30 Prioridad:

14.04.2005 DE 102005017216

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2016

73 Titular/es:

**CHEMICAL PROCESS ENGINEERING RESEARCH
INSTITUTE (100.0%)
Center for Research and Technology-Hellas
(CERTH/CPERI) 6th km. Charilaou-Thermi Road
57001 Thessaloniki, GR**

72 Inventor/es:

**ROEB, MARTIN, DR.;
SATTLER, CHRISTIAN, DR.;
RIETBROCK, PETER-MICHAEL, DIPL.-ING.;
KLÜSER, RUTH, DR.;
KONSTANDOPOULOS, ATHANASIOS G., DR. y
AGRAFIOTIS, CHRISTOS, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 558 865 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

Reacción de fase gas-sólido

La invención se refiere a un procedimiento y a un reactor para la realización casi continua de una reacción química en una superficie de un componente de reacción fijado en una reacción fase gas-sólido.

- 5 El hidrógeno se considera a largo plazo un soporte significativo para un suministro de energía sostenible. Hoy en día, la mayor parte del hidrógeno se produce a partir de fuentes fósiles. No obstante, la existencia limitada de estas fuentes así como la reducción imprescindible de los gases invernadero (principalmente CO₂), requieren la explotación de recursos o procedimientos alternativos. La escisión de agua con ayuda de electrolisis con el uso de corriente de energía solar es posible, pero tiene la desventaja de la enorme influencia de los costes de la corriente de energía solar sobre la producción de H₂. El uso directo de radiación solar concentrada para la escisión de agua termoquímica evita esto, y tiene un mayor grado de acción. De este modo pueden reducirse los costes de la producción de hidrógeno y puede permitirse a largo plazo una producción a escala industrial.

Para la producción térmica de hidrógeno se encuentra disponible una serie de procedimientos.

- 15 Así, en el documento DE 44 10 915 A1 se forma hidrógeno mediante la reacción de hierro con ácido carbónico con la adición de energía térmica solar. El óxido de hierro formado se reduce de nuevo por medio de monóxido de carbono y se encuentra a disposición del proceso.

En el documento DE 42 26 496 A1 se genera hidrógeno en un proceso de hierro-vapor de agua continuo modificado, el óxido de hierro que se genera en este sentido se alimenta de nuevo a continuación a la generación de acero.

- 20 El documento JP 03205302 A describe la producción de hidrógeno altamente puro por medio de magnetita activada como catalizador reactivo.

En el documento JP 2001270701 A se produce hidrógeno, haciéndose reaccionar zinc metálico, magnetita y agua entre sí a 600 °C.

- 25 M. Inoue et al. de Solar Energy (2003) describe la producción de hidrógeno por medio de un sistema de agua-ZnOMnFe₂SO₄. El polvo de ferrita correspondiente del tipo M_x²⁺Zn_{1-x}²⁺Fe₂SO₄ puede producirse de acuerdo con el procedimiento de S. Lorentzou et al. presentado en la Conferencia Partec 2004.

Según un comunicado de prensa del Centro Alemán de Aeronáutica y astronáutica del 15/10/2004 se generó en el horno solar por primera vez hidrógeno mediante escisión de agua térmica solar. En el procedimiento descrito, el hidrógeno se genera de manera discontinua, escindiéndose el vapor de agua a través de óxido de metal y regenerándose el óxido de metal.

- 30 El documento DE 197 10 986 C2 describe un receptor de radiación volumétrico para la obtención de calor a partir de radiación concentrada en el que se calienta un fluido bajo presión, sin que en este reactor tenga lugar una reacción química.

El documento FR 926020 A se refiere a un procedimiento para la producción de hidrógeno a partir de agua con el uso de óxido de hierro y carbón como fuente de calor.

- 35 El documento US 6.291.686 B1 divulga así mismo un procedimiento para la oxidación de un reactivo gaseoso, en este caso butano. El reactor presenta un lecho de reacción que rota en el reactor y conduciéndose el lecho de reacción a través de distintas zonas de reacción, estando claramente definidas las posiciones en cada caso dentro del reactor.

- 40 El documento DE 26 49 164 A1 divulga un procedimiento para la conversión de agua en hidrógeno. De acuerdo con el último párrafo de la página 6, la reacción de oxidación tiene lugar en una cámara de reacción determinada, después de lo cual el óxido de molibdeno o de hierro se transfiere a otro reactor, para generar hidrógeno.

T. Kodama et al., Solar Energy 78 (2005) 623-631 describe un procedimiento para la producción térmica solar de hidrógeno mediante uso de ferritas y analiza la termoquímica de la reacción redox en una cámara de reacción.

- 45 Yutaka Tamura et al. Solar Energy 78 (2005) 616-622 describe así mismo un procedimiento para la producción térmica solar de hidrógeno mediante el uso de ferritas y analiza la termoquímica de la reacción redox en una cámara de reacción.

- 50 Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de hidrógeno a partir de vapor de agua, que puede llevarse a cabo en particular en un sistema de cámaras de reacción, en el que no debe separarse ningún sólido y que transcurre de manera casi continua a las temperaturas más bajas posible. Otro objetivo es proporcionar un reactor accionado por energía solar, en el que se produce de manera continua un producto, aunque al menos dos etapas de proceso (por ejemplo escisión y regeneración) discurre necesariamente de forma secuencial.

Este objetivo en el que se basa la invención se consigue en una primera forma de realización mediante un procedimiento, tal como se define en la reivindicación 1.

Etapas secuenciales en el sentido de la invención son etapas de reacción sucesivas de la reacción química, en las que pueden aislarse los productos de reacción.

- 5 Etapas reversibles en el sentido de la invención son etapas de reacción, en las que el equilibrio químico puede ajustarse de modo que, preferentemente discurra, opcionalmente, o bien la reacción directa o la reacción inversa.

Una reacción química es en principio cualquier reacción química en la que se fija uno de los componentes de reacción y en la que la energía se suministra como energía térmica, energía luminosa, energía nuclear o en forma de otra radiación electromagnética. Tipos de reacción a modo de ejemplo se desprenden de la siguiente Tabla:

Tipo de reacción	Primera etapa	Segunda etapa
Producción de H ₂	$\text{MeO}_x + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{MeO}_y$	$\text{MeO}_y \rightarrow \text{MeO}_x + \text{O}_2$
Reducción de dióxido de carbono	$\text{MeO}_x + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MeO}_y + \text{CO}$	$\text{MeO}_y \rightarrow \text{MeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Escisión de óxidos de nitrógeno	$\text{MeO}_x + \text{NO}_x \rightarrow \text{MeO}_y + \frac{1}{2} \text{N}_2$	$\text{MeO}_y \rightarrow \text{MeO}_x + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Escisión de SO ₃ / Producción de SO ₂	$\text{MeO}_x + \text{SO}_3 \rightarrow \text{MeO}_y + \text{SO}_2$	$\text{MeO}_y \rightarrow \text{MeO}_x + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Oxidación selectiva	$\text{MeO}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}_y$	$\text{C}_m\text{H}_n + \text{MeO}_y \rightarrow \text{MeO}_x + \text{C}_m\text{H}_n\text{O}$
Deshidrogenaciones	$\text{MeO}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}_y$	$\text{C}_m\text{H}_n + \text{MeO}_y \rightarrow \text{MeO}_x + \text{C}_m\text{H}_{n-2} + \text{H}_2\text{O}$
Producción de H ₂	$\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{MeO}$	$\text{MeO} \rightarrow \text{Me} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Producción de H ₂	$\text{MX}_y + \text{HX} \rightarrow \text{MX}_{y+1} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\text{MX}_{y+1} \rightarrow \text{MX}_y + \frac{1}{2} \text{X}_2$

10 En este sentido, Me representa un átomo de metal, X representa un halógeno o pseudohalógeno, los subíndices n, m, x o y representan números enteros positivos.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención de la producción de hidrógeno, transcurre a lo largo de todo el periodo de tiempo de reacción de una primera etapa secuencial, la reacción química en una primera cámara de reacción hacia una segunda cámara de reacción diferente de la misma en al menos un instante una segunda etapa de reacción secuencial diferente de la primera etapa de reacción secuencial. Con ello se consigue que en cada instante pueda proporcionarse el producto final mediante el procedimiento y se aprovechen de forma óptima las cámaras de reacción.

20 Dado que las diferentes etapas de reacción secuenciales pueden presentar un tiempo de reacción diferente, para un uso óptimo de las cámaras de reacción, ventajosamente

- a) puede configurarse de manera diferente la entrada de energía en las cámaras de reacción para la adaptación de la velocidad de reacción,
- b) puede adaptarse el flujo másico de los componentes de reacción, y/o
- 25 c) puede adaptarse el número de cámaras de reacción de manera correspondiente a los tiempos de reacción, en los que transcurren desplazadas en el tiempo correspondientemente las reacciones.

La última variante se ilustra en detalle por medio de la Figura 1. A modo de ejemplo, en la Figura 1 está representado cómo en dos etapas de reacción, en las que la segunda etapa de reacción dura el doble que la primera etapa de reacción, con tres cámaras de reacción, puede realizarse un procedimiento casi continuo, de acuerdo con la invención.

30 En el procedimiento de acuerdo con la invención, preferentemente todas las etapas de reacción reversibles de la reacción química se llevan a cabo secuencialmente en las mismas cámaras de reacción. Por lo tanto, puede suprimirse una separación o un aislamiento de productos intermedios.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan como cámaras de reacción reactores calentados por radiación. De esta manera, con energía luminosa, pueden llevarse a cabo reacciones térmicas. De acuerdo con la invención, pueden tener lugar ventajosamente fotorreacciones durante la realización del procedimiento también. En principio, las reacciones térmicas pueden transcurrir de acuerdo con la invención también en particular de manera fotoasistida. De manera fotoasistida, en el sentido de la invención significa que el producto de reacción se forma de manera reforzada mediante una fotorreacción.

40 Las condiciones de reacción que varían de forma cíclica se ajustan mediante un cambio cíclico de la temperatura de las cámaras de reacción mediante variación de la potencia de caldeo.

La temperatura necesaria en las cámaras de reacción se varía mediante un cambio cíclico de la potencia de caldeo, con lo que se permite una corriente de producto casi continua. El diferente ajuste térmico de los reactores permite la reacción simultánea de la escisión de agua a baja temperatura y la regeneración a temperatura más alta. La sucesión de estos distintos procesos discontinuos garantiza por lo tanto una producción de hidrógeno casi continua.

5 Ventajosamente, el procedimiento se lleva a cabo de manera casi continuamente reproducible en varios ciclos sucesivos. Un ciclo dura, a este respecto, por ejemplo un periodo de tiempo en un intervalo de 0,3 a 1,5 h, en particular de 0,3 a 1 h. Esto tiene ventajas sobre todo económicas con respecto a un procedimiento discontinuo. Sin embargo, los ciclos pueden ser, a este respecto, en función de la reacción que va a llevarse a cabo, pero también esencialmente más cortos o también más largos.

10 Además, en este procedimiento, de manera correspondiente a la diferente necesidad de energía de las reacciones implicadas, que se lleva a cabo secuencialmente, se ajusta un cambio cíclico de la temperatura del componente de reacción fijado (por ejemplo del óxido de metal) mediante variación de la potencia de caldeo, porque, por ejemplo en primer lugar tendrá lugar la escisión y, a continuación, la regeneración.

15 Es ventajoso cuando la energía absorbida del elemento constructivo óptico (preferentemente un debilitador) se usa para el calentamiento de fluidos. Estos fluidos pueden ser, entre otros, componentes de reacción, coadyuvantes o medios portadores de calor. Con el precalentamiento, los fluidos ya no necesitan tanta potencia de radiación en el espacio del reactor. En este sentido se prefiere especialmente cuando el elemento constructivo óptico es un haz de tubos que se atraviesa por el fluido.

20 La entrada de energía tiene lugar mediante energía luminosa de radiación solar concentrada, dado que esta fuente de energía se encuentra disponible de manera especialmente económica y es adecuada tanto para reacciones térmicas como, igualmente, para fotorreacciones.

25 La generación de la temperatura necesaria por medio de energía luminosa es ventajosa porque los sistemas de generación de energía convencionales mediante combustión energía fósil, no son tan cuidadosos con los recursos como el procedimiento de acuerdo con la invención y la energía luminosa tal como la luz solar se encuentran disponibles en todo el mundo.

30 Con ayuda de disposiciones ópticas, se irradia luz solar en el interior de la cámara de reacción para generar la temperatura necesaria. Estas disposiciones ópticas tienen manifestaciones especialmente preferidas, tal como sistemas de torre solar, concentradores paraboloideos, hornos solares, espejos elípticos o esféricos o concentraciones de enfoque lineal. Por medio de escisión de agua termoquímica solar, puede generarse hidrógeno porque como un posible portador de energía del futuro sin emisión perjudicial para el clima de dióxido de carbono en escala industrial.

Es decir, ventajosamente, como fuente de energía, se usa un sistema térmico solar de concentración, tal como un sistema de torre solar, un concentrador paraboloide, un horno solar, un espejo elíptico o esférico o un concentrador de enfoque lineal.

35 La potencia de radiación necesaria se consigue preferentemente mediante un grupo de helióstatos y la potencia de radiación necesaria para la regeneración se consigue mediante un grupo adicional de helióstatos, cambiándose el foco del segundo grupo a los campos de reacción individuales. En este sentido, el campo de helióstato se separa de tal manera que al menos un grupo de helióstatos cubra la carga básica de potencia de radiación necesaria de manera correspondiente a la etapa de reacción con la menor necesidad de energía, siguiéndose "regularmente" el paso diario del sol, y que al menos un grupo de helióstatos cubra cargas adicionales de potencia de radiación necesaria para etapas de reacción con mayor necesidad de energía, dirigiéndose el foco de este grupo en periodos de tiempo determinados en cada caso después de finalizar la etapa de reacción respectiva, a otra zona del receptor de radiación. De esta manera pueden realizarse fácilmente dos temperaturas de reacción diferentes.

45 Ventajosamente se desplazan las cámaras de reacción con respecto a la fuente de radiación para variar la potencia de caldeo. Con ello puede tener lugar sin complicaciones una modificación de la temperatura con igual potencia de radiación. Es decir, las cámaras de reacción pueden modificarse preferentemente con respecto a la disposición óptica para variar la potencia de caldeo. Con ello puede tener lugar sin complicaciones una modificación de la temperatura con la misma potencia de radiación.

50 Para la variación de la potencia de caldeo térmica solar es adecuado ventajosamente el uso de elementos constructivos ópticos para la reducción de la radiación incidente. Para ello son adecuados de manera especialmente preferente debilitadores ópticos desplazables en el espacio o variables con respecto a su transparencia, diafragmas, espejos de desviación o filtros.

55 Esto puede conseguirse, entre otras cosas, ventajosamente mediante variación de la posición del foco a consecuencia de una modificación de la orientación de espejos o campos de espejo, los denominados campos de helióstato. Esto puede realizarse de manera esencialmente más fácil que el desplazamiento del reactor en la mayoría de los casos, de manera pesada.

En una primera cámara de reacción se ajusta una temperatura en el intervalo de 500 °C a 900 °C y en una segunda cámara de reacción una temperatura en un intervalo de 1000 °C a 1400 °C, para llevar a cabo por ejemplo así, a una temperatura especialmente baja, la generación de hidrógeno en una primera cámara de reacción y al mismo tiempo la regeneración en una segunda cámara de reacción.

5 El componente de reacción fijado en ambas cámaras de reacción comprende óxidos de zinc y/u óxidos de manganeso y/u óxidos de lantano y/u óxidos de fórmula general $M_x^{2+}Zn_{1-x}^{2+}Fe_2O_4$, en la que M es un ion metálico divalente seleccionado del grupo Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Sn, Ba, Cd o Pb, y/o mezclas de estos óxidos, dado que estas pueden usarse de manera especialmente eficiente en la escisión de agua, en la que x es un número en un intervalo de 1 a 5, en particular de 2 a 3.

10 Se usa el compuesto químico con propiedades redox como recubrimiento de una estructura de soporte cerámica resistente al calor. Mediante el uso de una estructura de soporte, el compuesto químico con propiedades redox debe encontrarse sólo en una capa delgada en las cámaras de reacción.

Se usa preferentemente una estructura de soporte con forma cónica, semiesférica o paraboloide, dado que, con ello, puede aprovecharse de manera óptima la radiación difusa de la fuente de radiación en la cámara de reacción.

15 Además de los componentes de reacción fijados se usan también componentes de reacción móviles.

Al menos uno, de manera especialmente preferente todos los componentes de reacción móviles son gaseosos en el procedimiento de acuerdo con la invención. Con ello, puede conducirse este componente de reacción de manera especialmente sencilla a las cámaras de reacción. Además, preferentemente al menos uno, de manera especialmente preferente todos los productos de reacción móviles, son gaseosos, dado que estos pueden evacuarse de nuevo igualmente a partir de las cámaras de reacción.

20 Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para escindir térmicamente vapor de agua en un proceso de varias etapas mediante el uso de radiación concentrada y, en consecuencia, generar hidrógeno solar.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención puede escindirse térmicamente vapor de agua mediante luz solar concentrada y de este modo generarse hidrógeno. Esto forma la base para el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención, con el que puede generarse hidrógeno de manera térmica solar. En contraposición a la escisión de agua térmica directa, que sólo tiene lugar a algunos miles de grados Celsius, se genera en este caso, en un proceso cíclico de dos etapas preferentemente a temperaturas en un intervalo de 800 °C a 1200 °C, hidrógeno a partir de vapor de agua. En el circuito se conduce por ejemplo un sistema de óxido metálico, que puede escindir oxígeno a partir de moléculas de agua y que puede unirse de manera reversible en su estructura cristalina.

30

Reacción 1: Escisión	$MO_{red} + H_2O \rightarrow MO_{ox} + H_2$
Reacción 2: Regeneración	$MO_{ox} \rightarrow MO_{red} + O_2$

Se usan preferentemente óxidos de metal (MO) con diferente dopado, que se oxidan y reducen de manera cíclica. En la primera etapa se escinde el vapor de agua caliente que circula pasando por el óxido de metal mediante unión del oxígeno a la rejilla de óxido de metal excitada a temperaturas preferentemente en un intervalo de 550 a 850 °C y se libera hidrógeno. En la segunda etapa se desprende a temperaturas preferentemente en un intervalo de 1050 a 1350 °C el oxígeno incorporado previamente en la rejilla y se regenera el óxido de metal o se reduce de nuevo al estado altamente energético. Estas temperaturas son válidas preferentemente para ferritas u óxidos mixtos de hierro. De manera especialmente preferente, la temperatura de reacción puede encontrarse ventajosamente en un intervalo de 600 °C a 800 °C y la temperatura de regeneración en un intervalo de 1000 a 1200 °C. Es decir, en conjunto, con ayuda del óxido de metal, se escinde agua en sus elementos. Los óxidos de metal usados son ventajosamente óxidos mixtos, de manera especialmente preferente ferritas dopadas con zinc.

Una innovación importante del procedimiento es la combinación de una estructura de portador y absorbedor cerámica, que puede calentarse con radiación solar concentrada hasta altas temperaturas, con un sistema redox, que puede escindir, por ejemplo, agua de forma reversible. Para ello se recubren con ferritas preferentemente estructuras de panal porosas, que funcionan como absorbedor de radiación. Esto incluye ventajas con respecto a procedimientos comparables, dado que, en este caso, el proceso completo puede llevarse a cabo en un único convertidor. Por lo tanto, no debe conducirse en el circuito ningún sólido y mediante la unión del oxígeno al óxido de metal se reduce la separación de producto a una separación de gases. Además, este sistema permite dejar transcurrir el proceso de escisión de agua a temperaturas claramente más bajas, manejables en la técnica de materiales. Preferentemente se recupera el óxido de metal, de modo que únicamente se consume el agua. Todas estas ventajas técnicas abren también ventajas económicas con respecto a otros procedimientos para la obtención de hidrógeno.

La estructura cerámica recubierta con óxido de metal forma ventajosamente la pieza de núcleo en un reactor – receptor. Mediante acoplamiento a una instalación solar de concentración (preferentemente una torre solar) se lleva la estructura mediante la radiación solar concentrada incidente hasta la temperatura necesaria para ello. Las reacciones tienen lugar sobre la superficie de la cerámica recubierta. El reactor está integrado preferentemente en una instalación pequeña para la comprobación y la optimización del comportamiento en funcionamiento durante la

- escisión de agua o regeneración. Esta instalación comprende preferentemente grifería y reguladores de flujo másico para la alimentación de los gases necesarios, un sistema de dosificación de vapor de agua, sistemas de medición para presión y temperatura, tratamiento de gas producto, así como la recogida de datos y el control. El análisis de las concentraciones de hidrógeno producido o de oxígeno liberado tiene lugar preferentemente mediante un espectrómetro de masas.
- 5
- Para un aprovechamiento eficiente del reactor es preferentemente necesario que pueda tener lugar un funcionamiento duradero para la generación del producto hidrógeno. Dado que pueden llevarse a cabo dos reacciones con diferentes condiciones, debe tener lugar un cambio cíclico de las condiciones de reacción o gases así como de la energía necesaria (temperatura).
- 10 De acuerdo con la invención, se escinde el vapor de agua a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 900 °C y el óxido de metal se regenera a una temperatura en un intervalo de 1000 °C a 1400 °C. En el caso de la escisión de agua térmica habitual debían usarse hasta el momento temperaturas de algunos miles de grados, al menos sin embargo 2000 °C. El intervalo de temperatura más bajo puede manipularse más fácilmente desde el punto de vista de la técnica de materiales y de la técnica de procedimiento y reduce considerablemente los costes para el
- 15 procedimiento.
- Preferentemente, el objetivo en el que se basa la invención se consigue por lo tanto mediante un procedimiento para la producción casi continua de hidrógeno a partir de vapor de agua en una superficie de un óxido de metal y posterior regeneración de la superficie.
- 20 Para la producción casi continua de hidrógeno a partir de vapor de agua en una superficie de un óxido de metal y posterior regeneración de la superficie es ventajoso cuando se lleva a cabo una síntesis casi continua en al menos dos cámaras de reacción, mediante lo cual puede convertirse vapor de agua en hidrógeno y al mismo tiempo puede regenerarse una cámara de reacción adicional, para convertir justo a continuación de nuevo vapor de agua en hidrógeno. Mediante este procedimiento casi continuo puede simplificarse considerablemente el proceso de producción térmico de hidrógeno.
- 25 Así, en el procedimiento de acuerdo con la invención en una cámara de reactor, puede tener lugar la síntesis de hidrógeno mediante escisión de agua y una cámara de reacción adicional la regeneración del óxido de metal. En el ciclo siguiente puede alojar entonces la cámara de reacción regenerada de nuevo nuevos componentes de reacción. Así, puede generarse hidrógeno en comparación con el estado de la técnica de manera continua y térmicamente de forma sencilla.
- 30 En una forma de realización adicional, el objetivo en el que se basa la invención se consigue mediante un fotorreactor de acuerdo con la reivindicación 4.
- Este es un reactor para la producción térmica de hidrógeno a partir de vapor de agua en una superficie en una reacción fase gas-sólido con al menos un tubo conectado, que permite una corriente de gas de gases de educto hacia el interior de una cámara de reacción y gases de producto hacia fuera y una disposición óptica para la
- 35 introducción de luz solar.
- En el reactor, el óxido de metal está recubierto sobre una estructura de soporte cerámica resistente al calor. Esta fijación tiene la ventaja de que el óxido de metal se encuentra siempre disponible y de este modo puede exponerse de manera óptima en el reactor de la fuente de calor. Mediante la fijación del óxido de metal sobre la estructura de soporte no debe recuperarse el óxido de metal de forma laboriosa a través de procedimientos de separación.
- 40 Ventajosamente, el calor necesario para las reacciones también se alimenta a partir de la estructura de soporte.
- De manera especialmente preferente, la estructura de soporte cerámica se compone de una estructura de panel porosa, porque las estructuras de panel cerámicas porosas han dado buen resultado como especialmente resistentes al calor. Poros en el sentido de esta invención son los intersticios dados por la estructura de panel. Esto no descarta que el material presente en sí ventajosamente una porosidad en un intervalo del 10 al 60 %. La
- 45 porosidad resulta de la relación en peso del peso real con respecto al peso suponiendo la densidad máxima teórica.
- Ventajosamente, la estructura de soporte cerámica está construida de forma cónica, semiesférica o paraboloide, para capturar la radiación de manera óptima sobre el óxido de metal. Para ello, a diferencia de las formas conocidas (por ejemplo forma cilíndrica) puede captularse también radiación límite más adecuadamente.
- 50 La cámara de reacción está equipada ventajosamente con una ventana transparente, dado que, con ello, puede organizarse la fuente luminosa fuera del verdadero reactor.
- Ventajosamente, entre cámaras de reacción y fuente de energía discurren tubos, que debilitan el flujo de energía, dado que con ello se permite un mejor control de la reacción.
- Preferentemente, los tubos contienen un fluido, dado que, con ello, puede adaptarse individualmente el intercambio de calor.

El reactor está dotado ventajosamente de una válvula de varias vías, para permitir la alimentación de los eductos gaseosos.

Preferentemente, la válvula de varias vías está configurada de modo que los productos gaseosos pueden evacuarse por separado.

- 5 El reactor está construido ventajosamente de forma modular a partir de al menos dos cámaras de reacción, dado que, de ese modo, el procedimiento casi continuo descrito anteriormente, puede implementarse de manera especialmente sencilla.

10 En este sentido se suministra preferentemente a ambas cámaras de reacción de manera alterna vapor de agua o nitrógeno, teniendo lugar la conmutación de modo que tenga lugar una producción de hidrógeno constante en el tiempo.

A continuación se explica en detalle por medio de figuras, un ejemplo de realización, el reactor Konti, de la invención: Este ejemplo de realización no ha de entenderse, por el contrario, que limita el alcance de protección de la invención al mismo.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención de la escisión de agua termoquímica solar a base de óxido de metal para la generación de hidrógeno continua, puede llevarse a cabo de manera continua con ayuda del diseño descrito en este caso de un reactor-receptor adecuado.

Muestran:

la Figura 1 una representación esquemática del transcurso del tiempo de distintas reacciones en distintas cámaras de reacción en el procedimiento casi continuo de acuerdo con la invención

20 la Figura 2 una representación esquemática en perspectiva (corte vertical-horizontal) del reactor Konti según la invención,

la Figura 3 un corte horizontal a través del reactor,

la Figura 4 una representación de la válvula de cuatro vías resistente al calor en el reactor.

25 La Figura 2 muestra el reactor-receptor, incidiendo desde el lado derecho la radiación solar concentrada sobre la abertura con ventanas de cuarzo (1). La potencia de la luz incidente puede ajustarse mediante un diafragma. El reactor-receptor se basa en el compuesto ya descrito del sistema redox de óxido de metal con una estructura de portador y absorbedor, que se compone de un monolito cerámico con estructura de tipo panel (2). El monolito está recubierto con el óxido de metal e incorporado en una carcasa cilíndrica (3). La estructura de panel permite en un receptor que absorbe de forma directa, la generación de altas temperaturas con bajas pérdidas por retrorradiación.

30 El reactor se compone de un sistema de dos componentes modular, absorbedor de tipo panel instalado de forma fija. Dos cámaras de reacción, adyacentes, pero separadas, forman una disposición mínima de módulos para la producción continua de hidrógeno. La abertura cuadrada (1) permite la formación de áreas de receptor más grandes y más flexibles mediante sucesión de módulos individuales. Un tubo doble está previsto para precalentar los gases alimentados nitrógeno y vapor de agua mediante recuperación del calor de los gases de producto (4).

35 El funcionamiento del reactor Konti se basa en el uso simultáneo de ambos módulos. Mientras que en una de las cámaras de reacción se escinde agua, en la otra tiene lugar la regeneración. Después de finalizar las reacciones, se conmuta mediante el cambio de la alimentación de gas el módulo regenerado para la escisión y a la inversa. Una condición previa para este funcionamiento continuo y la generación de hidrógeno es la introducción separada de gas nitrógeno, que se usa como gas portador o gas de lavado, así como vapor de agua (6). Además, son necesarias otras conducciones para los productos de la escisión, por un lado, y para el gas de lavado que contiene oxígeno, por otro lado (7). Esto se permite mediante válvulas de cuatro vías (5 o 5a), que se conmutan en cada caso después de finalizar una etapa de reacción. Una de estas válvulas (5) debe resistir altas temperaturas de hasta 600 °C. La Figura 4 muestra los ajustes de esta válvula.

40

45 Las dos etapas del proceso se llevan a cabo en el mismo reactor a distinto nivel de temperatura con diferente necesidad de calor. La regeneración es endotérmica y transcurre ventajosamente en un intervalo de temperatura de 1100 a 1200 °C. La escisión de vapor de agua es ligeramente exotérmica y tiene lugar a 800 °C. Por lo tanto, una parte de los módulos (regeneración) necesita una mayor densidad de flujo solar que la segunda parte para la escisión de agua, que solicita sólo poca energía para la compensación de pérdidas de calor. Por lo tanto, es necesario un cambio cíclico de las intensidades de irradiación, cuando se conmuta el ciclo de regeneración a escisión o a la inversa. Para ello está previsto un cambio del enfoque de espejo entre dos puntos focales iguales

50 mediante un ajuste de los espejos de concentración de la instalación solar. La modificación periódica de la intensidad de irradiación se consigue mediante elementos constructivos ópticos que cambian con el tiempo, por ejemplo rejillas ópticas como debilitadores, espejos de desviación o espejos semitransparentes. Un elemento constructivo de este tipo es móvil y se encuentra delante de una de las dos aberturas. En el caso de un cambio del

55 gas alimentado, puede conmutarse de manera correspondiente su posición. Así mismo es posible, pero

técnicamente costoso, una modificación temporal de la posición de receptor entre sitios de diferente intensidad de irradiación incidente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción térmica casi continua de hidrógeno a partir de vapor de agua mediante adición de oxígeno a un componente de reacción y liberación de hidrógeno y regeneración del componente de reacción a temperatura más alta y liberación de oxígeno unido, **caracterizado porque** la liberación de hidrógeno y la regeneración del componente de reacción a temperatura más alta y liberación de oxígeno unido se realizan en paralelo en etapas reversibles secuenciales en al menos dos cámaras de reacción calentadas por radiación, en las que en cada caso al menos un componente de reacción, seleccionado del grupo que comprende óxidos de zinc y/u óxidos de manganeso y/u óxidos de lantano y/u óxidos de fórmula general $M_x^{2+}Zn_{1-x}^{2+}Fe_2O_4$, en la que M es un ion metálico divalente, seleccionado del grupo de Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Sn, Ba, Cd o Pb,
- 5 en la que
 10 x es un número en un intervalo de 1 a 5,
 y/o mezclas de estos óxidos, se fija espacialmente y está previsto como recubrimiento sobre una estructura de soporte cerámica, en donde, con ayuda de disposiciones ópticas se irradia luz solar al interior de las cámaras de reacción y se ajustan condiciones de reacción que cambian de manera cíclica en las cámaras de reacción mediante un cambio cíclico de las temperaturas de las cámaras de reacción mediante modificación de las cámaras de reacción con respecto a la fuente de radiación, ajustándose en una primera cámara de reacción una temperatura en el intervalo de 500 °C a 900 °C y en una segunda cámara de reacción una temperatura en un intervalo de 1000 °C a 1400 °C.
- 15
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** x es un número en el intervalo de 2 a 3.
- 20
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usa una estructura de soporte con forma cónica, semiesférica, cilíndrica o paraboloide.
4. Fotorreactor con al menos dos cámaras de reacción calentadas por radiación y con una disposición óptica para la introducción de luz solar al interior de las cámaras de reacción para la producción térmica de hidrógeno a partir de vapor de agua mediante adición de oxígeno a un componente de reacción y liberación de hidrógeno y regeneración del componente de reacción a temperatura más alta y liberación de oxígeno unido en una superficie en una reacción de fase gas-sólido con un tubo conectado, que permite una corriente de gas de gases de educto hacia el interior de las cámaras de reacción y gases de producto hacia fuera,
- 25 en el que en las cámaras de reacción **el componente de reacción**, seleccionado del grupo que comprende óxidos de zinc y/u óxidos de manganeso y/u óxidos de lantano y/u óxidos de fórmula general $M_x^{2+}Zn_{1-x}^{2+}Fe_2O_4$, en la que M es un ion metálico divalente, seleccionado del grupo de Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Sn, Ba, Cd o Pb,
- 30 en la que
 x es un número en un intervalo de 1 a 5,
 y/o mezclas de estos óxidos, se fija espacialmente y está previsto como recubrimiento sobre una estructura de soporte cerámica, en donde las cámaras de reacción pueden modificarse para la variación de la potencia de caldeo con respecto a la fuente de radiación, de modo que la primera cámara de reacción presenta una temperatura en el intervalo de 500 °C a 900 °C y una segunda cámara de reacción presenta una temperatura en un intervalo de 1000 °C a 1400 °C.
- 35

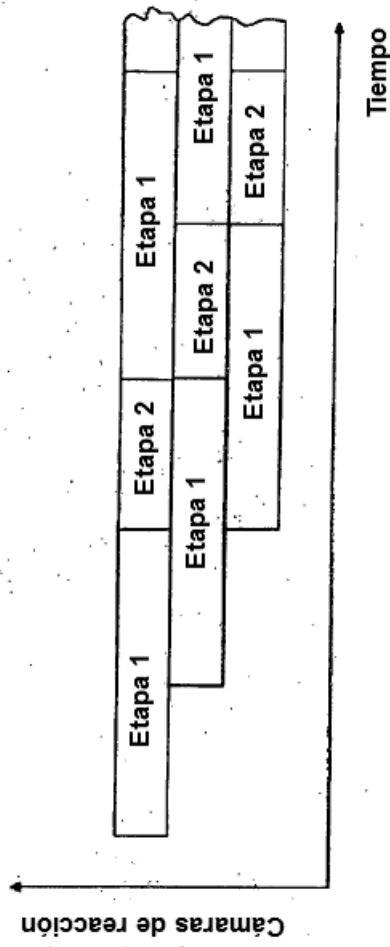


Fig. 1

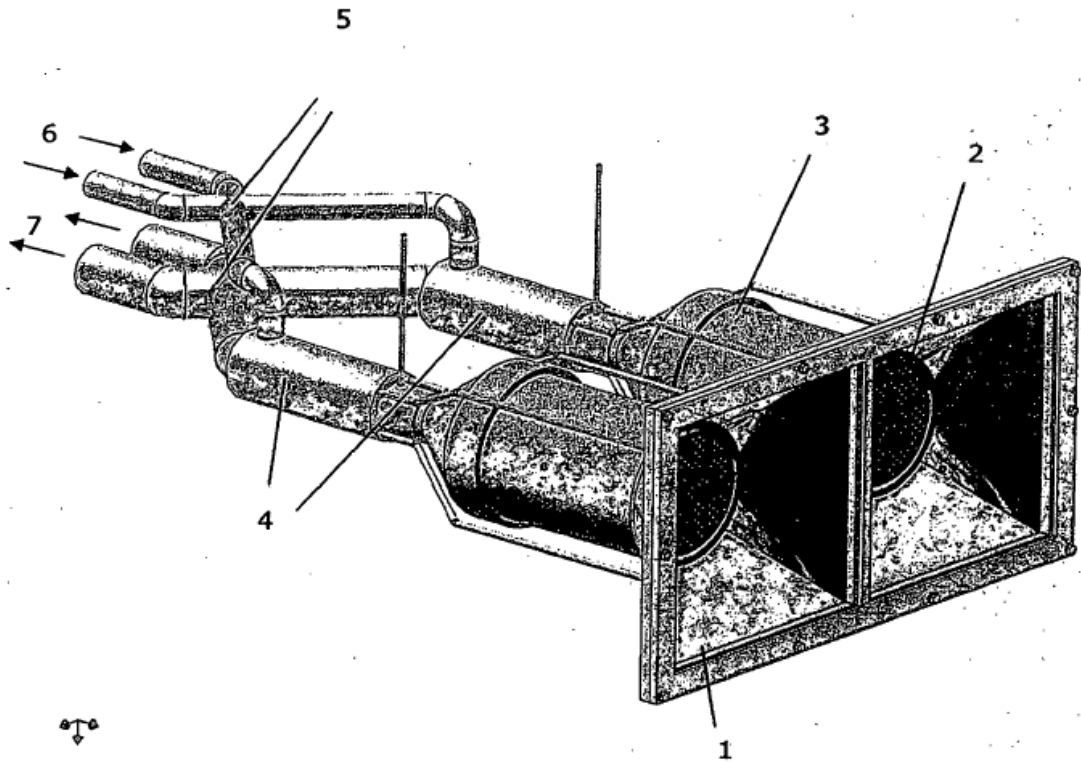


Fig. 2

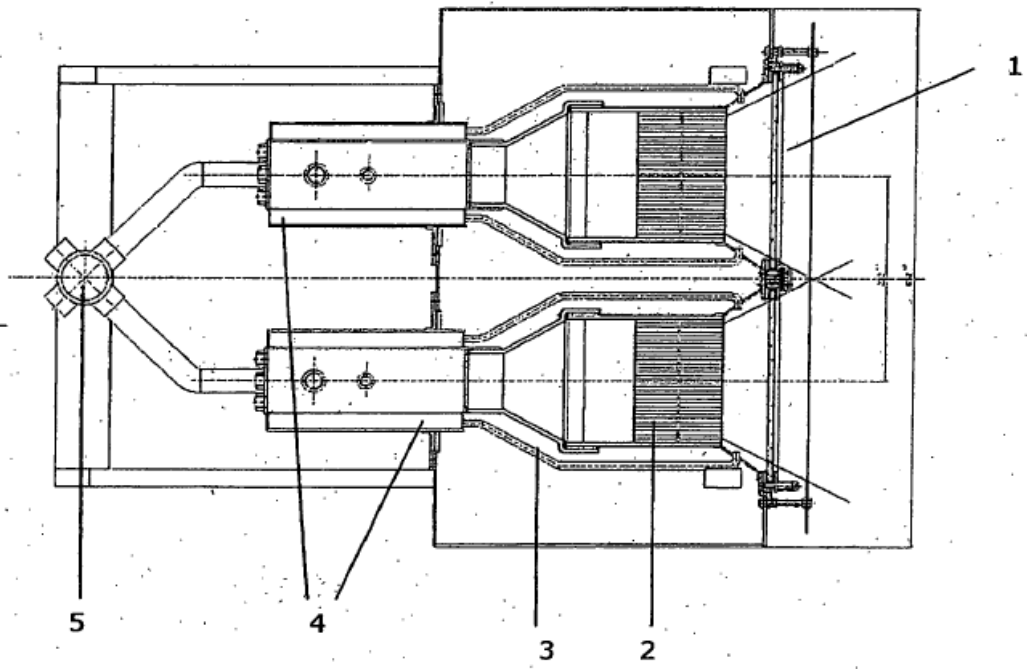


Fig. 3

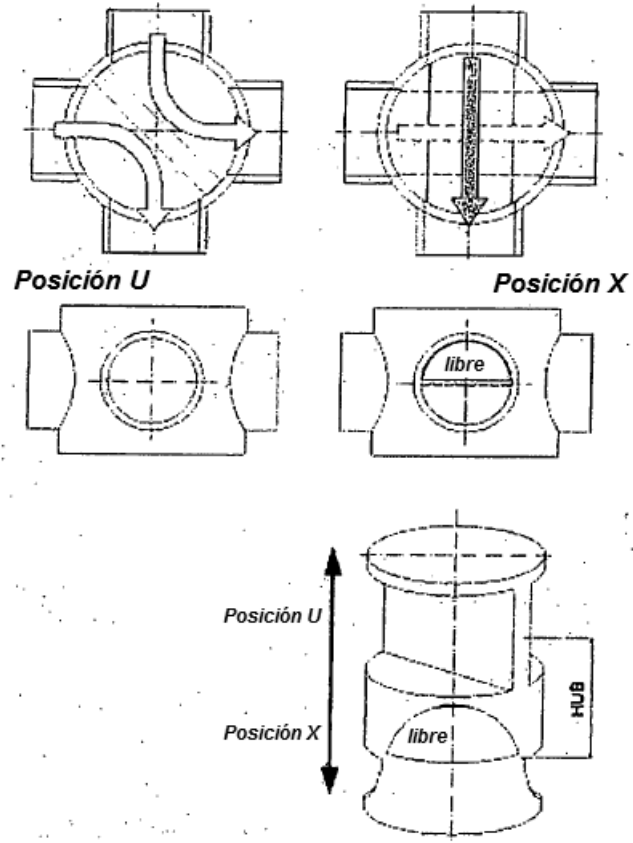


Fig. 4