

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 932 843**

21 Número de solicitud: 202230683

51 Int. Cl.:

C01B 3/06 (2006.01)

F24S 20/20 (2008.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

26.07.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.01.2023

Fecha de concesión:

24.01.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

31.01.2024

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
(100.0%)**

**Avda. Ramiro de Maeztu 7
28040 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**RIVERA DE MENA, Antonio;
GARÓZ GÓMEZ, David y
PEÑA RODRÍGUEZ, Ovidio**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

54 Título: **Método para producir hidrógeno mediante disociación de agua por reacciones termoquímicas y dispositivo para realizarlo**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un método y dispositivo para la producción de hidrógeno a través de la disociación de la molécula de agua mediante reacciones termoquímicas, utilizando una pequeña cantidad de material activo. Las reacciones termoquímicas son inducidas mediante energía solar con una concentración moderada de hasta 50 soles, que puede lograrse mediante concentradores lineales o parabólicos.

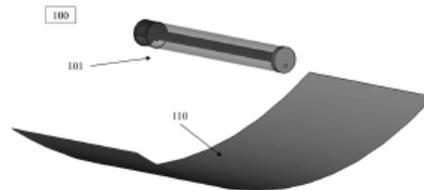


Fig. 1

ES 2 932 843 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN**Método para producir hidrógeno mediante disociación de agua por reacciones termoquímicas y dispositivo para realizarlo****SECTOR DE LA TÉCNICA**

5 La presente invención se refiere a un método y dispositivo para la producción de hidrógeno a través de la disociación de la molécula de agua mediante reacciones termoquímicas, utilizando una pequeña cantidad de material activo. Las reacciones termoquímicas son inducidas mediante energía solar con una concentración moderada, que puede lograrse por varios métodos, siendo de especial relevancia los
10 concentradores lineales, debido a su bajo coste y gran desarrollo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El hidrógeno verde es un objetivo prioritario en la sociedad actual para cumplir los objetivos de sostenibilidad. Se prevé que el hidrógeno no solo sustituya al gas natural,
15 sino que sea el vector energético más importante en el futuro cercano, con aplicación en un amplio rango de ámbitos: industria, transporte, y actividades domésticas (Turner, J. et al. Renewable hydrogen production. International Journal of Energy Research 32, 379–407, 2008). Existen varios procedimientos para producir hidrógeno verde a partir de energía renovable. El uso de electrolizadores alimentados por energía solar es el
20 procedimiento más habitual, debido al grado de maduración de las tecnologías involucradas. Sin embargo, el rendimiento desde la fuente primaria (sol) hasta hidrógeno pasando por la producción fotovoltaica de electricidad, es muy bajo por las pérdidas en que se incurre durante la doble transformación. El procedimiento basado en energía solar térmica para realizar la disociación del agua mediante reacciones termoquímicas
25 se postula como más eficiente que el proceso fotovoltaico combinado con electrólisis u otros procedimientos como la fotólisis (Perkins, C. & Weimer, A. W. Solar-thermal production of renewable hydrogen. AIChE Journal 55, 286–293, 2009). El proceso termoquímico para realizar la disociación del agua se compone de dos pasos: (i) primeramente el material reactivo se calienta hasta una temperatura moderada, entre
30 900°C y 1300°C, para inducir el paso de reducción, liberando oxígeno en una reacción endotérmica; (ii) posteriormente, el material reactivo en contacto con el agua da lugar a la semireacción de oxidación, liberando hidrógeno en una reacción exotérmica. Este proceso de dos pasos se ha estudiado ampliamente, y actualmente se conocen una gran cantidad de materiales reactivos que pueden alcanzar las temperaturas de
35 reducción usando la energía solar concentrada (Abanades, S., Charvin, P., Flamant, G.

& Neveu, P. Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy* 31, 2805–2822, 2006). Cabe destacar los estudios más relevantes donde se demuestra la eficiencia del proceso termoquímico usando la energía solar concentrada (Chueh, W. C. et al. High-Flux Solar-Driven Thermochemical Dissociation of CO₂ and H₂O Using Nonstoichiometric Ceria. *Science* 330, 1797–1801 (2010). Muhich, C. L. et al. Efficient Generation of H₂ by Splitting Water with an Isothermal Redox Cycle. *Science* 341, 540–542, 2013). Esta metodología se ha llevado a la práctica de manera experimental con distintas configuraciones, todas ellas basadas en sistemas termo-solares de alta concentración (> 200 soles), como es el sistema de torre central con heliostatos con potencias de más de 2 MW (Muhich, C. L. et al. A review and perspective of efficient hydrogen generation via solar thermal water splitting. *WIREs Energy and Environment* 5, 261–287, 2016). El material reactivo se presenta como un monolito poroso o en forma de partículas que al recibir la radiación solar concentrada alcanzan la temperatura de reducción y liberan oxígeno en una etapa del orden de minutos. Posteriormente el material activo se desplaza u oculta de la fuente solar donde se enfría y se oxida con agua. Existen varias invenciones patentadas con el objetivo de producir hidrógeno a partir del recurso solar utilizando ciclos termoquímicos. Cabe destacar las invenciones WO2008113944A2 y CN112323092A donde el material reactivo se lleva a estado gaseoso durante la reducción, y posteriormente se solidifica al oxidarse. Otras invenciones usan partículas del material reactivo, las cuales circulan por distintos lechos fluidos para realizar los ciclos de reducción oxidación en su movimiento por el reactor (US20120237440A1). O bien las partículas se almacenas en depósitos donde son calentadas y reducidas por energía solar, para posteriormente pasar agua por los mismos depósitos, donde se realiza la reducción y obtención de hidrógeno (EP11003735A, US9399575B2). Los sistemas de monolitos porosos se basan en reactores solares como la invención de Goel (WO2013021397) que se utilizan en un sistema termo-solar de torre central.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los métodos propuestos para producción de hidrógeno renovable a partir de energía solar concentrada, mediante ciclos termoquímicos, presentan los siguientes problemas:

1. El uso de material activo masivo (dispuesto en distintas formas) requiere factores de concentración muy elevados para alcanzar la temperatura requerida para inducir la semirreacción de reducción, lo que exige el uso de sistemas sofisticados y costosos, como un campo de heliostatos.

2. El uso de material activo en bloques masivos da lugar a fenómenos de transporte de gases limitados por la difusión, así como a reatrapamiento de moléculas y recombinación de hidrógeno y oxígeno, lo que da lugar a una merma importante en el rendimiento.
 - 5 3. Ineludiblemente, se produce pérdida de calor desde el material activo hacia las paredes del reactor contenedor, lo que da lugar a una merma significativa en el rendimiento.
 - 10 4. La semirreacción de oxidación se induce generalmente durante un periodo del orden de minutos, con el material activo no expuesto a la radiación solar y en presencia de agua, lo que da lugar a enfriamiento del material activo. La semirreacción de reducción del subsiguiente ciclo requiere recuperar la energía óptima para tal proceso. Durante el recalentamiento del material activo se produce una pérdida importante de rendimiento, pues la energía que debería emplearse para inducir la reducción del material activo se emplea en su calentamiento.
 - 15 5. El empleo de material activo masivo da lugar a falta de homogeneidad en todo el volumen del material, en el cual aparecen gradientes de temperatura y concentración con consecuencias negativas para el rendimiento del sistema.
- 20 La presente invención resuelve todos los problemas descritos anteriormente, maximizando el rendimiento en la conversión de energía solar a energía química (en forma de hidrógeno), que se aproxima al límite teórico. La metodología para resolver los problemas se basa en los siguientes puntos:
- 25 1. El material activo se dispone en forma de capa delgada y se mantiene aproximadamente a la temperatura óptima de operación constantemente. Así se puede alcanzar el punto óptimo de reducción (partiendo de material estequiométrico) en un tiempo del orden de segundos.
 - 30 2. Una alternativa a la capa delgada es el uso de polvo compuesto por granos micrométricos dentro de un contenedor apropiado.
 - 35 3. Se utilizan sistemas convencionales de bombeo de gases, con tiempos de residencia del orden del segundo, inferiores al tiempo necesario para alcanzar el grado óptimo de reducción del material activo. De esta forma, el oxígeno liberado en vacío durante la semirreacción de reducción puede evacuarse antes de la admisión de vapor de agua para inducir la semirreacción de oxidación. Igualmente, el hidrógeno liberado en esta semirreacción puede evacuarse antes

de que se inicie el siguiente ciclo de reducción-oxidación. Este bombeo alternativo de ambos gases minimiza de forma natural las pérdidas por recombinación.

- 5 4. Esta configuración hace innecesario el uso de atmósferas inertes durante la semirreacción de reducción.
- 5 5. La disposición del material activo en forma de capa delgada o polvo micrométrico favorece el transporte de gases y minimiza el reatrapamiento de moléculas, lo que evita mermas en el rendimiento del sistema.
- 10 6. El sistema propuesto se basa en una trampa térmica que absorbe el espectro solar en la capa activa, ya sea en el propio material activo, en inclusiones en forma de nanopartículas o en una capa adyacente, y confina mediante reflectores de infrarrojo la radiación de cuerpo negro emitida por el material activo caliente. La radiación infrarroja confinada se absorbe en una capa diseñada para tal propósito próxima al material activo y así la energía absorbida
15 se transmite por conducción a la capa activa. Mediante la trampa térmica se minimizan las pérdidas de calor, lo que evita mermas en el rendimiento.
- 20 7. La disposición del material activo en una capa delgada o como polvo micrométrico y el uso de una trampa térmica eficiente permiten minimizar el volumen de material que debe ser calentado hasta la temperatura óptima para la semirreacción de reducción. De esta forma, un factor moderado de concentración menor de 50 soles es suficiente. Estos factores se pueden lograr con concentradores de bajo coste, lo que aumenta el atractivo económico del método.
- 25 8. El uso de concentradores lineales posee varias ventajas (aunque no es la única solución), porque su geometría es adecuada para el ensamblaje de tubos conteniendo el material activo. El sistema de generación de hidrógeno propuesto puede escalarse fácilmente uniendo varios sistemas individuales hasta cubrir toda la superficie de terreno disponible. Esto es especialmente fácil haciendo uso de concentradores lineales. La facilidad de escalado permite adaptar el
30 sistema a cualquier terreno, reducir los costes de instalación y proporcionar hidrógeno in-situ evitando el transporte desde una planta de producción centralizada hasta el usuario final.
- 35 9. Una fracción pequeña de la energía solar concentrada se usa para generar vapor, el cual se admite en forma de pulsos durante el semiciclo de oxidación. La pequeña pérdida de energía necesaria para generar el vapor se ve altamente

compensada por la más alta velocidad de reacción de la semirreacción de oxidación con vapor en comparación con la velocidad de reacción obtenida usando agua líquida y la merma en rendimiento ocasionada por el enfriamiento del material activo.

- 5 10. La semirreacción de oxidación ocurre de forma muy rápida, pues se inicia a la temperatura óptima de reducción y al finalizar el proceso de oxidación la temperatura ha caído poco por contacto con el vapor más frío. La trampa térmica, la presencia de la radiación solar concentrada durante la oxidación y el hecho de que las reacciones de oxidación sean exotérmicas, hace que la temperatura de la capa activa no disminuya mucho durante la semirreacción de oxidación, evitando a su vez una merma en el rendimiento.
- 10 11. El hidrógeno liberado durante la semirreacción de oxidación es arrastrado fuera del tubo por el vapor de agua restante. Posteriormente, el vapor se condensa, por lo que el hidrógeno puede extraerse fácilmente.

15

Por tanto, en un primer aspecto la presente invención se refiere a un método de producción de hidrógeno mediante disociación de agua por reacciones termoquímicas de reducción-oxidación (redox) caracterizado por que:

- 20 a. se usa un material activo capaz de sostener ciclos redox sin degradarse, con producción de hidrógeno en cada semiciclo de oxidación, donde dicho material debe reducirse parcialmente en el semiciclo de reducción y reoxidarse completamente en el semiciclo de oxidación inducida por interacción con vapor de agua;
- 25 b. la producción de hidrógeno se realiza de manera continua en ciclos de dos etapas, la primera es de calentamiento del material activo en vacío para reducirlo parcialmente, lo que da lugar a emisión de oxígeno, y la segunda etapa es de admisión de un pulso de vapor de agua para oxidar el material activo liberando hidrógeno;
- 30 c. el procedimiento se desarrolla en un sistema de concentración solar que comprende un colector que focaliza la energía solar, un receptor donde se encuentra el sistema para el aprovechamiento de la energía solar concentrada, y un absorbente que transforma la energía solar en calor;
- 35 d. el material activo se mantiene a temperatura elevada durante las etapas de reducción y oxidación, donde dicho material puede actuar como absorbente o estar unido al absorbente para aprovechar al máximo la energía que recibe del

absorbente por conducción térmica;

- 5 e. la energía emitida en forma de radiación infrarroja dentro del receptor es confinada en el sistema mediante una trampa térmica para minimizar la pérdida de rendimiento, donde preferiblemente dicha trampa térmica se basa en una capa sobre el receptor capaz de reflejar la radiación infrarroja emitida por el material activo caliente, y donde la radiación infrarroja confinada por la trampa térmica es absorbida en una zona próxima al material activo para facilitar el calentamiento del material activo por conducción térmica;
- 10 f. un sistema de control de procesos controla las etapas de cada ciclo al regular el tiempo de cada etapa abriendo y cerrado la entrada del vapor de agua y separando los gases evacuados en cada etapa;
- g. el oxígeno generado en la reacción de reducción y el hidrógeno generado en la reacción de oxidación se evacuan del reactor por separado y sin mezclarse antes de la entrada de vapor de agua del siguiente ciclo redox;
- 15 h. el sistema de concentración solar comprende un vaporizador, que preferiblemente forma parte del receptor y se alimenta mediante una fracción pequeña de la energía solar captada por el colector.

20 Preferiblemente, el concentrador solar es un concentrador lineal con una concentración moderada de hasta 50 soles como por ejemplo un concentrador cilindro-parabólico o un concentrador basado en lentes de Fresnel, sin excluir otros concentradores lineales.

Preferiblemente, el concentrador solar es un concentrador disco parabólico con una concentración moderada-alta mayor de 50 soles.

25 Respecto al material activo, existen muchos materiales adecuados para soportar estos ciclos redox. Con un tratamiento apropiado se puede lograr que estos materiales no se degraden con el paso de los ciclos redox. Destacan un buen número de óxidos metálicos, tales como ceria, ferritas, óxido de cinc, óxido de estaño, etc. o materiales más novedosos basados en perovskitas.

30

Preferiblemente, el material activo se dispone en una capa delgada adherida a un sustrato dentro del receptor solar. Si el material activo no actúa como absorbente (del espectro solar) el sustrato está modificado en la zona de adhesión del material activo para que actúe como absorbente. Además, el sustrato cuenta con una capa capaz de

35

absorber la radiación infrarroja emitida por el material activo caliente.

Preferiblemente, el material activo se dispone en forma de polvo micrométrico dentro de unos tubos finos dentro del receptor solar. Si el material activo en forma de polvo no actúa como absorbente (del espectro solar), se dopará el material, se añadirán inclusiones de material absorbente o se cubrirán los tubos con una capa capaz de absorber el espectro solar. Además, se cubrirán los tubos con una capa capaz de absorber la radiación infrarroja emitida por el material activo caliente o se añadirán inclusiones capaces de absorber tal radiación.

10

Preferiblemente, el material activo se dispone en el interior de un contenedor poroso capaz de retener el material activo en forma de polvo micrométrico. Así, el trasiego de gases ocurre a través del material poroso y no de forma forzada a través de los tubos. Si el material activo en forma de polvo no actúa como absorbente (del espectro solar), se dopará el material, se añadirán inclusiones de material absorbente o se cubrirá el contenedor con una capa capaz de absorber el espectro solar. Además, se cubrirán las paredes del contenedor con una capa capaz de absorber la radiación infrarroja emitida por el material activo caliente o se añadirán inclusiones capaces de absorber tal radiación.

20

Otro aspecto de la invención se refiere a un dispositivo para obtener hidrógeno mediante el método según se ha descrito anteriormente que comprende:

- a. un concentrador solar compuesto por un colector (110), un receptor transparente (101) y un absorbente;
- 25 b. un vaporizador (102) con una entrada de vapor hacia el receptor (103), donde dicho vaporizador se alimenta con una fracción pequeña de la energía solar captada por el colector;
- c. un material activo (104) dispuesto en el interior del receptor (101) que actúa como absorbente o está en contacto térmico con el absorbente;
- 30 d. una trampa térmica que confina el calor dentro del receptor donde el receptor está recubierto por una capa (109) capaz de reflejar la radiación infrarroja emitida por el material activo caliente;
- e. una salida de gases (106) controlada por el sistema de control de procesos;
- 35 f. un sistema de dos vías para evacuación de gases formado por una

bomba de gases (111) para evacuar la corriente de hidrógeno y agua producidos en el interior del receptor y otra bomba de gases (112) para evacuar la corriente de oxígeno producido en el receptor;

- 5 g. un sistema automático de control de procesos configurado para sincronizar la apertura y cierre de válvulas para la correcta admisión de los pulsos de vapor de (102) y la correcta evacuación de hidrógeno y oxígeno mediante las bombas (111) y (112).

10 Preferiblemente, el concentrador solar es un concentrador lineal (100) con una concentración moderada de hasta 50 soles como por ejemplo el colector cilindro-parabólico o de Fresnel (110), sin excluir otros concentradores lineales, y donde el material activo se dispone o bien como una capa fina, o bien como polvo micrométrico en tubos finos, o bien dentro de un contenedor poroso, tal y como se han descrito anteriormente.

15 Preferiblemente, el concentrador solar es un concentrador solar parabólico (200) con una concentración moderada-alta mayor de 50 soles como por ejemplo el colector de disco parabólico (210), sin excluir otros concentradores parabólicos, y donde el material activo se dispone o bien como una capa fina, o bien como polvo micrométrico en tubos
20 finos, o bien dentro de un contenedor poroso, tal y como se han descrito anteriormente.

REALIZACIÓN PREFERIDA 1

A continuación, con ayuda de las figuras adjuntas, se describe una realización preferida de la presente invención de un dispositivo para producción de hidrógeno por medio de
25 ciclos termoquímicos de disociación de agua.

1. El punto central de esta realización de la invención es el receptor (101) y sus componentes para generación y admisión de vapor, captación de radiación, trampa térmica, inducción de reacciones termoquímicas y evacuación de gases. La Fig. 1 muestra esquemáticamente un receptor (101) funcionando con un colector lineal
30 (110). El colector puede ser un colector cilíndrico-parabólico o de Fresnel, sin excluir cualquier otro colector lineal. La Fig. 2 muestra en detalle el receptor (101), el absorbente es una capa delgada de material activo (104) dispuesto sobre un sustrato (105) de forma axial, el sistema de evacuación de gases (106), el generador de vapor (102), y el sistema de admisión de pulsos de vapor (103).
- 35 2. El receptor tubular (101) está delimitado por un tubo de material transparente en el

espectro solar (109), y el tubo (109) está recubierto de material capaz de reflejar la radiación infrarroja producida por el material absorbente caliente creando así una trampa térmica.

3. El absorbente se sitúa en el eje del tubo, que corresponde con la posición de máxima
5 concentración solar. El absorbente consta de un sustrato (105) sobre el que se deposita el material activo (104) capaz de sustentar las reacciones termoquímicas. En caso de que el material activo (104) no sea un absorbente perfecto del espectro solar se pueden incorporar inclusiones en forma de partículas nanométricas (por ejemplo, partículas plasmónicas) o añadir una capa adyacente de un material
10 absorbente, para tal propósito. El sustrato (105), aparte de actuar como soporte mecánico y reservorio de calor, consta de una capa absorbente para radiación infrarroja. De esta forma la energía almacenada en la trampa térmica acaba siendo absorbida cerca de la capa activa a la cual es transmitida por conducción.
4. El dispositivo consta de un generador de vapor (102) y un sistema para admitir
15 pulsos de vapor de forma controlada a fin de activar la semirreacción de oxidación. El generador de vapor hace uso de una pequeña fracción de la energía concentrada proporcionada por el concentrador lineal. El generador de vapor está conectado con el tubo por medio de válvulas de apertura rápida que permiten proporcionar un pulso de duración y presión controladas (103).
- 20 5. Los gases se expulsan por la salida de gases (106) del extremo opuesto al que se encuentra el generador de vapor (103) (Fig. 4). La Fig. 5 muestra el esquema de separación de gases por pulsos. El oxígeno generado se expulsa mediante una válvula a un sistema de bombas que permite evacuar el oxígeno generado en la semirreacción de reducción manteniendo el tubo en vacío (112). El hidrógeno, junto
25 con el vapor excedente de la semirreacción de oxidación, se expulsa conectando el tubo a un sistema de bombas que permiten evacuar la mezcla de vapor e hidrógeno (111). La expansión y enfriamiento de la mezcla dan lugar a la condensación del vapor de agua. Así, el hidrógeno es finalmente arrastrado mezclado con agua mediante bombas convencionales para fluidos hasta un depósito adecuado que
30 permite una fácil separación del agua líquida y el hidrógeno gaseoso.
6. Un sistema automático de control de procesos permite sincronizar la apertura y cierre de las válvulas para la correcta admisión de los pulsos de vapor y la correcta expulsión de hidrógeno y oxígeno (Fig. 5), minimizando su mezcla y por tanto las
pérdidas relacionadas.

35

REALIZACIÓN 2

A continuación, con ayuda de las figuras adjuntas, se describe una realización preferida de la presente invención de un dispositivo para producción de hidrógeno por medio de ciclos termoquímicos de disociación de agua.

- 5 1. El punto central de esta realización de la invención es el receptor (101) y sus componentes para generación y admisión de vapor, captación de radiación, trampa térmica, inducción de reacciones termoquímicas y evacuación de gases. La Fig. 1 muestra esquemáticamente un receptor (101) funcionando con un colector lineal (110). El colector puede ser un colector cilíndrico-parabólico o de Fresnel, sin excluir
10 cualquier otro colector lineal. La Fig. 3 muestra en detalle el receptor tubular (101), el absorbente en forma de polvo micrométrico en el interior de los tubos transparentes (107), el sistema de evacuación de gases (106), el generador de vapor (102) y el sistema de admisión de pulsos de vapor (103).
- 15 2. El receptor tubular (101) está delimitado por un tubo de material transparente en el espectro solar (109). El tubo (109) está recubierto de material capaz de reflejar la radiación infrarroja producida por el material absorbente caliente creando así una trampa térmica.
- 20 3. El absorbente se sitúa en el eje del tubo, que corresponde con la posición de máxima concentración solar. El absorbente consta de tubos transparentes delgados rellenos del material activo capaz de sustentar las reacciones termoquímicas (107). En caso de que el material activo no sea un absorbente perfecto del espectro solar se pueden incorporar inclusiones en forma de partículas nanométricas (por ejemplo, partículas plasmónicas) o añadir una capa adyacente de un material absorbente, para tal propósito. Los tubos transparentes, aparte de actuar como soporte mecánico y
25 reservorio de calor, constan de una capa absorbente para radiación infrarroja. De esta forma, la energía almacenada en la trampa térmica acaba siendo absorbida cerca del polvo activo al cual es transmitida por conducción.
- 30 4. Como en la realización preferida 1, el dispositivo consta de un generador de vapor (102), un sistema para admitir pulsos (103) y una salida de gases (106) (Fig. 3). Además, de un sistema de control automático para separar los gases por pulsos como muestra la Fig. 5.

REALIZACION 3

- 35 A continuación, con ayuda de las figuras adjuntas, se describe una realización preferida de la presente invención de un dispositivo para producción de hidrógeno por medio de

ciclos termoquímicos de disociación de agua.

1. El punto central de esta realización de la invención es el receptor (101) y sus componentes para generación y admisión de vapor, captación de radiación, trampa térmica, inducción de reacciones termoquímicas y evacuación de gases. La Fig. 1 muestra esquemáticamente un receptor (101) funcionando con un colector lineal (110). El colector puede ser un colector cilíndrico-parabólico o de Fresnel, sin excluir cualquier otro colector lineal. La Fig. 4 muestra en detalle el receptor (101), el absorbente está compuesto del material activo dentro de un contenedor poroso (108) dispuesto sobre un sustrato (105) de forma axial, el sistema de evacuación de gases (106), el generador de vapor (102), y el sistema de admisión de pulsos de vapor (103).
2. El receptor tubular (101) está delimitado por un tubo de material transparente en el espectro solar (109). y El tubo (109) está recubierto de material capaz de reflejar la radiación infrarroja producida por el material absorbente caliente creando así una trampa térmica.
3. El absorbente se sitúa en el eje del tubo, que corresponde con la posición de máxima concentración solar. El absorbente consta de un sustrato (105) sobre el que se sitúa el material activo dentro de un contenedor poroso (108) capaz de sustentar las reacciones termoquímicas. En caso de que el material activo (108) no sea un absorbente perfecto del espectro solar se pueden incorporar inclusiones en forma de partículas nanométricas (por ejemplo, partículas plasmónicas) o añadir una capa adyacente de un material absorbente, para tal propósito. El sustrato (105), aparte de actuar como soporte mecánico y reservorio de calor, consta de una capa absorbente para radiación infrarroja. De esta forma la energía almacenada en la trampa térmica acaba siendo absorbida cerca de la capa activa a la cual es transmitida por conducción.
4. Como en la realización preferida 1, el dispositivo consta de un generador de vapor (102), un sistema para admitir pulsos (103) y una salida de gases (106) (Fig. 3). Además de un sistema de control automático para separar los gases por pulsos como muestra la Fig. 5.

REALIZACION 4

A continuación, con ayuda de las figuras adjuntas, se describe una realización preferida de la presente invención de un dispositivo para producción de hidrógeno por medio de ciclos termoquímicos de disociación de agua.

1. El punto central de esta realización de la invención es el receptor (201) y sus componentes para generación y admisión de vapor, captación de radiación, trampa térmica, inducción de reacciones termoquímicas y evacuación de gases. La Fig. 6 muestra esquemáticamente un receptor (201) funcionando con un colector parabólico (210). El colector puede ser un colector disco parabólico, sin excluir cualquier otro colector parabólico. La Fig. 6 muestra en detalle el receptor (201), el absorbente es una capa delgada de material activo (104) dispuesto sobre un sustrato (105) de forma axial, el sistema de evacuación de gases (106), el generador de vapor (102), y el sistema de admisión de pulsos de vapor (103).
2. El receptor tubular (201) está delimitado por un tubo de material transparente en el espectro solar (109). El tubo (109) está recubierto de material capaz de reflejar la radiación infrarroja producida por el material absorbente caliente creando así una trampa térmica.
3. El absorbente se sitúa en el área que corresponde con la posición de máxima concentración solar. El absorbente consta de un sustrato (105) sobre el que se deposita el material activo (104) capaz de sustentar las reacciones termoquímicas. En caso de que el material activo (104) no sea un absorbente perfecto del espectro solar se pueden incorporar inclusiones en forma de partículas nanométricas (por ejemplo, partículas plasmónicas) o añadir una capa adyacente de un material absorbente, para tal propósito. El sustrato (105), aparte de actuar como soporte mecánico y reservorio de calor, consta de una capa absorbente para radiación infrarroja. De esta forma la energía almacenada en la trampa térmica acaba siendo absorbida cerca de la capa activa a la cual es transmitida por conducción.
4. Como en la realización preferida 1, el dispositivo consta de un generador de vapor (102), un sistema para admitir pulsos (103) y una salida de gases (106) (Fig. 3). Además de un sistema de control automático para separar los gases por pulsos como muestra la Fig. 5.
5. El absorbente de esta realización puede cambiarse por la configuración del absorbente de la realización 2 o la realización 3. Donde el material activo está dispuesto como polvo micrométrico en tubos muy delgados (107), realización 2, o bien el material activo está dispuesto en un contenedor poroso sobre un sustrato (108), realización 3.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

1. Puede sustituir o funcionar de forma complementaria (según el caso) a la

combinación de energía fotovoltaica más electrolizadores para generar hidrógeno. Además, sustituye a todas las formas alternativas de generar hidrógeno verde (fotólisis, sistemas biológicos, etc.).

2. Puede funcionar de forma complementaria a la energía fotovoltaica puesto que el hidrógeno es un vector energético que permite almacenar la energía para usarla a demanda, algo que la energía fotovoltaica no puede hacer.
3. Permite el uso de pilas de combustible en sustitución de las baterías en vehículos, especialmente en vehículos pesados y en largas distancia (carretera).
4. Aparte de la posibilidad de aprovechamiento de energía solar mediante la generación de hidrógeno (particularmente útil para transporte en carretera), la mayor ventaja del invento es que puede usarse para generación de hidrógeno in situ mediante un paradigma de generación distribuido, en contraposición al actual paradigma centralizado de producción de energía. No se trata de un asunto menor, teniendo en cuenta que el mayor problema para pasar a una economía basada en el hidrógeno tiene que ver con la dificultad para transportarlo de forma barata y efectiva, porque no puede licuarse a temperatura ambiente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Esquema de un sistema de concentración lineal (100). Caso de la realización preferida 1, con un colector cilíndrico-parabólico (110) y un receptor tubular (101) con una placa absorbente en su interior.

Fig. 2. Receptor (101) de un sistema de concentración lineal según realización preferida 1. Se compone de un tubo transparente al espectro solar (109) que dispone de una capa para reflejar la radiación infrarroja emitida por el absorbente caliente. El material absorbente consta de una capa delgada de material activo (104) sobre un sustrato (105). La zona del sustrato (105) en contacto con el material activo absorbe eficazmente radiación infrarroja. Si el material activo no absorbe eficazmente el espectro solar se dispone de una capa adyacente para tal propósito. En rojo se muestra el generador de vapor (102) con su entrada de vapor (103), y en verde la zona para extracción de gases con su salida (106).

Fig. 3. Receptor (101) de un sistema de concentración lineal según realización preferida 2. Se compone de un tubo transparente al espectro solar (109) que dispone de una capa para reflejar la radiación infrarroja emitida por el absorbente caliente. El material activo

se dispone en tubos finos transparentes (107). Los tubos transparentes absorben eficazmente radiación infrarroja. Si el material activo no absorbe eficazmente el espectro solar se dispone de una capa en los tubos finos (107) para tal propósito. En rojo se muestra el generador de vapor (102) con su entrada de vapor (103), y en verde la zona para extracción de gases con su salida (106).

Fig. 4. Receptor (101) de un sistema de concentración lineal según realización preferida 3. Se compone de un tubo transparente al espectro solar (109) que dispone de una capa para reflejar la radiación infrarroja emitida por el absorbente caliente. El material activo se dispone dentro de un contenedor poroso (108) sobre un sustrato (105). El contenedor poroso (108) permite el paso de la irradiación solar e infrarroja, además de la libre circulación de los gases. La zona del sustrato (105) en contacto con el material activo absorbe eficazmente radiación infrarroja. Si el material activo no absorbe eficazmente el espectro solar se dispone de una capa adyacente para tal propósito. En un extremo se muestra el generador de vapor (102) con su entrada de vapor (103), y en otro la zona para extracción de gases con su salida (106).

Fig. 5. Diagrama de los componentes y su disposición para la realización del proceso pulsado. Se identifican el colector solar (110, 210) que concentra la energía sobre el receptor (101, 102). Las válvulas están conectadas a los actuadores del sistema de control para abrirse o cerrarse en cada pulso, separando así la salida de gases de hidrógeno con agua (111) y la salida de oxígeno (112).

Fig. 6. Esquema de un sistema de concentración parabólica (200). Caso de la realización preferida 4, con un colector de disco parabólico (210) y un receptor tubular (201) con una placa absorbente en su interior.

Fig. 7. Receptor (201) de un sistema de concentración parabólico según realización preferida 4. Se compone de un tubo transparente al espectro solar (109) que dispone de una capa para reflejar la radiación infrarroja emitida por el absorbente caliente. El material absorbente consta de una capa delgada de material activo (104) sobre un sustrato (105). La zona del sustrato (105) en contacto con el material activo absorbe eficazmente radiación infrarroja. Si el material activo no absorbe eficazmente el espectro solar se dispone de una capa adyacente para tal propósito. En rojo se muestra el generador de vapor (102) con su entrada de vapor (103), y en verde la zona para

extracción de gases con su salida (106).

EJEMPLOS DE LA INVENCION

5 Se ha desarrollado un equipo de laboratorio para caracterizar el comportamiento de material activo redox en los semiciclos de reducción y oxidación. Hemos desarrollado un simulador que tiene en cuenta el transporte de fluidos, absorción y transmisión de calor y la reactividad química del material activo usando datos experimentales provenientes de nuestras medidas en distintos materiales y los publicados en ceria, (Bulfin, B. et al. Analytical Model of CeO₂ Oxidation and Reduction. J. Phys. Chem. C 10 117, 24129–24137 (2013)). El simulador muestra que los principios en los que se basa la invención son realizables usando ceria como material modelo:

- i. La trampa térmica permite alcanzar temperaturas adecuadas para la reducción de la ceria. Así, se pueden superar los 1400 K en condiciones de máxima irradiancia (irradiancia de 1 kW/m² con una concentración de 30 soles).
- 15 ii. El tiempo característico de residencia de los gases, oxígeno en la etapa de reducción y vapor de agua más hidrógeno en la etapa de oxidación, es del orden de 1 segundo, considerando el volumen limitado por el tubo del receptor, 10 centímetros de diámetro 1 metro de largo, un bombeo mínimo de 6 l/h y una presión máxima de 0.1 bar.
- 20 iii. Las necesidades de energía para el vaporizador suponen menos del 1% de la energía captada por el colector.
- iv. Durante la etapa de reducción y oxidación, el modelo termoquímico que describe la cinética no está limitado por la difusión, teniendo tiempos característicos de 1 segundo para una reducción y oxidación del material activo limitada a menos del 25 5%.
- v. Durante la etapa de oxidación, la caída de temperatura del material activo es pequeña, ya que el término de radiación y la reacción exotérmica compensa las pérdidas por convección para valores de coeficiente de película de 10 Wm⁻²K⁻¹ y pulsos de 1 segundo. A lo largo de los ciclos el sistema encuentra una 30 temperatura de equilibrio superior a los 1200 K que permiten la activación del material.

La ceria se ha usado como material modelo sin excluir el uso de otros materiales activos con propiedades similares o superiores.

35

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de hidrógeno mediante disociación de agua por reacciones termoquímicas de reducción-oxidación (redox) caracterizado por que:
 - 5 a. se usa un material activo capaz de sostener ciclos redox, con producción de hidrógeno en cada semiciclo de oxidación, donde dicho material debe reducirse parcialmente en el semiciclo de reducción y reoxidarse completamente en el semiciclo de oxidación inducida por interacción con vapor de agua;
 - 10 b. la producción de hidrógeno se realiza de manera continua en ciclos de dos etapas, la primera es de calentamiento del material activo en vacío para reducirlo parcialmente, lo que da lugar a emisión de oxígeno, y la segunda etapa es de admisión de un pulso de vapor de agua para oxidar el material activo liberando hidrógeno;
 - 15 c. el procedimiento se desarrolla en un sistema de concentración solar que comprende un colector que focaliza la energía solar, un receptor donde se encuentra el sistema para el aprovechamiento de la energía solar concentrada, y un absorbente que transforma la energía solar en calor;
 - 20 d. el material activo se mantiene a temperatura elevada durante las etapas de reducción y oxidación, donde dicho material puede actuar como absorbente o estar unido al absorbente para aprovechar al máximo la energía que recibe del absorbente por conducción térmica;
 - 25 e. la energía emitida en forma de radiación infrarroja dentro del receptor es confinada en el sistema mediante una trampa térmica y es absorbida en una zona próxima al material activo;
 - 30 f. las etapas de cada ciclo están controladas por sistema de procesos que regula el tiempo de cada etapa abriendo y cerrado la entrada del vapor de agua y separando los gases evacuados en cada etapa;
 - g. el oxígeno generado en la reacción de reducción y el hidrógeno generado en la reacción de oxidación se evacuan del reactor antes de la entrada de vapor de agua del siguiente ciclo redox;
 - 35 h. el sistema de concentración solar comprende un vaporizador.
2. Método para producir hidrógeno según la reivindicación 1, donde el concentrador solar es un concentrador lineal con una concentración moderada de hasta 50 soles.

3. Método para producir hidrógeno según la reivindicación 2, donde el concentrador es un concentrador cilindro-parabólico o un concentrador basado en lentes de Fresnel.
- 5 4. Método para producir hidrógeno según la reivindicación 1, donde el concentrador solar es un concentrador disco parabólico con una concentración moderada-alta mayor de 50 soles.
- 10 5. Método para producir hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el material activo se dispone en una capa delgada adherida a un sustrato dentro del receptor solar.
- 15 6. Método para producir hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el material activo se dispone en forma de polvo micrométrico dentro de unos tubos finos dentro del receptor solar.
- 20 7. Método para producir hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el material activo se dispone en el interior de un contenedor poroso capaz de retener el material activo en forma de polvo micrométrico.
- 25 8. Método para producir hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la trampa térmica es una capa sobre el receptor capaz de reflejar la radiación infrarroja emitida por el material activo caliente y donde la radiación infrarroja confinada por la trampa térmica es absorbida en una zona próxima al material activo para facilitar el calentamiento del material activo por conducción térmica y minimizar la pérdida de rendimiento.
- 30 9. Método para producir hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el vaporizador forma parte del receptor y se alimenta mediante una fracción pequeña de la energía solar captada por el colector.
- 35 10. Dispositivo para obtener hidrógeno mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:

- a. un concentrador solar compuesto por un colector (110), un receptor transparente (101) y un absorbente;
 - b. un vaporizador (102) con una entrada de vapor hacia el receptor (103);
 - c. un material activo (104) dispuesto en el interior del receptor (101);
 - 5 d. una trampa térmica que confina el calor dentro del receptor (101) donde la radiación infrarroja emitida en el receptor es absorbida en una zona próxima al material activo;
 - e. una salida de gases (106) controlada por el sistema de control de procesos;
 - f. un sistema de dos vías para evacuación de gases formado por una bomba
10 de gases (111) para evacuar la corriente de hidrógeno y agua producidos en el interior del receptor y otra bomba de gases (112) para evacuar la corriente de oxígeno producido en el receptor;
 - g. un sistema automático de control de procesos configurado para sincronizar la apertura y cierre de válvulas para la correcta admisión de los pulsos de
15 vapor de (102) y la correcta evacuación de hidrógeno y oxígeno mediante las bombas (111) y (112).
11. El dispositivo para la producción de hidrógeno según la reivindicación 10, donde el
20 concentrador solar es un concentrador lineal (100) con una concentración moderada menor de 50 soles y donde el material activo se dispone o bien como una capa fina, o bien como polvo micrométrico en tubos finos, o bien dentro de un contenedor poroso.
12. El dispositivo para la producción de hidrógeno según la reivindicación 10, donde el
25 concentrador solar es un concentrador solar parabólico (200) con una concentración moderada-alta mayor de 50 soles, y donde el material activo se dispone o bien como una capa fina, o bien como polvo micrométrico en tubos finos, o bien dentro de un contenedor poroso.
- 30 13. Dispositivo para producir hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde el receptor está recubierto por una capa (109) capaz de reflejar la radiación infrarroja emitida dentro del receptor.
- 35 14. Dispositivo para producir hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, donde el vaporizador (102) forma parte del receptor y se alimenta con una fracción pequeña de la energía solar captada por el colector.

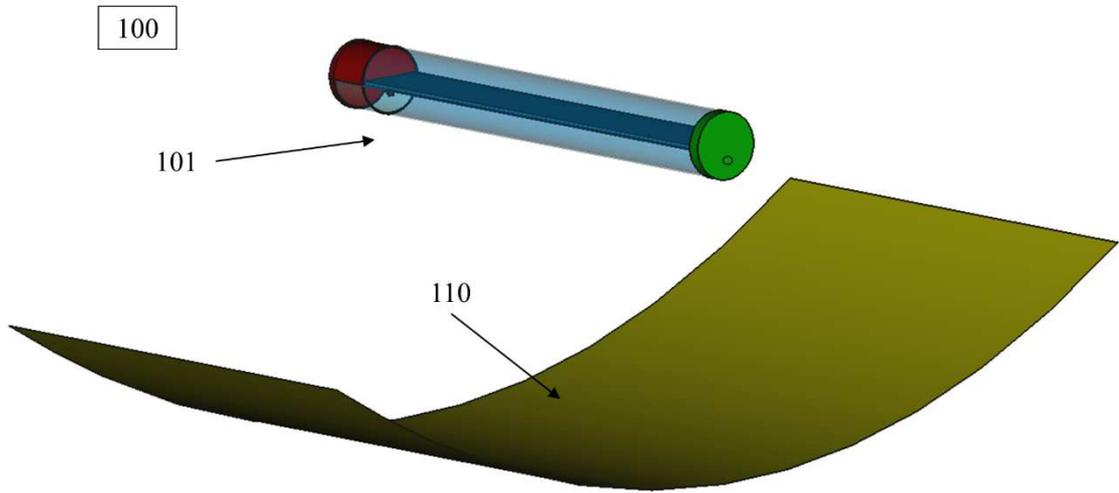


Fig. 1

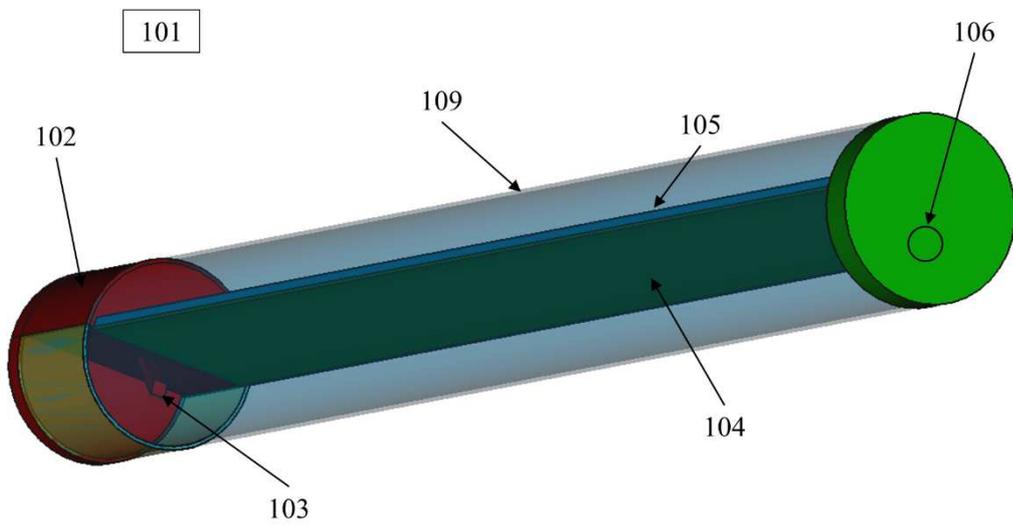


Fig. 2

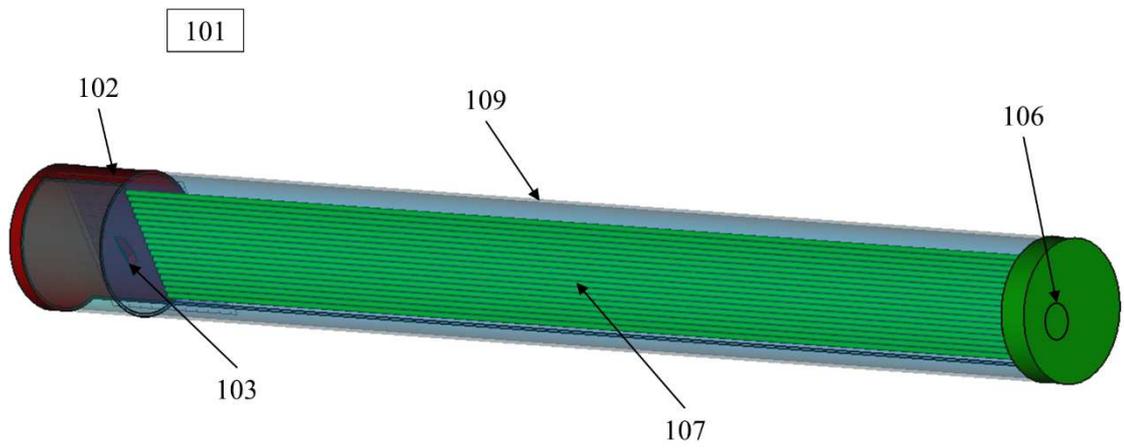


Fig. 3

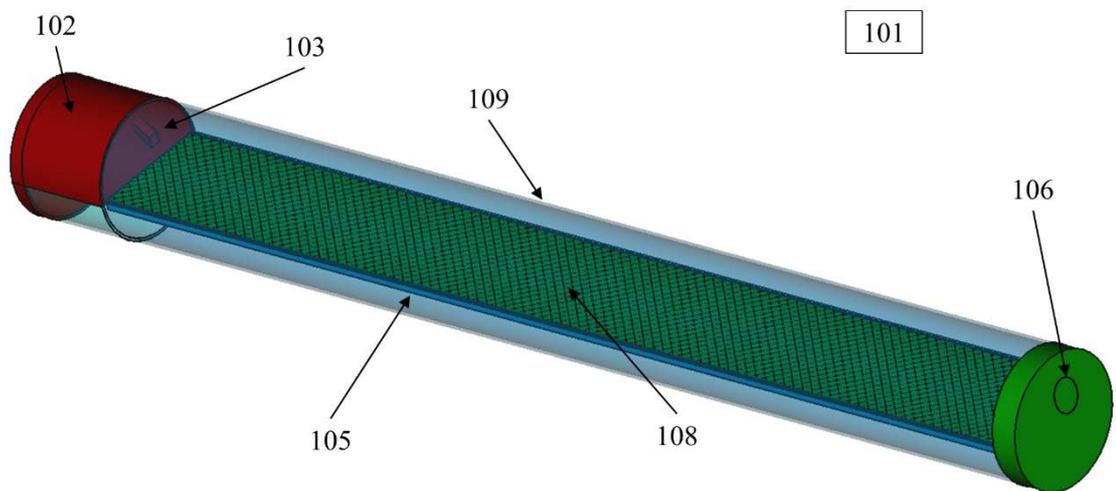


Fig. 4

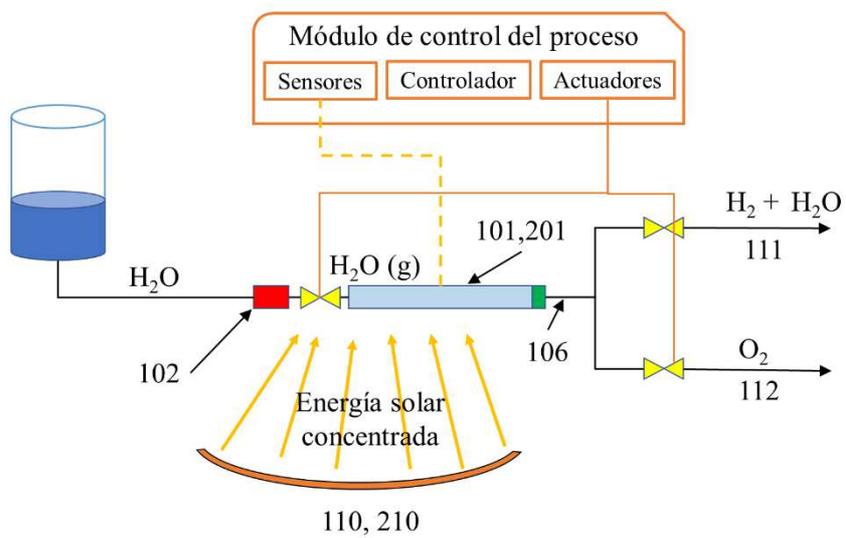


Fig. 5

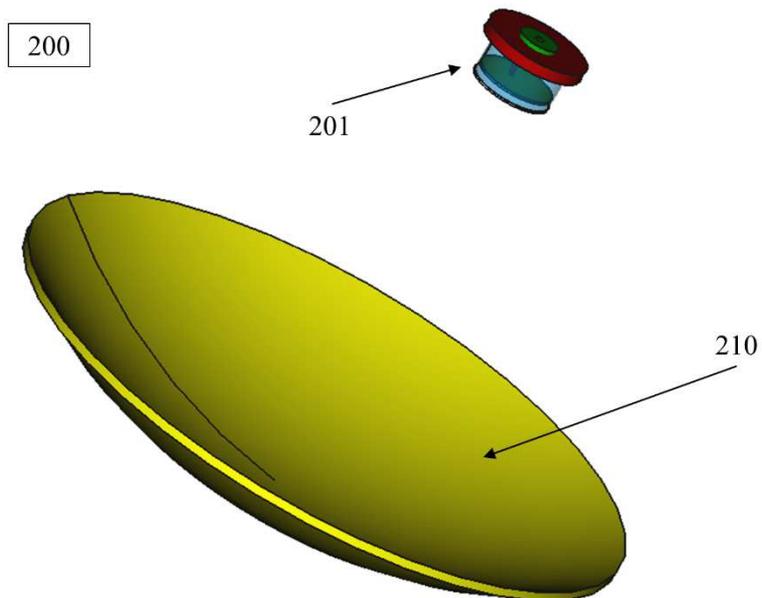


Fig. 6

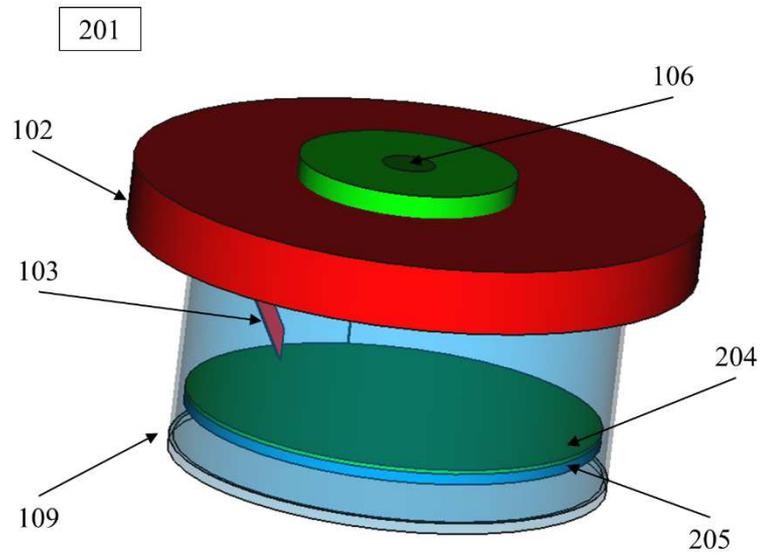


Fig. 7