

Nº 442.478

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

SAM LESLIE LEACH

de nacionalidad norteamericana, domiciliado en
32653 Seagate Drive, Palos Verdes Península,
California 90274, U.S.A., relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS APARATOS PARA
GENERAR HIDROGENO"

= = = = =

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
520.880 de fecha 4 noviembre 1974.

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la generación de hidrógeno y de manera más particular esta invención se refiere a un método y un aparato para generar reactivamente hidrógeno a partir de agua. - - - - -

5.

La década de 1970 se convirtió en un período crítico para la humanidad. El consumo de energía ha seguido aumentando en todo el mundo como resultado de la explosión de la población, la industrialización acelerada, el crecimiento económico y el desarrollo social. - - - - -

10.

La proyección es de que continúa habiendo una fuerte demanda de todas las formas de energía en todo el mundo. La continuación del impulso del aumento de la industrialización y mejores niveles de vida continuará acelerando la demanda de todos los tipos de combustible, y en particular en las naciones en desarrollo. - - - - -

15.

Este crecimiento complicará los problemas ya complicados del desarrollo de los recursos de combustible y su adecuación para el suministro, la conversión y la utilización. - - - - -

20.

El público se da cuenta cada vez más de los problemas sociales y ambientales relativos a la producción y el consumo de combustibles. Esta preocupación ha dado como resultado restricciones complejas en la extracción, el procesamiento y el uso de los recursos de energía. - - - - -

5.

La eficiencia en la producción de energía es uno de los problemas técnicos críticamente importantes de nuestros días. Las mejores clases de nuestros combustibles naturales, los mejores y más fácilmente accesibles, el carbón, el petróleo y el gas natural incuestionablemente se enfrentan al agotamiento y es de importancia crítica que se hagan todos los esfuerzos para usar estos recursos de la manera más inteligente. - - - -

10.

Consumir el carbón mineral, el petróleo y el gas natural del planeta como combustible para convertirlos en energía térmica está totalmente equivocado. Cuando se convierten en calor estos recursos inapreciables se pierden para siempre. Sin embargo, cuando se convierten en cualquiera de los miles de productos químicos que necesitamos urgentemente, estos recursos sobreviven para servir en una forma mucho más valiosa. - - - -

15.

Se sigue que debemos proveer procedimientos y equipos de conversión de energía más eficientes y, también, a toda costa, debemos desarrollar un suministro de combustible de alternativa para todo el planeta tierra, uno que no agote nuestros recursos naturales de la manera como se hace actualmente. - - - - -

20.

Hay un considerable acuerdo entre los técnicos en el sentido de que el hidrógeno ofrece la solución más práctica al problema total. Igualmente, las consideraciones ambientales favorecen la combustión del hidrógeno como combustible debido a que los productos de la combustión son totalmente limpios. - -

5.

Esta necesidad absolutamente urgente ha motivado al solicitante a concentrar sus esfuerzos y recursos hacia el perfeccionamiento de un método y los elementos para producir hidrógeno en cantidades comerciales enormes y a un costo económicamente interesante. - - - - -

10.

La ley de la Conservación de la Energía y la Primera Ley de la Termodinámica

Es sabido que hay muchas clases de energía, tales como la energía térmica, la energía radiante (luz) y la energía de trabajo, mecánica, eléctrica y magnética. - - - - -

15.

Además, por la ley de la conservación de la energía, es sabido que el tipo de procedimientos físicos y químicos expuestos a continuación están de conformidad a que la energía no se crea ni se destruye. Es sabido también que si una cantidad determinada de cierta forma de energía desaparece, aparece en distinta forma una cantidad equivalente de energía. La energía térmica frecuentemente es considerada como una clase separada de las otras formas de energía, debido a que se ha demos-

20.

trado con experimentos que el calor no (siempre) puede ser convertido completamente de una forma a otra, así como en calor.--

5. Esta afirmación no contradice la ley de la conservación de la energía, porque la ley meramente implica que siempre que el calor se convierte de hecho en otra forma de energía, aparece una cantidad equivalente de otra forma. - - - - -

10. Debido a que la presente invención está muy relacionada con estas leyes científicas básicas, se hará referencia a ella individualmente cuando venga el caso. Cuando sea apropiado o significativo, el solicitante no sólo especificará la ley termodinámica de que se trate sino que insertará las ecuaciones relativas a la exposición del momento. - - - - -

15. Al referirnos a un sistema termodinámico, pretendemos que comprenda cualquier sustancia o sustancias bajo consideración. Por ejemplo, 1 mol de un gas determinado bajo condiciones especificadas de volumen, presión y temperatura puede considerarse un sistema. Una cantidad determinada de agua a una temperatura y presión determinadas puede ser un sistema, y así sucesivamente lo puede ser una cantidad de hierro sólido con una
20. cantidad conocida de oxígeno en gas a 25°C y 1 Atm. - - - - -

25. Los alrededores consisten de todo lo que hay afuera del sistema bajo consideración. Específicamente, queremos referirnos a los alrededores ambientales que son afectados en cierta manera por los cambios que tienen lugar en el sistema. Un sistema cerrado no intercambia materia con su alrededor, pero pue-

de intercambiar energía en alguna forma, -como calor, por ejemplo. Un sistema aislado no intercambia ni materia ni energía con sus alrededores. - - - - -

5. Cuando nos referimos a un sistema como en un estado determinado, estamos diciendo que el sistema está completamente caracterizado y se especificarán todas las condiciones de importancia. Por ejemplo, si nuestro sistema es un gas ideal, su estado es determinado por cualquiera de las tres siguientes propiedades: temperatura, T ; presión, P ; volumen, V ; y número de moles, N . Podemos expresar cualquiera de las tres porque la cuarta propiedad se derivará de la ley de los gases ideales, $PV = nRT$, o de la ecuación de Van der Waals, $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ para un mol de gas. - - - - -
- 10.

15. Para un sistema compuesto de un número especificado de moles de un líquido puro o un sólido puro, la temperatura y la presión son usualmente suficientes para describir completamente el estado de un sistema estable, por ejemplo, en equilibrio. Por lo tanto, si consideramos 1 mol de agua líquida a 20°C y bajo una presión total de 1 atm. podemos encontrar gracias a las tablas de las constantes físicas que su densidad es de 1.0 g/cm^3 y en consecuencia sabemos que 1 mol (18.0 g) de H_2O líquida ocupa un volumen de 18.0 cm^3 . - - - - -
- 20.

25. En el caso de los sólidos hay la posibilidad de que puedan existir diferentes modificaciones cristalinas indefinidamente, aun cuando sólo una forma sea estable. En este caso la

forma cristalina debe ser especificada también. - - - - -

Finalmente, cuando el sistema es una mezcla de dos o más sustancias en equilibrio, se especificará con la temperatura y la presión la cantidad de cada sustancia presente. - - - - -

5. Para resumir, el estado de un sistema termodinámico en esta solicitud se identificará cuando especifiquemos: - - - - -

1) todas las sustancias que componen en sistema, - - - - -

2) la cantidad y estado físico -gas, líquido, sólido- y cuando sea apropiado, la forma cristalina de cada una de estas sustancias. - - - - -

10.

3) la temperatura y la presión del sistema. - - - - -

Por transformación de un sistema se indica cualquier procedimiento por el cual el sistema pasa de un estado inicial especificado a un estado final especificado. Cualquier reacción química representa una transformación de un sistema; el estado inicial del sistema comprende los reactivos y el estado final comprende los productos. - - - - -

15.

Entalpía

La entalpía es el término que especifica el calor intercambiado en transformaciones a presión constante. Este término aparece en la primera Ley, a saber, el calor intercambiado entre el sistema y su alrededor. - - - - -

20.

Una transformación a presión constante, P , en la cual no se realiza trabajo a excepción del trabajo inevitable de presión-volumen, es: $w = P\Delta V$. Para esas transformaciones, la Primera Ley, $\Delta E = q+w$, se puede expresar:

5.
$$\Delta E = q - P \Delta V$$
 en donde $P = \text{constante}$

Dado que P es siempre una cantidad positiva, el término $P \Delta V$ tiene signo negativo si el trabajo es hecho por los alrededores sobre el sistema (el sistema se contrae, cuando, $\Delta V = V_f - V_i$, en donde los subíndices f e i representan final e inicial, respectivamente, es negativa) y tiene signo positivo si el trabajo es hecho por el sistema sobre los alrededores (el sistema se expande, cuando $\Delta V = V_f - V_i$ es positiva) y el calor intercambiado, q , es simplemente el calor de la transformación a presión constante; esto, entonces, es llamado cambio de entalpía de la transformación, ΔH . En consecuencia, para cualquier transformación a presión constante y que comprenda solamente trabajo presión-volumen, expresamos la Primera Ley de la manera siguiente: $\Delta E = \Delta H - P \Delta V$ y, $\Delta H = \Delta E + P \Delta V$

10.

15.

Termoquímica

20. La termoquímica es el término usado para describir el estudio cuantitativo de los cambios de entalpía (calor) que acompañan a las reacciones químicas. Las relaciones de entalpía cuantitativas con las que concierne la termoquímica se basan en la ley de la conservación de la energía y son válidas

para cualquier cambio químico dado bajo consideración, sin importar nuestra interpretación estructural del cambio químico mismo. Los datos termoquímicos se han usado continuamente para ayudar a determinar cuales son los factores de energía observados más significativos y comprobar la validez de nuestras extrapolaciones de los mismos. - - - - -

5.

Durante una reacción, la temperatura del sistema puede subir y bajar lo mismo que la presión, pero estos cambios no afectarán los valores de ΔH , que es el cambio de entalpía de la reacción cuando el estado final del sistema, es decir, los productos, ha regresado a la temperatura y la presión del estado inicial del sistema. Se advertirá entonces que la entalpía de un sistema es una función termodinámica (una función de estado), de manera que la entalpía de un sistema que acompaña a una reacción, $\Delta H = H_f - H_i$, es independiente de cualquier estado o estados intermedios. - - - - -

10.

15.

Quando no sea importante para la ecuación, el estado físico, la temperatura y la presión de cada uno de los reactivos y los productos de una reacción termoquímica se expresarán como estado de norma. Entonces, cualquier cambio de entalpía que comprenda sustancias en su estado de norma se llamará un cambio de entalpía de norma a la temperatura especificada y se indicará como ΔH° . - - - - -

20.

Entalpía de Atomización (ΔH_{atomiz})

25.

La entalpía de atomización es la energía comprendida en

- la transformación de 1 mol de sustancia en sus átomos gaseosos, a la misma temperatura y presión. Se requiere siempre energía para transformar cualquier sustancia, sólida, líquida o gaseosa, en sus átomos gaseosos, de manera que esa es la entalpía de atomización, ΔH_{atomiz} , que siempre es positiva (el calor es absorbido por el sistema). - - - - -
- 5.

Entalpía de disociación (ΔH_{dis})

- Este término se usa para indicar la energía comprendida en la disociación de una molécula covalente gaseosa en sus átomos gaseosos individuales a la misma temperatura y presión que la molécula original. Para aquellos elementos que existen a 25°C y 1 atm. como moléculas diatómicas gaseosas, la entalpía de disociación es la misma que la entalpía de atomización que se da en las tablas publicadas. - - - - -
- 10.

15. Entalpía de ionización (ΔH_{ioniz})

- Sabemos que la energía debe suministrarse siempre para eliminar un electrón de un átomo gaseoso para formar su ión gaseoso monopositivo y que debe suministrarse una cantidad de energía todavía mayor para eliminar uno o más electrones adicionales del ión gaseoso monopositivo. Por lo tanto, el cambio de entalpía H , para eliminar un electrón de un átomo neutral o de un ión positivo, siempre tiene un valor positivo. - - - -
- 20.

El ΔH de ionización de un átomo gaseoso para formar

un ión positivo gaseoso es llamada energía de ionización. Por el contrario, el cambio de entalpía comprendido en el proceso por el cual un átomo gaseoso toma un electrón para formar un ión mononegativo, es simplemente la afinidad electrónica del elemento. - - - - -

5.

Usualmente los valores de las energías de ionización y las afinidades electrónicas de los elementos se dan para el proceso a 25°C y 1 atm., aun cuando esas reacciones no tengan lugar en la práctica de hecho bajo esas condiciones. - - - -

10. Entalpía de fusión (ΔH_{fus}), Vaporización (ΔH_{vap}) y Su-
blimación (ΔH_{subl})

Estos términos indican la energía comprendida en la transformación de 1 mol de un sólido a un líquido, de un líquido a su vapor y de un sólido a su vapor, respectivamente. De nuevo, tanto el reactante como el producto de la transformación se encuentran a la misma temperatura y presión. - - - - -

15.

Se requiere siempre energía para transformar un sólido a su líquido o su vapor y un líquido a su vapor, a la misma temperatura. En consecuencia, ΔH_{fus} , ΔH_{subl} y ΔH_{vap} son siempre positivas. - - - - -

20.

Si se requiere cierta cantidad de energía térmica para fundir un mol de un sólido, o para evaporar 1 mol de un líquido, será liberada esa misma cantidad de calor cuando el líquido se solidifica o el gas se licua. En consecuencia, el calor de

la solidificación de una sustancia es igual a su calor de fusión, pero con signo de menos e igualmente el calor de licuefacción de un gas es igual a su calor de vaporización, pero con signo de menos. - - - - -

5. Entalpía de norma de Formación (ΔH_{form})

La entalpía de norma de formación de un compuesto se define como el calor comprendido en la reacción por el cual se forma 1 mol de compuesto de sus elementos, con cada elemento inicialmente en su estado de norma y a la misma temperatura que el compuesto formado. Todos los elementos en su estado de norma tienen asignado un calor de formación igual a cero. Las entalpías de norma de formación, ΔH_{form}° , de los compuestos usualmente se dan a 25°C, y por lo tanto seguiremos ese convencionalismo. - - - - -

10. Normalmente, la ΔH_{form}° de un compuesto no tiene capacidad para descomponerlo en sus elementos, o bien, es estable hacia la descomposición en sus elementos. Por otro lado, si ΔH_{form}° tiene un valor positivo apreciablemente grande, el compuesto tiende a descomponerse espontáneamente en sus elementos a la temperatura ambiente. - - - - -

15. Variación de la entalpía con la Temperatura

20. La entalpía, H, de un sistema bajo presión constante siempre aumenta con la temperatura según se demuestra por la si-

guiente consideración. Para cualquier sistema que sufre una transformación a presión constante y comprende sólo trabajo de presión-volumen, tenemos la relación: $\Delta E = \Delta H - P \Delta V$. La energía interna de un sistema es directamente proporcional a su temperatura, de manera que un aumento en la temperatura significa que ΔE es positiva. - - - - -

5.

Como la mayor parte de los sistemas se expanden cuando aumenta la temperatura $P \Delta V$ es positiva, podemos concluir que un aumento de la temperatura significa un aumento en la entalpía del sistema (ΔH es positiva), es decir, H_2 es mayor que H_1 . - - - - -

10.

La capacidad de calor molar de una sustancia a presión constante, C_p , es la cantidad específica de calor requerida para aumentar un grado la temperatura de un mol de cualquier sustancia específica. En consecuencia, para un sistema que consiste de una sustancia pura, el valor de ΔH se relaciona con la capacidad de calor, C_p , por la expresión $\Delta H = C_p \times \Delta T$, en donde $\Delta T = T_2 - T_1$. En esta expresión, se asume que C_p tiene un valor constante dentro de la escala considerada de temperatura, $T_1 - T_2$. De hecho, la capacidad de calor a presión constante, C_p , es casi independiente de la temperatura para sustancias sólidas y líquidas, siempre y cuando la escala de temperatura no sea muy amplia; sin embargo, para los gases, varía apreciablemente. El valor C_p es bien conocido para muchas sustancias. - - - - -

15.

20.

25.

Para todas las substancias, el aumento de la entalpía con el aumento de la temperatura sigue un patrón similar al del H₂O, si bien, por supuesto, los valores de las entalpías de substancias diferentes, a la misma temperatura, pueden variar apreciablemente, especialmente considerando que los puntos de fusión y de ebullición pueden diferir en hasta 1000 grados o más para substancias diversas. - - - - -

5.

Entropía de un sistema

Como sabemos que cualquier propiedad de un sistema cuyo cambio durante una reacción depende solamente de los estados inicial y final es una función termodinámica, podemos ahora definir una nueva función, la entropía del sistema. La entropía es indicada por el símbolo S, y su cambio en cualquier reacción a temperatura constante T, es: - - - - -

10.

15.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

Como T siempre tiene un valor positivo, ΔS es positivo (la entropía, S, del sistema aumenta) cuando el sistema absorbe calor de los alrededores (q es positiva); y viceversa, la entropía, S, del sistema disminuye (ΔS es negativa) cuando el sistema da calor a los alrededores (q es negativa). Se sigue de la definición anterior que la entropía, S, de un sistema se expresa en unidades de energía divididas entre grados de temperatura absoluta. - - - - -

20.

Como en los cálculos de termodinámica usualmente se usa el mol como base de cantidad de sustancia, ΔS se expresa en unidades de Cal/moles x grados K. - - - - -

Esta unidad es llamada la unidad de entropía, (e.u.).

5. Para expresar nuestra expresión simbólica, $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ en palabras, decimos que para cualquier transformación a temperatura constante, el cambio de entropía, ΔS , es igual al calor intercambiado por el sistema con los alrededores bajo condiciones reversibles, q_{rev} , dividida entre la temperatura absoluta, T , a la cual se intercambia el calor. Se sigue que para el mismo valor de q_{rev} , el valor de ΔS es inversamente proporcional a la temperatura absoluta T . - - - - -
- 10.

- Resumiendo podemos decir: la entropía es una función termodinámica que es la medida del desorden de un sistema -un desorden que se puede pensar que tiene un doble carácter, un desorden de posición, que es un desorden de la disposición molecular, y un desorden energético que es un desorden de la distribución de energía relacionado con las distribuciones posibles de las energías entre las moléculas del sistema. - - -
- 15.

- Al bajar la temperatura, la entropía de cualquier sistema disminuye, puesto que tanto el desorden de posición como el energético disminuyen; de hecho, a la temperatura más baja posible, cero absoluto, la entropía de cualquier sustancia en la forma de un cristal perfecto, se considera cero. - - - - -
- 20.

Energía Libre de un Sistema

Si $W_{\text{útilmax}}$ es negativo (trabajo hecho por el sistema) la transformación puede tener lugar espontáneamente; si

5. $W_{\text{útilmax}}$ es positivo (trabajo realizado sobre el sistema), la transformación no es espontánea, y de hecho, el trabajo debe gastarse para realizarse,

$$W_{\text{útilmax}} = \Delta H - q_{\text{rev}} \quad \text{y}$$

$$q_{\text{rev}} = T \Delta S \quad \text{y}$$

$$W_{\text{útilmax}} = \Delta H - T \Delta S$$

10. Es decir, $W_{\text{útilmax}}$ representa el cambio del sistema para hacer trabajo útil, al pasar a temperatura y presión constantes de un estado inicial especificado, a uno final especificado. Esta capacidad del sistema para hacer trabajo útil cuando se encuentra en un estado determinado se llama la energía libre de

15. Gibbs, y se indica como G. - - - - -

Por lo tanto,

$$W_{\text{útilmax}} = G_f - G_i = \Delta G \quad \text{y}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

20. Estas expresiones nos dicen que cuando un sistema pasa a temperatura y presión constantes de un estado inicial especificado a un estado final especificado, el cambio de energía libre del sistema,

$$\Delta G = G_f - G_i$$

es igual al trabajo útil máximo comprendido en la transformación. Por lo tanto, si $W_{\text{útilmax}}$ es positivo (trabajo realizado sobre el sistema), la energía libre del sistema aumenta en la transformación (ΔG es positivo). Por el contrario, si $W_{\text{útilmax}}$ es negativo (trabajo hecho por el sistema), la energía libre del sistema disminuye (ΔG es negativo). - - - - -

5.

Igualmente, a temperatura y presión constantes, el cambio de energía libre ΔG , es igual al cambio en la entalpía, ΔH , menos el producto de la temperatura absoluta T y el cambio de entropía, ΔS . - - - - -

10.

Cuando consideramos las unidades comprendidas en la ecuación, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, entonces si expresamos ΔH en cal/moles, T en grados K y ΔS en cal/moles x grados, entonces ΔG se expresa en cal/moles. En consecuencia, ΔG representa la cantidad de energía por mol, que queda libre para realizar trabajo útil, cuando un sistema pasa de un estado inicial especificado a un estado final especificado. - - - - -

15.

Los valores de ΔG para ciertos procesos específicos se indican frecuentemente colocando el nombre abreviado del proceso como subíndice después del símbolo ΔG , como lo hemos hecho para los valores de ΔH . Por ejemplo, escribiremos

20.

ΔG_{fus} , ΔG_{vap} y ΔG_{dis} para indicar respectivamente, el cambio de energía libre de una fusión, de un proceso de vaporización y de la disociación de una sustancia molecular en sus átomos aislados. - - - - -

25.

Energía Libre de Norma de Formación, ($\Delta G_{\text{form}}^{\circ}$) de un
Compuesto

5. Este término se usa para indicar el cambio de energía libre de la reacción en la cual un compuesto especificado, a cierta temperatura y presión, se forma de sus elementos en su estado de norma a la misma temperatura. Por convención, todos los elementos en su estado de norma en ese momento tienen asignado un $\Delta G_{\text{form}}^{\circ}$ igual a cero. - - - - -

Influencia de la Temperatura sobre el ΔG de una Reacción

10. El valor del cambio de energía libre, ΔG , para una reacción especificada, o sea, la capacidad de la reacción para tener lugar espontáneamente depende en mucho de la temperatura a la cual tiene lugar la reacción. En otras palabras, una reacción termodinámicamente prohibida, ($\Delta G = \text{positiva}$) a cierta temperatura y presión, puede ser termodinámicamente permitida a una temperatura más alta ($\Delta G = \text{negativa}$). De hecho, el cambio de una reacción termodinámicamente prohibida a una permitida es predominantemente el resultado del efecto de la temperatura absoluta, T, sobre la magnitud del término de energía $T \Delta S$. - - - - -
- 15.
- 20.

Lo siguiente es en general verdadero para cualquier reacción en la cual la entropía del sistema aumenta (reacción desordenadora). - - - - -

Si la reacción no puede tener lugar espontáneamente

a una temperatura determinada debido a una ΔH muy desfavorable, (reacción fuertemente endotérmica), una elevación de la temperatura hará al factor favorable $T \Delta S$ relativamente más importante. - - - - -

- 5. En consecuencia, habrá siempre una cierta temperatura, aun cuando en ocasiones sea extremadamente alta, a la cual el término favorable $T \Delta S$ finalmente sobrepase el término desfavorable ΔH , de manera que la reacción se vuelve termodinámicamente permitida. Una clase de reacción endotérmica que siempre se puede obtener espontáneamente siempre que la temperatura sea suficientemente alta, es la disociación de las sustancias (elementos y compuestos) en sus átomos. - - -
- 10.

- 15. En el proceso de atomización de una sustancia los productos siempre tienen una entropía mayor que el reactivo y el proceso siempre da como resultado un aumento de la entropía (ΔS es positiva). - - - - -

- 20. Por supuesto, usualmente se requiere una gran cantidad de energía, para una reacción de atomización, ΔH_{atomiz} , tiene un gran valor positivo grande, debido a que la atomización comprende la ruptura de los enlaces químicos fuertes que mantienen unidos los átomos del reactivo en la molécula, o en el cristal iónico, o en el estado metálico. - - - - -

Métodos conocidos para producir hidrógeno a partir de agua

A la temperatura ordinaria el hidrógeno se puede des-

plazar del agua por la acción de metales altamente electro-positivos o por electrólisis. Se puede también preparar hidrógeno por la reacción de hidruros en metales altamente electro-positivos tales como LiH y CaH₂, usando agua a las temperaturas ordinarias. - - - - -

5.

A temperaturas más altas, se puede desplazar hidrógeno del agua por medio de unos cuantos de los metales electropositivos y algunos de los no-metales. Si bien algunas de estas reacciones son convenientes para uso de laboratorio, sólo una o dos se han usado comercialmente en gran escala. - - - - -

10.

Los metales que se pueden usar a las temperaturas más altas, es decir, magnesio, manganeso, cinc y hierro, no desplazan el hidrógeno del agua a la temperatura ambiente, pero sí lo hacen si los metales son calentados y el agua se encuentra en forma de vapor. La reacción de estos metales con vapor de agua a altas temperaturas produce hidrógeno gaseoso y óxido en lugar del hidróxido del metal. - - - - -

15.

Por ejemplo, cuando se hace pasar vapor de agua sobre magnesio caliente, el magnesio se quema con alto brillo para producir óxido de magnesio sólido y gas hidrógeno:

20.

(Caliente) (vapor agua)

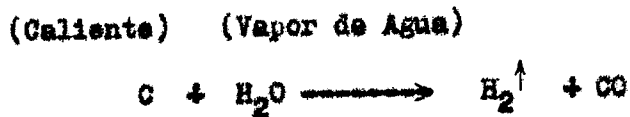


y, $\Delta H = -86.0 \text{ K cal/moles}$ según la ecuación. - - - - -

El cinc, el hierro y el manganeso también reaccionan con el vapor de agua cuando se calientan, si bien con menos facilidad que el magnesio, para dar gas hidrógeno y óxido de cinc, óxido de hierro y óxido de manganeso, respectivamente.

5. Todas las reacciones anteriores son exotérmicas, de manera que una vez que se ponen en marcha generalmente expiden suficiente calor como para mantener las altas temperaturas requeridas para que la reacción se mantenga por sí sola al régimen requerido. - - - - -

10. Algunos no metales, como el carbono, pueden también desplazar hidrógeno del agua a altas temperaturas, para producir un óxido del no metal y gas hidrógeno: - - - - -



15. y, según la ecuación $\Delta H = +31.4$ Kcal/moles
Esta reacción es endotérmica, de manera que es necesario proporcionar calor para mantener la reacción. - - - - -

El Procedimiento de Bosch

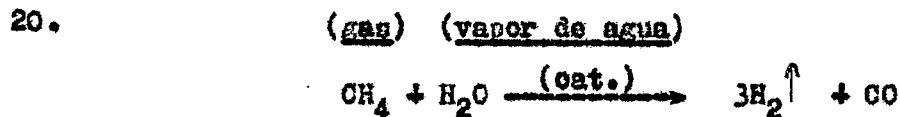
20. Se hace pasar vapor de agua sobre coque incandescente, a aproximadamente 1000°C, para producir una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono llamada gas agua. Esta es una reacción endotérmica y se consume una cantidad continua de coque para mantener la temperatura esencial para la reacción. - - - - -

25. El carbón caliente actúa como agente reductor y remueve el oxígeno del vapor de agua. Como se absorbe calor en la

reacción, la temperatura del coque baja a medida que prosigue la reacción y, en consecuencia, la reacción baja de velocidad y eventualmente cesa. El coque debe ser recalentado entonces para poder continuar la formación de gas agua. - - - - -

5. En la práctica, de hecho, esto se realiza alternando la etapa endotérmica, la producción de gas agua, con la etapa exotérmica de recalentamiento del coque. Durante el recalentamiento del coque éste se consume continuamente, y por supuesto el residuo se debe remover y reemplazar y calentar el coque de nuevo. Evoluciona un calor adecuado al quemar el coque para elevar la temperatura al calor rojo incandescente, que puede reaccionar adicionalmente con el vapor de agua para producir la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. - - - - -
- 10.

15. En una variación del proceso de Bosch se usan hidrocarburos de petróleo: en lugar de coque. Las reacciones de reformación entre los hidrocarburos y el vapor de agua en presencia de catalizadores adecuados a altas temperaturas (1,100°C) produce una mezcla de H₂ y CO. El metano hidrocarburo reacciona con vapor de agua:



y, según la ecuación $\Delta H = +49.3$ Kcal/moles. - - - - -

Esta mezcla de gas H₂ y gas CO puede usarse como combustible. Sin embargo, si el producto deseado es el hidrógeno, es

necesario separar los dos gases haciendo reaccionar adicionalmente el gas monóxido de carbono con más vapor de agua a una temperatura más baja (500°C), en presencia de un catalizador para producir más gas hidrógeno y gas dióxido de carbono. Se puede separar estos dos haciendo pasar la mezcla a través de agua fría bajo alta presión. El gas dióxido de carbono se disuelve y el gas hidrógeno es recogido sobre el agua. - - - - -

5.

Todos y cada uno de los métodos conocidos para producir hidrógeno, o un gas combustible que contenga hidrógeno, comparten una falla o debilidad común. Todos y cada uno de estos métodos requiere un segundo consumible, aparte del agua, para el fin de producir el hidrógeno. El costo bruto en dinero y la disponibilidad de este segundo consumible son siempre prohibitivos para que tenga aceptación comercial. - - - - -

10.

Además, los métodos que podrían ser trabajados en gran escala son todos de naturaleza cíclica y no se pueden trabajar continuamente, lo cual los hace inefectivos como grandes operaciones comerciales. - - - - -

15.

De acuerdo con lo anterior, el objeto principal de la presente invención es proveer un método para producir hidrógeno reactivamente a partir de agua que no tiene las desventajas asociadas con la técnica anterior. - - - - -

20.

Otro objeto de la presente invención es proveer un método para producir hidrógeno a partir de agua en el que el

único consumible es el agua. - - - - -

Otro objeto más de la presente invención es proveer un método para la producción de hidrógeno a partir de agua que es altamente eficiente. - - - - -

5. Otro objeto más de la presente invención es proveer un método para generar hidrógeno a partir de agua de una manera esencialmente continua. - - - - -

Un objeto más de la presente invención es proveer un aparato para generar hidrógeno a partir de agua. - - - - -

10. De acuerdo con los anteriores objetos, la presente invención comprende un método para la preparación de hidrógeno haciendo pasar vapor de agua sobre un reactivo, por ejemplo, hierro caliente, que convierte el hierro en óxido de hierro, durante la preparación del hidrógeno. - - - - -

15. El método de la técnica anterior para la transformación del óxido de hierro nuevamente a su estado original (reconstitución) ha sido siempre y continúa siendo la reducción del óxido de hierro con una u otra forma de carbono. - - - - -

20. Este carbón puede tener la forma de carbón mineral, lignita, coque, hidrocarburos, etc., y la reducción requiere calores y presiones extremadas para permitir que el hierro pueda ser usado de nuevo para la producción de hidrógeno como antes.

Este método se rinde por sí mismo debido a la intro-

ducción del carbono al hierro bajo las condiciones descritas, que de hecho inicia otra reacción que comprende la conversión del hierro puro en una aleación de acero al carbono, que no es completamente satisfactoria para la producción de hidrógeno.

5. Cada operación cíclica de producción-reconstitución comprende más carbono en el acero hasta que finalmente la masa de hierro se transforma en un acero al alto carbono contaminado inaceptable como reactivo para la producción de hidrógeno de vapor de agua-hierro. - - - - -

10. El carbón mineral, la lignita, el coque, los hidrocarburos que proporcionan el carbono introducen otros contaminantes que no son aceptables. - - - - -

15. En consecuencia, otro objeto importante de la presente invención es proveer un método catalítico para la producción de hidrógeno a partir de agua en el cual el catalizador es reconstituido sin contaminación. - - - - -

20. Un objeto más todavía de la presente invención es proveer un método para la reconstitución no contaminante de un catalizador usado en la producción de hidrógeno a partir de agua. - - - - -

Otro objeto más de la presente invención es proveer un aparato para la regeneración del catalizador usado para la producción de hidrógeno a partir de agua. - - - - -

Un objeto más de la presente invención es proveer un

método y un aparato para convertir un óxido metálico en el metal correspondiente sin usar materiales contaminantes.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

5. En consistencia con los objetos anteriores, se provee un método para generar reactivamente hidrógeno por desplazamiento de agua con la regeneración subsecuente del reactivo que comprende proveer un reactivo hecho de un metal capaz de desplazar hidrógeno del agua exotérmicamente para formar un óxido del metal, siendo capaz el óxido metálico de disociarse o desproporcionarse espontáneamente en ausencia de oxígeno libre, calentando el reactivo a una temperatura a la cual desplaza hidrógeno del agua, haciendo pasar continuamente vapor de agua sobre el reactivo con lo cual el óxido metálico y el hidrógeno se forman exotérmicamente, remover continuamente el hidrógeno y, vigilando el reactivo para determinar cuando la cantidad de reactivo convertida a óxido metálico alcanza un porcentaje predeterminado. La generación de hidrógeno se suspende y la temperatura del reactivo es elevada a la temperatura a la cual el óxido metálico se disocia o desproporciona para formar de esa manera el metal y oxígeno, el oxígeno se remueve constantemente y el reactivo es vigilado para determinar cuando el óxido metálico se ha convertido nuevamente por completo al metal. La remoción del oxígeno se puede realizar por medio de una corriente de vapor de agua o de parte del hidrógeno. La generación de hidrógeno y la recons
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- titución del reactivo son etapas que se repiten alternadamente. El reactivo metálico será de preferencia hierro, manganeso o aleaciones de hierro y manganeso. El reactivo tendrá de preferencia la forma de trozos, astillas o cuantas, o de hilo o listón continuos, si bien puede tener la forma de un polvo o de una malla tejida de alambre fino. Cuando se usa un hilo o listón, se usa de preferencia el calentamiento óhmico para elevar la temperatura del reactivo inicialmente. Cuando se usa una forma desmenuzada, se puede usar cualquier medio de calentamiento deseado para inicialmente elevar la temperatura al nivel deseado. Esto puede incluir un elemento calentador eléctrico empotrado en la masa del reactivo. La vigilancia del reactivo se puede realizar midiendo la resistencia eléctrica y comparando la lectura con la resistencia conocida del metal puro, del óxido metálico y de combinaciones de metal y óxido metálico, lo cual se hace por medio de elementos conocidos mecánicos y/o electrónicos de medición y cálculo. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- En la modalidad preferida de la presente invención, la generación de hidrógeno y la reconstitución de los reactivos se realiza esencialmente continuamente proveyendo una pluralidad de cámaras de reacción, teniendo cada cámara un reactante y realizando las etapas de generación de hidrógeno en la mitad de las cámaras de reacción mientras la regeneración del reactante se realiza en la otra mitad de las cámaras de reacción. De esta manera, cuando se realizan la generación de hidrógeno y la reconstitución alternadamente, la mitad de las cámaras de
- 20.
- 25.

reacción se usará para generar hidrógeno y la otra mitad para regenerar el reactante. Proveyendo elementos de múltiple adecuados y elementos de control adecuados, la operación total del método y el aparato constituirán una generación de hidrógeno esencialmente continua. - - - - -

5.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Esta invención será mejor comprendida y se harán evidentes otros objetos aparte de los antes expresados cuando se dé consideración a la siguiente descripción detallada de la misma. Esa descripción hace referencia a los dibujos anexos, en los cuales: - - - - -

10.

La Figura 1 es un diagrama de entalpía para la reacción de hierro con vapor de agua para formar hidrógeno y óxido férrico. - - - - -

15.

La Figura 2 es una vista en perspectiva desmembrada de un aparato realizado de acuerdo con la invención, parcialmente en corte para mayor claridad de ilustración; - - - - -

La Figura 3 es una representación esquemática de la corriente de hidrógeno a través del aparato de la Figura 2; -

20.

La Figura 4 es una representación esquemática del sistema de vapor de agua-agua del aparato de la Figura 2; - -

La Figura 5 es una vista en corte seccional horizontal del aparato de la segunda modalidad de la invención, par-

cialmente desmembrada para mayor claridad de la ilustración;

La Figura 6 es una vista en perspectiva desmembrada del sistema eléctrico del aparato de la Figura 5; - - - - -

5. La Figura 7 es una vista en perspectiva desmembrada del aparato en otra modalidad de la invención, parcialmente en corte para mayor claridad de la ilustración; - - - - -

La Figura 8 es una vista en perspectiva del aparato de la Figura 7, parcialmente en línea fantasma; - - - - -

10. La Figura 9 es una representación esquemática de la corriente de proceso a través del aparato de la figura 7 cuando se le hace trabajar en un primer modo de producción; - - -

La Figura 10 es una representación esquemática de la corriente de proceso a través del aparato de la Figura 7 cuando se le hace trabajar en un segundo modo de producción; - -

15. La Figura 11 es una representación esquemática de la corriente de proceso a través del aparato de la Figura 7 cuando se le hace trabajar en otro modo de entrega; - - - - -

20. La Figura 12 es una vista en planta de la válvula divisora usada en el aparato de la Figura 7 con las partes ocultas ilustradas con línea de puntos para mayor claridad de la ilustración; - - - - -

La Figura 13 es una vista en elevación frontal de la

válvula de la Figura 12 con las partes ocultas ilustradas con línea de puntos para mayor claridad de ilustración; - - - - -

La Figura 14 es una vista en elevación frontal del rotor de la válvula de la Figura 12; - - - - -

5. La Figura 15 es una vista en planta del rotor de la Figura 14; - - - - -

La Figura 16 es una vista en elevación lateral de la válvula de control usada en el aparato de la Figura 7, parcialmente en corte seccional para mayor claridad de la ilustración; - - - - -

10.

La Figura 17 es una vista en elevación frontal de la válvula de la Figura 16 con las partes ocultas ilustradas con línea de puntos para mayor claridad de la ilustración; - - - - -

La Figura 18 es una vista en corte seccional horizontal de la válvula de control tomada sobre la línea 18-18 de la Figura 17; y - - - - -

15.

La Figura 19 es una vista en corte seccional horizontal de la válvula de control tomada sobre la línea 19-19 de la Figura 16. - - - - -

20. Antes de proseguir con la descripción detallada del método y el aparato de la presente invención, es obligado hacer una exposición detallada de los principios por los cuales funcionan el método y el aparato de la invención. Se ha dicho

ya que el reactivo usado en la presente invención es un metal capaz de desplazar hidrógeno del agua exotérmicamente para formar un óxido del metal, óxido que es capaz de disociarse o desproporcionarse espontáneamente en ausencia de oxígeno libre. Debe advertirse que si bien ésta es una definición amplia del reactante, cualquiera con una habilidad ordinaria en la especialidad podrá comprender sin dificultad que esto no significa que estas reacciones deban tener lugar a la temperatura ambiente, sino simplemente que pueden tener lugar a cierta temperatura que pueda alcanzarse prácticamente. Así pues, para iniciar el proceso de generación de hidrógeno, el reactante se calienta a aquella temperatura a la cual desplaza hidrógeno del agua exotérmicamente y se hace pasar vapor de agua sobre el reactante. Como la reacción es exotérmica, la reacción se sostiene por sí misma. De conformidad a la presente invención, el calentamiento inicial se puede hacer óhmicamente. Por supuesto, hay un aspecto práctico que establece que metales son útiles en la presente invención, dado que la temperatura a la cual el metal desplaza hidrógeno del agua exotérmicamente y la temperatura a la cual el óxido metálico se disocia o desproporciona espontáneamente deben estar por lo general por debajo del punto de fusión del metal de manera que se puedan resolver fácilmente los problemas prácticos asociados con la contención del reactante y la reacción. Esto no quiere decir que no se encuentre considerado, por supuesto, que se pueda usar un reactante fundido en el futuro de acuerdo con la invención. - - -

Con estos requerimientos en mente, se ha encontrado sorprendentemente que hay dos metales que poseen las importantes características físicas requeridas del reactante para la práctica de la presente invención y, por esta razón, se prefieren como reactantes estos dos metales. Estos dos metales son el manganeso y el hierro y, por supuesto, combinaciones de manganeso y hierro. - - - - -

EL MANGANESO

El manganeso se presenta en muchos minerales óxidos, de entre los cuales el más importante es la pirolusita, MnO_2 , un mineral negro. Minerales de menos importancia son la braunita, Mn_2O_3 ; la manganita, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$; y la hausmanita, $MnO \cdot Mn_2O_3$. El manganeso se encuentra también presente como una impureza regularmente abundante en muchas arcillas y esquistos, y en la mayor parte de los minerales de hierro. El manganeso metálico como tal no se usa en grado extensivo alguno apreciable en la industria. - - - - -

Sin embargo, una aleación de hierro y manganeso llamada ferromanganeso, que contiene de 75 a 80 por ciento de manganeso, se usa extensivamente en la fabricación de aceros especiales. La adición de pequeñas cantidades de ferromanganeso mejora la calidad del acero al eliminar los vestigios de oxígeno y azufre al formar MnO_2 y MnS que se separan del acero en la escoria. La adición de grandes cantidades de ferromanganeso forma un acero de gran tenacidad. - - - - -

EL HIERRO

El hierro es el cuarto elemento en cuanto a abundancia en la corteza terrestre y el segundo metal en abundancia, después del aluminio. En la naturaleza el hierro sólo se presenta en combinación química, principalmente como óxido o carbonato y menos comúnmente como sulfuro. Los minerales principales son la hematita, Fe_2O_3 ; la magnetita, $FeO \cdot Fe_2O_3$; y el óxido de hierro hidratado llamado limonita $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. El carbonato principal es la siderita, $FeCO_3$. El mineral de sulfuro más importante es la pirita de hierro, FeS_2 . El hierro metálico puro raras veces se usa en la industria, pero el acero -que es una aleación de hierro con otros metales, que contiene cantidades muy pequeñas de carbono -se usa en cantidades enormes. - - - - -

15. Estos dos metales, el manganeso y el hierro, se encuentran entre los ocho elementos que constituyen la primera serie de transición de los elementos. - - - - -

La Primera Serie de Transición, los Metales de Transición,

Propiedades Físicas:

20. En alrededores de ambiente ordinarios, todos los elementos de transición son metales sólidos, usualmente de color blanco o gris claro que se pueden pulir hasta adquirir un acabado brillante. Muchos elementos de transición se encuentran en más de una forma cristalina; el hierro, por ejemplo, puede existir en forma cúbica cerrada, o en forma cúbica cen-

25.

trada en el cuerpo, dependiendo de las condiciones térmicas a las cuales se someta durante la cristalización y a la presencia de impurezas. Los metales de transición son duros, maleables y dúctiles y tienen excelentes propiedades mecánicas.

5. Los elementos de transición tienen densidades relativamente altas y puntos de fusión y de ebullición muy altos, con altos calores de atomización. - - - - -

10. Estas propiedades ponen en evidencia que los átomos de estos elementos son mantenidos unidos por enlaces metálicos muy fuertes que persisten aun en estado fundido. La fuerza del enlace entre los átomos de los metales depende de la interacción entre los electrones de su capa más exterior. Si hay electrones de valencia disponibles para formar enlaces, y entre mayor sea el número de electrones de valencia, más fuertes serán los enlaces resultantes. Los átomos de los metales de transición tienen tres o más electrones disponibles para la interacción y cuando menos uno de estos electrones es un electrón d, y en consecuencia el enlace interatómico es muy fuerte.

15. Como la configuración de los electrones de los elementos sucesivos de la primera serie de transición difiere solamente por un electrón en la tercera órbita, hay solo pequeñas diferencias en las energías de ionización de elemento adyacentes, diferencias que casi no son tan grandes como las que hay entre los elementos sucesivos en una serie no de transición. - - - -

20. Propiedades Químicas - Estados de Oxidación

25. Todos los elementos de transición a excepción del

escandio y los elementos más pesados del Grupo III A (el itrio y el lantano) manifiestan cierta variedad de estados de oxidación. - - - - -

5. El escandio presenta un solo estado de oxidación, +3, pero cada uno de los otros elementos de la primera serie de transición tiene dos o más estados de oxidación, que varían del valor positivo correspondiente al número del grupo periódico del elemento hasta los valores positivos más bajos, y por último a cero, o inclusive a valores negativos -1 y -2. - - - - -

10. En sus estados de oxidación más altos, +5, +6 y +7, los elementos de transición forman aniones complejos con iones de óxido, O=, como ligandos. - - - - -

15. En los oxaniones complejos, el enlace de metal a oxígeno tiene un carácter altamente covalente, de manera que los metales de transición en los estados de oxidación más altos se parecen a los elementos no metálicos de los grupos B correspondientes. - - - - -

20. En los estados de oxidación +2 y +3, los elementos de transición forman compuestos esencialmente iónicos con los elementos más electronegativos; los óxidos de MO, por ejemplo, son esencialmente sólidos iónicos. - - - - -

Carácter Electropositivo y Reactividad

Como se ha dicho antes, cada elemento presenta usual-

mente varios estados de oxidación posibles, y cada elemento en un estado de oxidación determinado se caracteriza por un grupo de propiedades físicas diferentes -cierto valor de la relación carga/radio, cierto número de coordinación preferido y esterequímica, cierto potencial de reducción de oxidación y así sucesivamente. - - - - -

5.

Sin embargo, todas las características variadas entre los elementos de transición en sus varios estados posibles, se pueden relacionar lógicamente con los factores principales que determinan en general la conducta de todas las sustancias -las propiedades termodinámicas y cinéticas. - - - - -

10.

Debe señalarse que sus iones cargados positivamente tienen una gran tendencia a formar compuestos de coordinación con virtualmente todos los donantes de pares de electrones, de manera que su química siempre comprende reacciones de especies complejas. Todos los elementos de la primera serie de transición son electropositivos, como se demuestra por su potencial de oxidación de norma positivo (en las Tablas de Normas) y forman óxidos muy estables. - - - - -

15.

Sin embargo, a las temperaturas ordinarias y en particular en forma compacta, estos metales son cinéticamente no reactivos debido a una alta energía de activación relacionada en parte con sus altos calores de atomización. - - - - -

20.

El grado hasta el cual el metal se divide, la naturaleza de la superficie de partícula y el tratamiento térmico al cual el metal se haya sometido durante su preparación son los

25.

factores usuales que determinan y controlan la reactividad cinética de estos metales. - - - - -

Oxidos de los Elementos de Transición, Fórmulas y Estructura Cristalina

5. Los elementos de la primera serie de transición forman una variedad de óxidos, evidenciada por MO , M_2O_3 , M_3O_4 ó $MO.M_2O_3$, MO_2 , M_2O_5 y MO_3 . - - - - -

10. Son conocidos los óxidos del estado +2 de oxidación para todos y cada uno de los elementos de la serie a excepción de los de Sc y Cr; los óxidos divalentes, MO , tienen una red cristalina del tipo NaCl, con cada uno de los iones M^{++} rodeados octahédricamente por 6 iones O^- y cada ion O^- rodeado octahédricamente por 6 iones M^{++} . - - - - -

15. Los óxidos del estado de oxidación +3, M_2O_3 , son conocidos en todos los elementos de la serie a excepción de los de Co y Ni; estos óxidos tienen redes iónicas en donde cada ión M^{+3} está también rodeado octahédricamente por seis iones O^- , mientras que cada ión O^- está rodeado tetrahédricamente por cuatro iones M^{+3} . - - - - -

20. Los óxidos del estado de oxidación +4, MO_2 son conocidos para Ti, V y Mn; tienen estructura de rutilo con una coordinación cristalina de catión a anión 6:3. - - - - -

Los óxidos de las fórmulas M_3O_4 ó $MO.M_2O_3$ contienen

un tercio de átomos metálicos en el estado de oxidación +2 y dos tercios en estado de oxidación +3. La estructura de estos óxidos consiste de redes iónicas en las cuales los iones M^{++} , los iones M^{+3} y O^- alternan en cierta variedad de patrones regulares. - - - - -

5.

Propiedades termodinámicas de los elementos y los óxidos

Los cálculos termodinámicos dentro de una amplia escala de temperaturas se realizan por lo general con la ayuda de ecuaciones algebraicas que representan las propiedades características de las sustancias bajo consideración. Se efectúan entonces con la mayor facilidad las integraciones y diferenciaciones necesarias u otras manipulaciones matemáticas. El punto de partida más conveniente para hacer esos cálculos para una sustancia determinada es la capacidad térmica a una presión constante. Por esta cantidad y el conocimiento de las propiedades de cualesquiera transiciones de fase, se pueden calcular las otras propiedades termodinámicas por medio de ecuaciones bien conocidas que se encuentran en los textos normales sobre termodinámica. - - - - -

10.

15.

20.

Las ecuaciones de capacidad térmica empíricas tienen generalmente la forma de una serie de potencias con variables independientes. - - - - -

$$C_p = a' + (b' \times 10^{-3}) T + (c' \times 10^{-6}) T^2$$

$$\text{o bien: } C_p = a'' + (b'' \times 10^{-3}) T + \frac{d \times 10^5}{T^2}$$

puesto que se usan ambas formas, por lo cual

$$(1) C_p = a + (bx10^{-3}) T + (c \times 10^{-6}) T^2 + \frac{d \times 10^5}{T^2}$$

Las constantes a, b, c y d deben determinarse experimentalmente o por cualquier camino teórico o semi-empírico

5. válido. El contenido de calor, o entalpía H, se determina de la capacidad de calor por una simple integración sobre la escala de temperaturas para las cuales es aplicable (1). - - -

En consecuencia, si se toma como temperatura de referencia 298.0°K,

$$10. \quad (2) \quad H_t - H_{298} = \int_{298}^T C_p dt$$

$$= a (T-298) + 1/2 (bx10^{-3}) (T^2-298^2) + 1/3 (cx10^{-6}) (T^3-298^3) - (dx10^5) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$= aT + 1/2 (bx10^{-3}) T^2 + 1/3 (cx10^{-6}) T^3 - \frac{d \times 10^5}{T} - A$$

15. en donde todas las constantes del lado de la derecha de la ecuación se han incorporado en el término -A. - - - - -

En general, la entalpía se da por una suma de términos tales como (2) para cada fase de la sustancia del caso en la escala de temperatura considerada, más los términos que representan los calores de transición: - - - - -

$$20. \quad H_T - H_{298} = \sum \int_{T_1}^{T_2} C_p dt + \sum H_{tr}$$

De la misma manera, la entropía S se obtiene a partir de (1) realizando la integración. - - - - -

$$(3) \quad S_T - S_{298} = \int_{298}^T \left(\frac{C_P}{T} \right) dT$$

$$= a \ln \left(\frac{T}{298} \right) + (bx10^{-3}) (T-298) + 1/2(cx10^{-6}) (T^2-298^2) -$$

$$5. \quad 1/2(dx10^5) \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$= a \ln T + (bx10^{-3})T + 1/2 (cx10^{-6})T^2 - \frac{1/2(dx10^5)}{T} - B'$$

o bien

$$(4) \quad S = a 2.303a \log T + (bx10^{-3}) T + 1/2(cx10^{-6})$$

$$T - \frac{1/2(dx10^5)}{T^2} - B$$

10. en donde

$$(5) \quad B = B' - S_{298}$$

por la definición de energía libre G:

$$G = H - TS$$

la cantidad

$$15. \quad G_T - H_{298} = (H_T - H_{298}) - T S_T$$

se obtiene de (2) y (4):

$$(6) \quad G_T - H_{298} = -2.303_a T \log T - 1/2(bx10^{-3})T^2 - 1/6(cx10^{-6})T^3 -$$

$$1/2 \frac{(dx10^5)}{T} + (B+a)T + A$$

y también la función de energía libre

$$(7) \frac{G-H_{298}}{T} = -2.303_a \text{ Log } T - 1/2(b \times 10^{-3})T - 1/6(c \times 10^{-6})T^2 - 1/2 \frac{(d \times 10^5)}{T} + (B + a) - \frac{A}{T}$$

TABLA 1

Calores de Formación en (K cal/moles) de los óxidos de Manganeseo y de Hierro:

	Mn	Fe
MO	-92	-64
M ₂ O ₃	-229	-197
M ₃ O ₄	-331	-268
MO ₂	-124	---

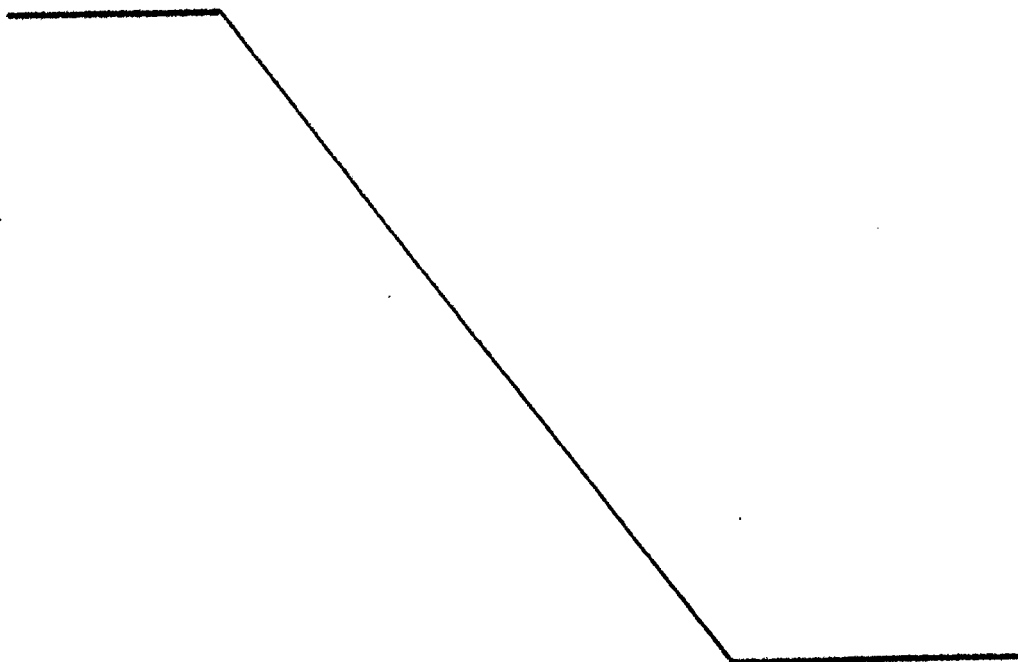


TABLA 2

CALOR DE FORMACION (coeficientes: ecuaciones de energia libre)

A. Los valores ΔH_0 son gramo-calorias por mol

B. Los valores a, b y I anotados aqui se pueden usar para calcular los valores ΔG y ΔS usando las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G_t = \Delta H_0 + 2.303_a T \log T + b \times 10^{-3} T^2 + c \times 10^5 T^{-2} + I T$$

$$\Delta S_t = -a - 2.303_a \log T - 2b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2} - I$$

Referencia: Boletín 542 de la Oficina de Minas de los EE.UU.

Escala de validez de Reacción y Temperatura	ΔH_0	2.303 _a	b	c	I
$H_2(g) + 1/2 O_2(g) =$	-70,600	-18.26	-0.64	-0.08	8.74
$H_2O(l) (298.16^\circ \text{K} \text{-----} 373.16^\circ \text{K})$					
$H_2(g) + 1/2 O_2(g) =$	-56,930	+6.75			+93.59
$H_2O(g) (298.16^\circ \text{K} \text{-----} 2,000^\circ \text{K})$					
HIERRO					
$0.947 Fe (\alpha) + 1/2 O_2(g) =$					
$FeO.947^0(c) (298.16^\circ \text{K} \text{-----} 1,033^\circ \text{K})$	-65,320	-11.26	+2.61	+0.44	+48.60
$0.947 Fe (\beta) + 1/2 O_2(g) =$					
$FeO.947^0(c) (1,033^\circ \text{K} \text{-----} 1,179^\circ \text{K})$	-62,380	+4.08	-0.75	+0.235	+3.00
$0.947 Fe (Y) + 1/2 O_2(g) =$					
$FeO.947^0(c) (1,179^\circ \text{K} \text{-----} 1,650^\circ \text{K})$	-66,750	-8.04	+0.67	-0.10	+42.28

$0.947 \text{ Fe}(\gamma) + 1/20_2(\text{g}) =$
 $\text{FeO.947}^0(\text{L}) (1,650^{\circ}\text{K}-1674^{\circ}\text{K})$
 $0.947 \text{ Fe}(\delta) + 1/20_2(\text{g}) =$
 $\text{FeO.947}^0(\text{L}) (1,674^{\circ}\text{K}-1,803^{\circ}\text{K})$
 $0.947 \text{ Fe}(\text{L}) + 1/20_2(\text{g}) =$
 $\text{FeO.947}^0(\text{L}) (1,803^{\circ}\text{K}-2,000^{\circ}\text{K})$

-64,200	-18.72	+1.67	-0.10	+73.45
-59,650	-6.84	+0.25	-0.10	+34.81
-63,660	-7.48	+0.25	-0.10	+39.12

MAGNETITA (Hierro)

$3\text{Fe}(\alpha) + 20_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\beta) (900^{\circ}\text{K}-1,033^{\circ}\text{K})$
 $3\text{Fe}(\beta) + 20_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\beta) (1,033^{\circ}\text{K}-1,179^{\circ}\text{K})$
 $3\text{Fe}(\gamma) + 20_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\beta) (1,179^{\circ}\text{K}-1,674^{\circ}\text{K})$
 $3\text{Fe}(\delta) + 20_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\beta) (1,674^{\circ}\text{K}-1,803^{\circ}\text{K})$

-272,300	-54.27	+11.65	+0.245	+233.52
-262,990	-5.71	+1.00	-0.40	+89.19
-276,990	-44.05	+5.50	-0.40	+213.52
-262,560	-6.40	+1.00	-0.40	+91.05

HIERRO

$3\text{Fe}(\text{L}) + 20_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\beta) (1,803^{\circ}\text{K}-1,874^{\circ}\text{K})$

-275,280	-8.74	+1.00	-0.4	+104.84
----------	-------	-------	------	---------

$3\text{Fe(L)}+2\text{O}_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{L}) (1,874^{\circ}\text{--}2000^{\circ}\text{K})$

-257,240 -26.89 +1.00 -0.4 +155.46

HEMATITA

$2\text{Fe}(\alpha) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\beta) (298.16^{\circ}\text{--}950^{\circ}\text{K})$

-200,000 -13.84 -1.45 -1.905 +108.26

$2\text{Fe}(\alpha) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\beta) (950^{\circ}\text{--}1,033^{\circ}\text{K})$

-202,960 -42.64 +7.85 -0.13 +188.48

$2\text{Fe}(\beta)+3/2\text{O}_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\beta) (1,033^{\circ}\text{--}1,050^{\circ}\text{K})$

-196,740 -10.27 +0.75 -0.30 +92.26

$2\text{Fe}(\beta)+3/2\text{O}_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\gamma) (1,050^{\circ}\text{--}1,179^{\circ}\text{K})$

-193,200 -0.39 -0.13 -0.30 +59.96

$2\text{Fe}(\gamma)+3/2\text{O}_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\gamma) (1,179^{\circ}\text{--}1,674^{\circ}\text{K})$

-202,540 -25.95 +2.87 -0.30 +142.85

$2\text{Fe}(\delta)+3/2\text{O}_2(\text{g}) =$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\gamma) (1,674^{\circ}\text{--}1,800^{\circ}\text{K})$

-192,920 -0.85 -0.13 -0.30 +61.21

MANGANESO

$\text{Mn}(\alpha)+1/2\text{O}_2(\text{g}) =$
 $\text{Mn}^{\text{O}}(\text{c}) (298.16\text{--}1000^{\circ}\text{K})$

-92,600 -4.21 +0.97 +0.155 +29.66

$\text{Mn}(\beta) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) =$	-91,900	+1.84	-0.39	+0.34	+12.15
$\text{Mn}^{\text{O}}(\text{c}) (1000^{\circ}\text{--}1,374^{\circ}\text{K})$					
$\text{Mn}(\gamma) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) =$	-89,810	+7.30	-0.72	+0.34	-6.05
$\text{Mn}^{\text{O}}(\text{c}) (1,374^{\circ}\text{--}1,410^{\circ}\text{K})$					
$\text{Mn}(\delta) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) =$	-89,390	+8.68	-0.72	+0.34	-10.70
$\text{Mn}^{\text{O}}(\text{c}) (1,410^{\circ}\text{--}1,517^{\circ}\text{K})$					
$\text{Mn}(\text{L}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Mn}^{\text{O}}(\text{c}) (1,517$ $\text{--}2,000^{\circ}\text{K})$	-93,350	+7.99	-0.72	+0.34	-5.90
$3\text{Mn}(\alpha) + 2\text{O}_2(\text{g}) =$	-332,400	-7.41	+0.66	+0.145	+106.62
$\text{Mn}_3\text{O}_4(\alpha) (298.16^{\circ}\text{--}1,000^{\circ}\text{K})$					
$3\text{Mn}(\beta) + 2\text{O}_2(\text{g}) =$	-330,310	+10.75	-3.42	+0.70	+54.07
$\text{Mn}_3\text{O}_4(\alpha) (1,000^{\circ}\text{--}1,374^{\circ}\text{K})$					
$3\text{Mn}(\gamma) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Mn}_3\text{O}_4$ $(\alpha) (1,374\text{--}1410^{\circ}\text{K})$	-324,000	+27.12	-4.41	+0.70	-0.50
$3\text{Mn}(\delta) + 2\text{O}_2(\text{g}) =$	-322,800	+31.27	-4.41	+0.70	-14.46
$\text{Mn}_3\text{O}_4(\alpha) (1,410^{\circ}\text{--}1445^{\circ}\text{K})$					
$3\text{Mn}(\delta) + 2\text{O}_2(\text{g}) =$	-328,870	-4.56	+1.00	+0.40	+95.20
$\text{Mn}_3\text{O}_4(\beta) (1,445^{\circ}\text{--}1,517^{\circ}\text{K})$					

$3\text{Mn}(L) + 2\text{O}_2(\text{g}) =$								
$\text{Mn}_3\text{O}_4(\beta) (1,517^{\circ}\text{R}-1,800^{\circ}\text{K})$	-340,730	-6.63	+1.00	-0.40	+109.60			
$2\text{Mn}(\alpha) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) =$								
$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{c}) (298.16^{\circ}\text{R}-1,000^{\circ}\text{K})$	-230,610	-5.96	-0.06	+0.945	+80.74			
$2\text{Mn}(\beta) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) =$								
$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{c}) (1,000^{\circ}\text{R}-1,374^{\circ}\text{K})$	-229,210	+6.15	-2.78	+0.315	+45.70			
$2\text{Mn}(\gamma) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) =$								
$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{c}) (1,374^{\circ}\text{R}-1,410^{\circ}\text{K})$	-225,030	+17.06	-3.44	+1.315	+9.33			
$2\text{Mn}(\delta) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) =$								
$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{c}) (1,410^{\circ}\text{R}-1,517^{\circ}\text{K})$	-224,200	+19.82	-3.44	+1.315	+0.05			
$2\text{Mn}(L) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) =$								
$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{c}) (1,517^{\circ}\text{R}-1,700^{\circ}\text{K})$	-232,110	+18.44	-3.44	+1.315	+9.65			
$\text{Mn}(\alpha) + \text{O}_2(\text{g}) =$								
$\text{MnO}_2 (298.16^{\circ}\text{R}-1,000^{\circ}\text{K})$	-126,400	-8.61	+0.97	+1.555	+70.14			

TABLA 3

PROPIEDADES TERMODINAMICAS - ELEMENTOS Y OXIDOS SELECTOS.

Referencia: Comisión de la Energía Atómica de los Estados Unidos. Informe: ANL-5750

A. En la primera columna se anotan los elementos u óxidos, la segunda columna da la fase a la cual son aplicables los datos. Las columnas tercera, cuarta y quinta especifican las cualidades termodinámicas para la transición a la siguiente fase sucesiva. En la columna sexta, se da el valor de la entropía a 298.16°K, la temperatura de referencia. Las columnas restantes, a excepción de la última, dan los valores de las constantes A, B, a, b, c, d, requeridas en la ecuación termodinámica.

B. Todos los valores en el curso de la tabla que representan estimaciones se han encerrado entre paréntesis.

C. Las capacidades térmicas a temperaturas más allá de la escala de la determinación experimental se estimaron por extrapolación.

Elemento u Oxido.	Fase	Temperatura de transición. (°K)	Calor de transición. Kilo-calorías/moles.	Entropía de transición. (u.e.)	Entropía a 298°K (u.e.)	a	b	c	d	A Kcal/moles	B Kcal/moles	
H ₂ O (g)	gas			45.11	11.2	7.17				(3.658)	(53.5)	
H ₂ O (l)	líquido	373.16	9.770	26.18	8.2	(0.4)				-(0.2)	-(49.67)	(-20.2)

Fe(s)	sólido α	1,033	0.41	0.397	6.491	3.37	7.10	0.43	1.176	14.59
Fe(s)	sólido β	1,180	0.217	0.184		10.40			4.281	55.66
Fe(s)	sólido γ	1,673	0.15	0.084		4.85	3.00		0.396	19.76
Fe(s)	sólido δ	1,808	3.86	2.14		10.30			4.382	55.11
Fe O (s)	sólido	1,641	7.5	4.6	12.9	9.27	4.80		(2.977)	(43.8)
Fe ₃ O ₄ (s)	sólido	900			35.0	12.38	1.62		(3.826)	(58.3)
Fe ₂ O ₃ (s)	sólido α	950	0.16	0.17	21.5					
Fe ₂ O ₃ (s)	sólido β	1,050				21.88	48.20		8.666	(104.0)
Mn(s)	sólido α	1,000	0.535	0.535	7.59	5.70	3.38		1.974	26.11
Mn(s)	sólido β	1,374	0.545	0.397		8.33	0.66		2.672	41.02
Mn(s)	sólido γ	1,410	0.430	0.305		10.70			4.76	56.84
Mn(s)	sólido δ	1,517	3.5	2.31		11.30			5.176	60.88
MnO(s)	sólido	2,058	13.0	6.32	14.27	11.11	1.94		-0.88	3.689
Mn ₃ O ₄ (s)	sólido α	1,445	4.97	3.44	35.5	34.64	10.82		-2.20	11.312
Mn ₃ O ₄ (s)	sólido β	1,863	(33)	(18)		50.20			17.376	260.40
Mn ₂ O ₃ (s)	sólido	se des- compone 1,620			26.4	24.73	8.38		-3.23	8.829
MnO ₂ (s)	sólido	se des- compone 1,120			12,7	16.60	2.44		-3.88	6.359
										84.80

TABLA 4

VALORES DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS QUIMICAS

Referencia: Oficina Nacional de Normas.
500 - Valores Selectos, Propiedades Químicas y
Termodinámicas.

Nota: todos los valores en Kilocalorías por gramo moles.

Substancia	Estado	$\Delta H^{\circ}\text{form}$	$\Delta G^{\circ}\text{form}$	S ^o
Fe	g	96.68	85.76	43.11
Fe O	s	- 63.7	- 58.4	12.9
Fe ₂ O ₃	s	- 196.5	- 177.1	21.5
Fe ₃ O ₄	s	- 267.0	- 242.4	35.0
Mn	g	68.34	58.23	41.49
Mn ⁰	s	- 92.0	- 86.8	14.4
Mn O ₂	s	- 124.5	- 111.4	12.7
Mn ₂ O ₃	s	- 232.1		
Mn ₃ O ₄	s	- 331.4	- 306.0	35.5
H ₂ O	g	- 57.80	- 54.64	45.11
H ₂ O	l	- 68.32	- 56.69	16.72

1915.68 - 1340.4 = 575.28 gramos de oxígeno.

La ecuación pone en evidencia que se producen 72.72 gramos de hidrógeno. - - - - -

5. Como el hidrógeno pesa 0.0008496 gramos por cc., se produce aproximadamente 0.0845 m³ de hidrógeno. El hierro original, Fe, que pesó 1,340.4 g., pesa ahora 1915.68 g., siendo el peso adicional el del oxígeno almacenado en el (ahora) óxido de hierro, Fe₂O₃. - - - - -

10. Esto asciende a 575.28 g. de oxígeno que deben ahora eliminarse del óxido férrico, Fe₂O₃, para que se pueda continuar generando gas hidrógeno. Cuando este oxígeno se elimina, el Fe₂O₃ se convierte en Fe, que por supuesto, es exactamente lo que se quería. - - - - -

La Reacción en Detalle

15. Considerando los componentes de la reacción individualmente, la estructura del hierro puede existir ya sea en la forma de celda cúbica cerrada o en la forma cúbica centrada en el cuerpo, dependiendo de las condiciones térmicas a las cuales se haya expuesto durante su cristalización y a la presencia de impurezas. - - - - -

20. Este metal de la primera serie de transición tiene una densidad relativamente alta, y alto punto de fusión y de ebullición, y muy alto calor de atomización. Estas propiedades

ponen en evidencia que los átomos de hierro se mantienen unidos por enlaces metálicos muy fuertes, que persisten en el estado fundido. Como se ha dicho antes, los átomos de hierro en estado fundido, tienen tres o más electrones disponibles para la interacción y la presencia de los electrones hace el enlace interatómico muy fuerte. - - - - -

5.

La molécula de oxígeno gaseoso, O_2 , es una molécula diatómica en la cual los dos átomos de oxígeno comparten un par de electrones en una órbita de enlace sigma y otro par de electrones en una órbita de enlace pi; cada átomo de oxígeno tiene también dos pares solitarios de electrones. - - - - -

10.

Por último, el óxido de hierro, Fe_2O_3 , es termodinámicamente estable con respecto a la descomposición al metal y el gas oxígeno a las temperaturas ordinarias. - - - - -

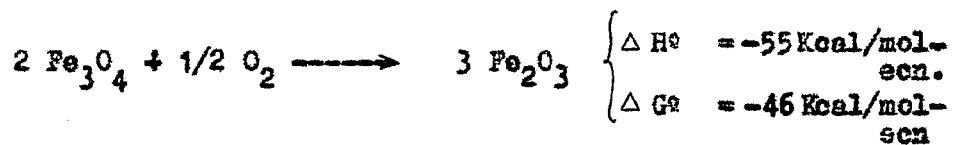
15.

Los óxidos de este metal en estados de oxidación diferentes tienen una estabilidad relativa diferente y en consecuencia tienen capacidad para disociarse o desproporcionarse parcialmente; esas acciones no tendrán lugar hasta un grado perceptible, sin embargo, a las temperaturas ordinarias. Por

20.

ejemplo, de los dos óxidos, el Fe_2O_3 , y el Fe_3O_4 , el primero es más estable a la temperatura ambiente. - - - - -

La reacción termodinámicamente prohibida

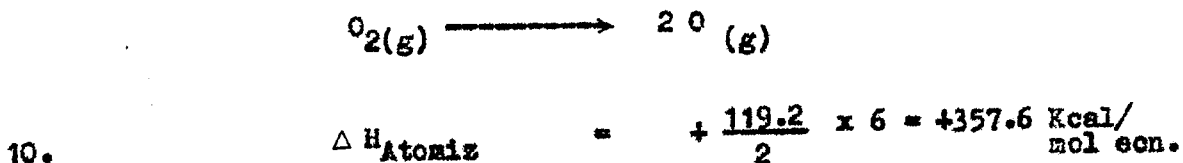


no prosigue de hecho a las temperaturas del ambiente debido a que la energía de activación es demasiado alta. - - - - -

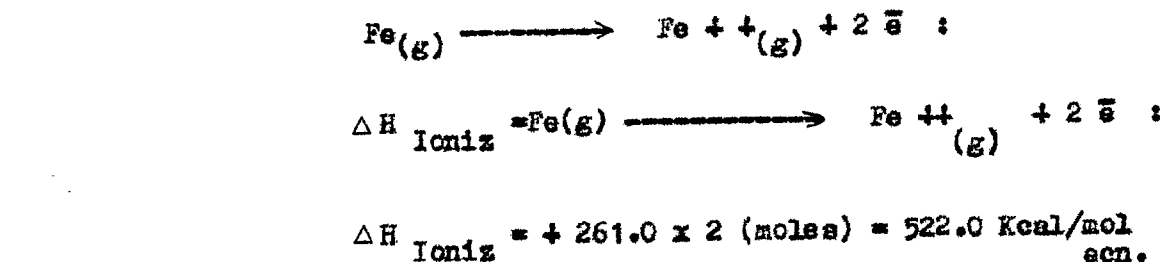
Etapa Uno-Atomización del Metal Hierro (ruptura del enlace)

5. $\Delta H_{\text{Atomiz}} = 99.7 \text{ K/cal mole a } 25^{\circ}\text{C y } 1 \text{ atm.}$
 $\therefore 99.7 \times 2 \text{ (moles)} = 199.4 \text{ Kcal/mol ecn.}$

Etapa Dos-Disociación de las Moléculas de Oxígeno (Ruptura del enlace)

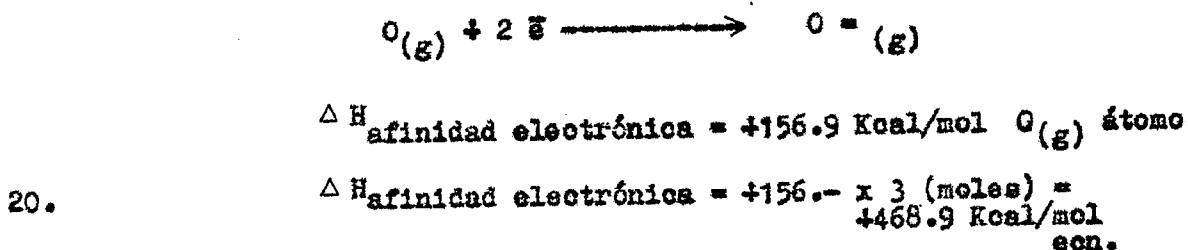


Etapa Tres-Ionización de Cada Atomo de Hierro



esto representa la suma de las energías de ionización primera y segunda del hierro. - - - - -

Etapa Cuatro-Reacción de Cada Atomo de Oxígeno



Etapas Cinco- Reacción de Fe⁺⁺ (g) con O⁼ (g) para formar un Sólido Iónico (formación de enlace)



$$\Delta H_{\text{formación de enlace}} = -1941.9 \text{ Kcal/mole eqn}$$

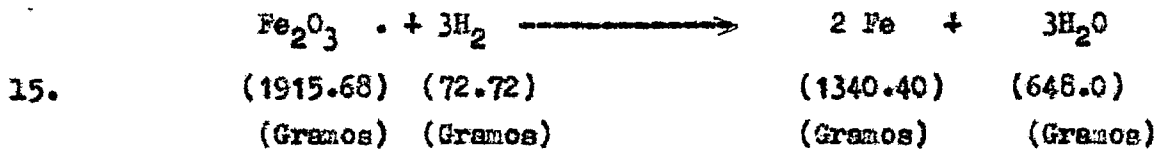
5. por lo tanto:
 $-1941.9 + (+199.4 + 357.6 + 522.0 + 468.9) = -1941.9 + 1547.9 =$
 $= -197^{\ominus} \text{ Kcal/mole Fe}_2\text{O}_3.$
 $\lceil^{\ominus} = -394 \text{ Kcal/fórmula} \rceil$

Se hará referencia a la figura 1 para dar una ilustración gráfica de la entalpía de la reacción. - - - - -

10. Reducción del Óxido de Hierro Utilizando Hidrógeno

En el método convencional el óxido se reduce por medio de hidrógeno: - - - - -

(calentado)



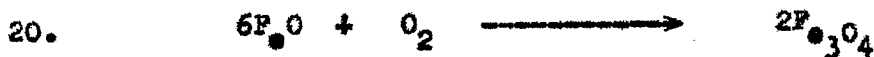
20. La ecuación anterior pone en evidencia el hecho bien conocido de que el óxido de hierro se puede reducir con hidrógeno cuando el Fe₂O₃ se calienta en una atmósfera del gas. La ecuación pone también en evidencia el hecho de que este método convencional para reducir los óxidos metálicos no puede ser de interés comercial porque cuando se realiza de esta manera convencional el método utiliza todos y cada uno de los gramos del hidrógeno producido antes con el mismo hierro, que se ha calentado y es expuesto al vapor de agua. - - - - -
- 25.

De conformidad a la presente invención, se ha encontrado que, a temperaturas de más de 1,000°C, el óxido férrico tiene una tendencia en aumento a disociarse y se ha encontrado que así sucede a menos que se mantenga una cantidad considerable de oxígeno en su ambiente de los alrededores. En otras palabras, cuando se elimina todo el oxígeno del ambiente de los alrededores, el óxido férrico de hecho se disociará o desproporcionará a temperaturas de más de 1,000°C, hasta el punto en que el número de oxidación se reduce y la acción se puede repetir continuamente sin disminuir la acción o la reacción.-

El solicitante ha encontrado también que cuando el suministro de oxígeno es limitado en los alrededores atmosféricos, el vapor de agua tiene una acción reductora muy fuerte sobre el óxido férrico. La investigación sobre la termodinámica de esta reacción en particular manifiesta que los valores ΔG de la formación de vapor de agua son considerablemente más negativos a todas las temperaturas que el cambio:



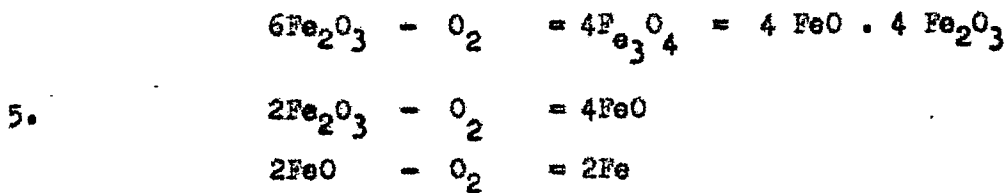
y son también más negativos que el cambio:



la reducción de óxido de hierro en consecuencia se predice se-

diente el agua misma bajo condiciones específicas. - - - - -

La reducción sucesiva de los óxidos de hierro se puede representar por las siguientes ecuaciones: - - - - -



10.

Es también muy importante advertir que cuando se calientan los óxidos de manganeso a altas temperaturas se disocian para liberar una parte de su oxígeno combinado, para formar un óxido de número de oxidación más bajo: - - - - -

1) el óxido de manganeso MnO_2 libera parte de su oxígeno combinado a 535°C y se reduce a Mn_2O_3 . - - - - -

2) el óxido de manganeso Mn_2O_3 libera parte de su oxígeno a 1080°C y se reduce a 2MnO . - - - - -

15.

Esta disociación del oxígeno se logra por la acción del calor solamente, sin embargo, el oxígeno disociado debe eliminarse inmediatamente para evitar que se combine con el 2MnO para elevar el número de oxidación y terminar como 2MnO_2 , o inclusive como Mn_3O_4 . - - - - -

20.

Este tipo de descomposición ocurre solamente con óxidos de elementos que tienen número de oxidación variable y la elección del hierro y del manganeso como metales preferidos en la

presente invención se debe a esta característica física particular, más el hecho de que ambos se encuentran entre los muy pocos metales que tienen la capacidad para desplazar hidrógeno del vapor de agua cuando los metales se calientan a un mínimo de calor rojo. Esta reacción es exotérmica y se soporta por sí misma. - - - - -

5.

Otra consideración importante en la selección práctica de estos dos metales es que ambos pueden obtenerse fácilmente y pueden manejarse económicamente. - - - - -

10.

Cuando cualquiera de estos metales es maquinado en un torno a una forma tal como una rosca muy pesada, para el fin de exponer el área de superficie máxima a la reacción, reaccionan muy positivamente de la manera descrita. Igualmente, se pueden hacer aleaciones de estos metales entre sí hasta varios grados, después de lo cual funcionan de una manera directamente proporcional al porcentaje de cada metal de la aleación. - - -

15.

Como la disociación de los óxidos en sus elementos se hace cada vez más activa a temperaturas por encima de 1,000°C y como estos óxidos no alcanzan su punto de fusión hasta temperaturas de 1,540°C para el hierro y 1,705°C para el óxido de manganeso, en consecuencia es posible y de hecho se le imponen temperaturas de trabajo y atmósferas de control y tiempos a estos óxidos que inician y realizan reducciones en números de oxidación por la disociación impuesta por el calor solamente.

20.

Además, la presencia del agua durante este período de hecho reduce la temperatura requerida para realizar la reducción. - - - - -

Hechos Adicionales Sobre el Oxígeno

5. 1) El radio del ión O^{2-} (1.32 Å) es aproximadamente igual al del ión Fe, (1.33 Å). En general, los compuestos con la energía de red más alta son aquellos compuestos de cationes divalentes y trivalentes pequeños (por ejemplo, Mg^{++} y Al^{+++} , y siguientes, y aniones relativamente pequeños bivalentes como el ión de óxido O^{2-}). - - - - -

10. 2) El gas oxígeno es un poco más pesado que el aire. Tiene una densidad de 1.429 g. por litro, medida a 0°C y una presión de una atmósfera, en comparación con la densidad promedio del aire, que es de aproximadamente 1.30 g. por litro, medida bajo las mismas condiciones. - - - - -

15. 3) El gas oxígeno es ligeramente paramagnético, es decir, es atraído físicamente por un imán, lo mismo que una pieza de hierro e inclusive aunque las moléculas se encuentren muy separadas, el efecto magnético es valioso. - - - - -

20. Estabilidad de los Compuestos

Al comentar sobre la estabilidad de los compuestos, puede decirse que un compuesto determinado que bajo condiciones especificadas de temperatura y presión no tiene la capacidad

para descomponerse en sus elementos y se excluye cuidadosamente de la presencia de cualquier sustancia que pudiera actuar como posible reactivo, puede tener todavía aún así la capacidad para descomponerse al sufrir reacciones por o consigo mismo. Por ejemplo, puede sufrir la descomposición para formar compuestos diferentes, desproporciónación (autooxidación-reducción) o polimerización. - - - - -

5.

Considérese la descomposición del clorato de potasio sólido a cloruro de potasio sólido y gas oxígeno a 25°C. - -

10.

Por las tablas de datos termodinámicos puede encontrarse la ΔH°_{form} y S° para la reacción: - - - - -



son ΔH°_{form} (Kcal/moles) -93.5 -104.2 0
 y S° (cal/mol x grados K): +34.2 +19.8 3/2(+49.0)

15.

y después calcular: - - - - -

$$\Delta H^{\circ} = -104.2 - (-93.5) = -10.7 \text{ Kcal/mol -ecn}$$

$$\Delta S^{\circ} = 3/2 (49.0) + 19.8 - 34.2 = +59.1 \text{ cal/mol con x grados}$$

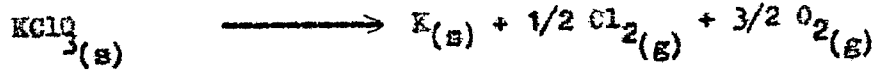
$$T \Delta S^{\circ} = 298 \text{ grados} \times (+59.1) \text{ cal/mole} \times \text{grados} = +17.7 \text{ Kcal/mol -ecn}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

20.

$$\Delta G^{\circ} = -10.7 - (+17.7) = (-28.4) \text{ Kcal/mol -ecn.}$$

Por vía de comparación, si se toma en consideración la descomposición de $KClO_3(s)$ en sus elementos en sus estados normales a 25°C: - - - - -



hemos encontrado por el siguiente procedimiento que

$$\Delta G^\circ = +63.3 \text{ Kcal/mol-ecn.}$$

5. En consecuencia, se puede concluir que el $\text{KClO}_3(\text{s})$ no puede descomponerse espontáneamente en sus elementos a 25°C y una atmósfera, pero sí tiene la capacidad para descomponerse en $\text{KCl}(\text{s})$ y $\text{O}_2(\text{g})$. De hecho, el $\text{KClO}_3(\text{s})$ puro no se descompone en $\text{KCl}(\text{s})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ hasta que la temperatura se eleva substancialmente por encima de la temperatura ambiente debido a la alta energía de activación de esta reacción. - - -
- 10.

Desproporciónación

15. Considérese el peróxido de hidrógeno en forma gaseosa. Por las tablas de datos, se encontrará que la energía libre de formación de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ a 25°C y una atmósfera es negativa ($G^\circ_{\text{form}} -24.5 \text{ Kcal/mol H}_2\text{O}_2(\text{g})$) de manera que $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ en estas condiciones, no es capaz de descomponerse a $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$. Sin embargo para la desproporciónación de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ para formar $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{O}(\text{g})$, ΔG° es negativa y en consecuencia favorable a la reacción



$$\Delta H^\circ_{\text{form}} \quad (\text{Kcal/mol}) : -32.3 \quad -57.8 \quad 0$$

$$S^\circ \quad (\text{cal/mol} \times \text{grados K}) : +54.2 \quad +45.1 \quad +1/2(49.0)$$

por lo tanto,

$$\Delta H^\circ = 57.8 + 32.2 = -25.6 \text{ Kcal/mol -ecn } y$$

$$\Delta S^\circ = 45.1 + 24.5 - 54.2 = +15.4 \text{ cal/mol -ecn } \times \text{ grados}$$

$$T \Delta S^\circ = 298 \text{ grados } \times (+15.4) \text{ cal/mol -ecn } \times \text{ grados} = +4.6 \text{ Kcal/mol -ecn}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -25.5 - (+4.6) = -30.2 \text{ Kcal/mol -ecn.}$$

5. El H_2O_2 , en consecuencia, puede llevar a cabo la desproporcio-
nación para $H_2O(g)$ y $O(g)$. - - - - -

Reacciones espontáneas

10. El principio de guía para decidir si puede tener lugar
una transformación física o química espontáneamente a tempera-
tura y presión constantes es: - - - - -

Todos los sistemas tienden a pasar de un estado de energía
libre más alto a un estado de energía libre más bajo. - - - - -

15. En consecuencia, un sistema puede pasar espontáneamente
de su estado inicial a su estado final, si la transformación
comprende una disminución de la energía libre del sistema (ΔG
es negativa). - - - - -

20. En otras palabras, la transformación de un sistema tiende
a proseguir espontáneamente en la dirección que lleva al sistema
a un estado de energía libre mínimo. Como el cambio en energía
libre a la temperatura y presión constantes se da por la expre-
sión $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, la capacidad del sistema para sufrir
una transformación espontánea depende de dos términos de energía
independiente - el término de energía ΔH y el término de ener-
gía $T \Delta S$, que tiene cada uno su propio signo y magnitud para

la transformación considerada: - - - - -

1) un valor negativo de ΔH (exotérmico) es favorable a la espontaneidad, ya que el término $T \Delta S$ va precedido de un signo de menos en la expresión $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; - - -

5. 2) un valor positivo de ΔS (reacción desordenadora) es favorable a la espontaneidad (T , la temperatura absoluta siempre es positiva). - - - - -

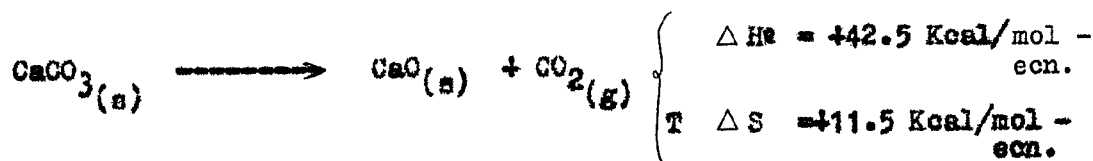
Para resumir: - - - - -

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$							
ΔH (término entalpía)	<table style="border-collapse: collapse; width: 100%;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">reacción exotérmica</td> <td style="padding-right: 5px;">ΔH negativa=</td> <td style="padding-left: 5px;">favorable a la espontaneidad.</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">reacción endotérmica</td> <td style="padding-right: 5px;">ΔH positiva=</td> <td style="padding-left: 5px;">desfavorable a la espontaneidad.</td> </tr> </table>	reacción exotérmica	ΔH negativa=	favorable a la espontaneidad.	reacción endotérmica	ΔH positiva=	desfavorable a la espontaneidad.
reacción exotérmica	ΔH negativa=	favorable a la espontaneidad.					
reacción endotérmica	ΔH positiva=	desfavorable a la espontaneidad.					
ΔS (término entropía)	<table style="border-collapse: collapse; width: 100%;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">reacción desordenadora</td> <td style="padding-right: 5px;">ΔS positiva=</td> <td style="padding-left: 5px;">favorable a la espontaneidad.</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">reacción ordenadora</td> <td style="padding-right: 5px;">ΔS negativa=</td> <td style="padding-left: 5px;">desfavorable a la espontaneidad.</td> </tr> </table>	reacción desordenadora	ΔS positiva=	favorable a la espontaneidad.	reacción ordenadora	ΔS negativa=	desfavorable a la espontaneidad.
reacción desordenadora	ΔS positiva=	favorable a la espontaneidad.					
reacción ordenadora	ΔS negativa=	desfavorable a la espontaneidad.					

10. En consecuencia, el valor de hecho para ΔG , para una transformación determinada a temperatura y presión constantes depende de los valores relativos de los términos de energía ΔH y $T \Delta S$. - - - - -

En vista de lo anterior: - - - - -

Considérese la disociación de carbonato de calcio sólido en óxido de calcio sólido y gas dióxido de carbono a 25°C:



5. Es obvio que esta es una reacción endotérmica, debido a que el valor del término de energía ΔH_e desfavorable es mayor que el término de energía $T \Delta S$ favorable, de modo que su diferencia es positiva: - - - - -

$$\Delta G_e = \Delta H_e - T \Delta S = +42.5 - 11.5 = +31 \text{ Kcal/mol -ecn.}$$

10. En consecuencia, esta reacción en particular, bajo la temperatura especificada es termodinámicamente prohibida (energéticamente desfavorable) y como es bien sabido, no ocurre de hecho espontáneamente a 25°C. - - - - -

Influencia de la Temperatura Sobre el ΔG de una Reacción

15. Por todo lo anterior, podrá comprenderse sin dificultad que el valor del cambio de energía libre, ΔG , y en consecuencia la capacidad de la reacción para tener lugar espontáneamente depende en alto grado de la temperatura a la cual ocurre la reacción. - - - - -

20. La expresión $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, en sí misma, nos dice que el valor de la temperatura de hecho influye en el valor de ΔG , debido, no solamente a que el término energía $T \Delta S$ es

directamente proporcional a la temperatura absoluta, T, sino también porque ΔH y ΔS tienen una dependencia característica. - - - - -

5. En consecuencia, asumiendo que los valores de los cambios de entalpía y de entropía ΔH y ΔS de una reacción especificada no varíen dentro de cierto intervalo de temperatura, entonces el cambio de la temperatura a la cual tiene lugar la reacción puede alterar el equilibrio entre los términos de energía ΔH y $T \Delta S$, que pueden cambiar tanto la magnitud como el signo de ΔG . - - - - -
- 10.

En otras palabras, una reacción que es termodinámicamente prohibida ($\Delta G =$ positiva) a una temperatura y presión particulares, puede permitirse termodinámicamente a una temperatura más alta ($\Delta G =$ negativa). - - - - -

15. Como ejemplo, el lector se referirá de nuevo a comentarios anteriores en los cuales la disociación del carbonato de calcio a 25°C es termodinámicamente prohibida, lo cual fue evidenciado por la expresión

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = + 31 \text{ Kcal/mol -ecn.}$$

20. Es sabido por la experiencia que (a una atmósfera) el $\text{CaCO}_3_{(s)}$ se disocia completamente con el $\text{CaO}_{(s)}$ y $\text{CO}_2_{(g)}$ cuando la temperatura llega a 1098°K. - - - - -

Esto, por supuesto, significa que un aumento en la tem-

peratura de 298°K a 1098°K ha aumentado el término de energía T Δ S al grado de que el cambio de entropía favorable finalmente supera el cambio de entalpía desfavorable y la disociación de CaCO_{3(s)} se vuelve una reacción espontánea: - - - - -

5.



$$\Delta H = +40.05 \text{ Kcal/mol -ecn.}$$

$$\Delta G = -2.11 \text{ Kcal/mol -ecn.}$$

$$\Delta H = + 287.2 \qquad -152.9 + 94.25$$

$$S = + 22.2 \qquad + 9.5 + (51.06)$$

10.

$$\Delta H_{\text{reacción}} = -247.15 - (-287.2) = + 40.05$$

$$\Delta S_{\text{reacción}} = + 60.6 - (22.2) = + 38.4$$

$$T \Delta S = 1098 \text{ grados} \times (+38.4 \text{ cal/mol -ecn} \times \text{grados}) = 42.16 \text{ Kcal/mol -ecn.}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = +40.05 - (+ 42.16)$$

15.

$$\Delta G = - 2.11 \text{ Kcal/mol -ecn.}$$

Es interesante advertir que la energía Δ H de esta reacción no varía mucho con la temperatura entre 25°C (Δ H = +42.5 Kcal/mol -ecn) y 825°C (1098°K) cuando (Δ H = +40.0 Kcal/mol -ecn). - - - - -

20.

Ni el Δ S de la reacción cambia apreciablemente. El cambio de una reacción termodinámicamente prohibida a una permitida, en consecuencia, es predominantemente el resultado del efecto de la temperatura absoluta, T, sobre la magnitud del término de energía, T Δ S. - - - - -

Lo siguiente es en general verdadero para reacciones en las cuales la entropía del sistema aumenta (reacción desordenadora): - - - - -

5. Si la reacción no puede ocurrir espontáneamente a una temperatura determinada debido a un valor ΔH (endotérmico) notablemente desfavorable, una elevación en la temperatura hará el factor $T \Delta S$ favorable relativamente más importante. - - -

10. En consecuencia, hay una temperatura particular (inclusive puede ser una alta) a la cual el término $T \Delta S$ favorable finalmente supera el término ΔH desfavorable, de manera que la reacción es termodinámicamente permitida. - - - - -

Producción de Hidrógeno, H_2 , usando óxido de Hierro Puro

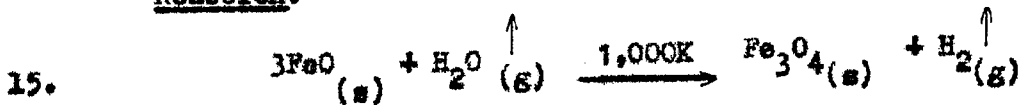
15. Como miembro de la familia de elementos de transición, el hierro manifiesta cierta variedad de estados de oxidación. A temperaturas y presiones ordinarias, todos los óxidos de hierro son termodinámicamente estables con respecto a la descomposición al metal y gas oxígeno. - - - - -

20. Los óxidos de hierro en estados de oxidación diferentes tienen estabilidades relativas diferentes, y en consecuencia de lo anterior, tienen la capacidad de disociarse o desproporcionarse parcialmente. Sin embargo, estas reacciones no tienen lugar en grado percible alguno a la temperatura ordinaria. En otras palabras, la conducta del hierro, elemento metálico y

sus compuestos sólidos iónicos, se determina principalmente por factores cinéticos. - - - - -

5. En bien sabido que la reacción del hierro y sus óxidos (a altas temperaturas) con el vapor de agua, produce gas hidrógeno y que esta reacción oxida adicionalmente el metal (o el óxido). Esta reacción es exotérmica, de manera que una vez puesta en marcha, desprende suficiente calor para mantener la alta temperatura requerida para que la reacción se mantenga por sí misma al régimen deseado. Los valores de los datos usados
10. fueron tomados del Boletín de la Oficina de Minas de los Estados Unidos No. 542, el Informe de la Comisión de la Energía Atómica de los Estados Unidos ANL 5750 y publicaciones de la Oficina Nacional de Normas.

Reacción:



$\Delta H_{\text{formación}}^{1000^\circ}$ (Kcal/mole) :

3(-62.38)	- 56.9	-272.3	0
-----------	--------	--------	---

$S^{1,000^\circ}$ (Cal/mol x grados) :

3(+12.9) + 45.1	+ 35.0	+ 34.6
-----------------	--------	--------

Por estos valores se puede calcular los ΔH y ΔS de la reacción anterior: - - - - -

20.
$$\Delta H_{\text{reacc.}}^{1000^\circ} = \Delta H_{\text{form}}^{1000^\circ} \text{ (de todos los productos)} - \Delta H_{\text{form}}^{1,000^\circ} \text{ (de todos los reactivos)}$$

$$= -272.3 - (-244.04) = -28.26 \text{ Kcal/mol -ecn}$$

$$\Delta S_{\text{reacc.}}^{1,000^\circ} = 28.26 \text{ Kcal/mol -ecn}$$

(favorable a la espontaneidad)

$$\Delta H_{\text{reacc.}}^{1,000^\circ} = S \text{ (para todos los productos)} - S \text{ (para todos los reactivos)}$$

$$= 469.6 - (483.8) = -14.2 \text{ Cal/mol -ecn x grados.}$$

5. $T \Delta S = 1,000 \text{ grados x } (-14.2)$

$$= -14.2 \text{ Kcal/mol -ecn}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$= -28.26 - (-14.2) = 14.06$$

$$\Delta G = -14.06 \text{ Kcal/mol -ecn}$$

(favorable a la espontaneidad).

10. (Asumiendo un Ciclo de Dos Minutos)
Calor Generado por la Reacción Exotérmica

$$-14.06 \text{ Kcal/mol -ecn}$$

$$\therefore 14.06 \times 80 \text{ (moles)} \times 30 \text{ (ciclos)} = 33,744.0 \text{ Kcal/hr.}$$
$$= 133,896.19 \text{ BTU/hr.}$$

15. Notas:

(Asumiendo un ciclo de un minuto)

$$= 267,792.38 \text{ BTU/hr (87,483.88 K cal/hr)}$$

Energía térmica requerida para disociar

$$= 111,600 \text{ BTU/hr (28,123.2 K cal/hr)}$$

20. Equilibrio de energía

(ciclo de dos minutos)

$$133,896.19 - 111,600 = 22,296.19 \text{ BTU/hr (5,620 K cal/hr)}$$

Adviértase que toda la reacción es exotérmica pero resulta en una disminución de la entropía, o un mayor orden del

- sistema. El término ΔH energía es favorable a una transformación espontánea (ΔH es negativo), mientras que el término energía $T \Delta S$ es de hecho desfavorable ($T \Delta S$ es negativo), es decir, la entropía, S , del sistema disminuye al pasar del estado inicial al final. En este caso particular la reacción es capaz de proseguir espontáneamente debido a que el término ΔH favorable supera al término $T \Delta S$ desfavorable. - - - - -
- 5.

Producción de hidrógeno usando óxidos de manganeso

- Los óxidos de manganeso son similares a los óxidos de hierro en que manifiestan también cierto número de estado de oxidación, con estabilidades variadas y tienen también capacidad para disociarse (o desproporcionarse). - - - - -
- 10.



15. $\Delta H_{\text{form}}^{1400^\circ}$ (Kcal/moles)
- | | | | | |
|--|---|----------|-----------|---|
| | 0 | 9(-56.9) | 3(-224.5) | 0 |
|--|---|----------|-----------|---|
- S^{1400° (Cal/moles x grados):
- | | | | | |
|--|-----------|----------|----------|-----------|
| | 6(+8.827) | 9(+45.1) | 3(+26.4) | 9(+34.97) |
|--|-----------|----------|----------|-----------|
- $\Delta H_{\text{reacc}}^{1400^\circ}$: = -673.5 - (-512.1) = -161.4 Kcal/moles-ecn
20. $\Delta H_{\text{reacc}}^{1400^\circ}$: - 161.4 Kcal:moles-ecn
(favorable a la espontaneidad)
- $\Delta S_{\text{reacc}}^{1400^\circ}$: + 393.3 - (+458.952) = -65.022
- $\Delta S_{\text{reacc}}^{1400^\circ}$: -65.022 Cal/moles ecn x grados
- $T \Delta S$: 1400 grados x (-65.022) = -91.031 Kcal/moles-ecn
- $T \Delta S$: - 91.031 Kcal/moles-ecn
25. $\Delta G = H - T S = -161.4 - (-91.031) = - 70369$
- ΔG : = - 70.369 Kcal/moles-ecn
(favorable a la espontaneidad)

Calor generado por reacción exotérmica

(asumiendo un ciclo de dos minutos)

$$- 70.369 \text{ Kcal/moles-sec}$$

$$\therefore 70.369 \times (\text{moles}) \times 30 \text{ (ciclos)}$$

5. $= 18,999.63 \text{ Kcal/hr}$

$$= 75,390.531 \text{ BTU/hr}$$

Nota:

(asumiendo un ciclo de un minuto)

$$= 150,781.06 \text{ BTU/hr}$$

10. Energía térmica requerida para disociar

$$= 63.055.84 \text{ BTU/hr (15,890.07 Kcal/hr)}$$

Equilibrio de energía

(ciclo de dos minutos)

$$75,390.531 - 63.055.84 = 12,334.691 \text{ (BTU) (1,108.56 Kcal:hr)}$$

(sobrante)

15.

La reacción anterior es exotérmica, pero da como resultado una disminución de la entropía, o impone un orden mayor al sistema. El término de energía ΔH es favorable a una transformación espontánea (ΔH es negativo), mientras que el término $T \Delta S$ de energía es desfavorable ($T \Delta S$ es negativo), es decir,

20.

la entropía, S , del sistema disminuye al pasar del estado inicial al final. Como se pone en evidencia por los cálculos, la reacción puede proseguir espontáneamente bajo las condiciones específicas debido a que el término ΔH favorable sobrepasa al término de energía $T \Delta S$ desfavorable. - - - - -

Por lo tanto se apreciará que, en consistencia con los principios de la termodinámica antes indicados, el método de la presente invención realiza la generación de hidrógeno a partir de agua usando hierro o manganeso como catalizador preferido y realiza también la transformación del catalizador preferido y realiza también la transformación del catalizador a su estado original de una manera novedosa. Como la fase de generación de hidrógeno de la operación es exotérmica, se usa una gran parte del calor generado por esa reacción en la fase de regeneración del reactivo. Se advertirá, sin embargo, que puede ser necesario calor adicional en la fase de regeneración del reactivo y que éste se puede suministrar por medio de calentamiento eléctrico medido en el tiempo, controlado, impuesto en el interior del óxido para elevar la temperatura al punto de ΔH_{dis} con lo cual el óxido se disocia de los átomos de oxígeno gaseoso de los átomos de metal puro y los átomos de oxígeno son ventilados a la atmósfera exterior o de otra manera no se pueden recombinar con el metal. - - - - -

Durante el intervalo de tiempo en que tiene lugar el proceso de disociación térmica, el oxígeno puede ser purgado de las cámaras de reacción midiendo una cantidad calculada de gas hidrógeno a las cámaras en donde progresa la operación de disociación. Como alternativa se puede usar vapor de agua para purgar el oxígeno de las cámaras o cualquier otro medio que será evidente para cualquiera con una habilidad ordinaria en la espe-

cialidad para este fin. El uso de hidrógeno o vapor de agua para crear una corriente que remueva los átomos de oxígeno paramagnéticos y que al mismo tiempo proporcione una atmósfera dentro de la cavidad que sea favorable al concepto de la invención es lo preferido. De conformidad a la presente invención, en consecuencia, puede realizarse teóricamente un número infinito de ciclos de producción de hidrógeno y regeneración de catalizador, sin la posibilidad de introducir contaminantes o contaminación y sin pérdida alguna de la eficiencia del metal reactivo como resultado de otras e indeseables reacciones. - - - - -

5.

10.

De conformidad a un aspecto adicional de la presente invención, se provee el aparato para realizar el método. El aparato ha sido diseñado para trabajar y funcionar para proveer las condiciones de ambiente esenciales imperativas incluyendo un calor cuidadosamente controlado, la atmósfera y las funciones de vigilancia y de medición de tiempo. El aparato usado será descrito con referencia a ciertas modalidades preferidas que se presentan a manera de ejemplos y no deben considerarse como una limitación. Básicamente estas modalidades preferidas del aparato se presentan, la primera, para usarse en automóviles, la segunda es una pequeña central de fuerza para usarse en el hogar y la tercera es una unidad comercial. Debe quedar claramente entendido que cada una de estas modalidades puede modificarse adecuadamente para usarse en diferentes ambientes. - - - - -

15.

20.

25. EJEMPLO 1

Procedimiento de combustión en automóviles

La eficiencia térmica de un motor de automóvil se puede calcular fácilmente. - - - - -

- Normalmente, estos datos son generados por las pruebas físicas del automóvil, debido a que las eficiencias de hecho en la vida real son mucho más bajas que la eficiencia teórica calculada, tal vez de sólo la mitad. Las pérdidas prácticas incluyen la falla al no quemar el combustible completamente, y para duplicar el proceso del ciclo del proceso exactamente, el calor transferido del motor, las pérdidas por fricción, etc.
5. Para los fines de esta solicitud, sin embargo, será tanto válido como significativo calcular la eficiencia térmica de un motor de automóvil que funcione con gasolina del modo normal y luego comparar estos datos con las eficiencias térmicas calculadas, con el mismo motor de automóvil exactamente, trabajando con hidrógeno. Se podrá ver entonces que el aparato de la presente invención se puede diseñar plegándose a las exigencias teóricas de acuerdo a los cálculos y luego añadir la capacidad que sea necesaria según los requerimientos de diseño para anticiparse y corregir las pérdidas en la práctica que de hecho tienen lugar en un motor convencional, ya sea que funcione con gasolina o con hidrógeno. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

La eficiencia teórica es la eficiencia térmica del ciclo y es equivalente a la fracción de la energía suministrada que de hecho se convierte en trabajo. - - - - -

La eficiencia térmica al freno normal de un motor es una fracción de la energía suministrada en el combustible que se encuentra disponible como caballos de fuerza al freno. El valor de calor del combustible debe ser conocido para valorar la energía suministrada. Esto se expresa en unidades convencionales como unidades térmicas británicas (BTU). - - - - -

El número de BTU liberado por la combustión de una libra de combustible, 453.59 gramos, es llamado el valor de calentamiento Q_h . Para una gasolina de alta graduación este valor es nominalmente de 20,000 BTU por libra, (11,110.0 Kcal/Kg). - -

La potencia de un motor también se puede expresar en BTU debido a que una BTU es equivalente a 778 libras pie de trabajo. Un caballo de fuerza suministrado continuamente durante una hora es en consecuencia equivalente a 2,546.4 BTU, (841.89 Kcal). - - - - -

Como el consumo de combustible específico al freno es el peso del combustible quemado en una hora para suministrar un caballo de fuerza, la eficiencia térmica al freno se puede expresar de la manera siguiente: - - - - -

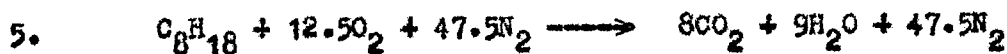
20.
$$ETE = \frac{2,546.4}{b.a.f.c. \times Q_h}$$

Requerimientos de carga

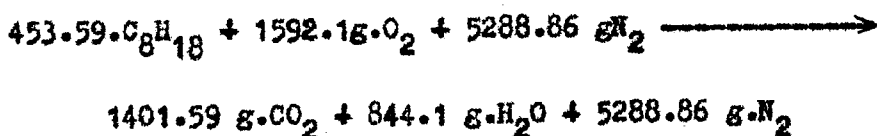
La cantidad de oxígeno esencial para soportar la combustión del combustible se puede calcular sin dificultad si se conocen los ingredientes químicos. Se acostumbra suponer que la

gasolina es una mezcla de muchos hidrocarburos con un promedio de octano aproximado igual de C_8H_{18} - - - - -

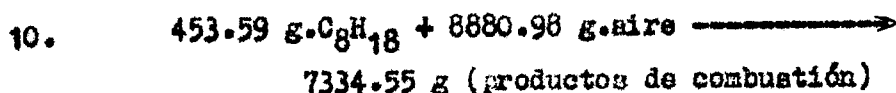
Mediante esta presunción es posible expresar la ecuación de combinación de la gasolina y el aire de la manera siguiente:



para 453.59 g de combustible, la ecuación es - - - - -



o bien: - - - - -



Estas ecuaciones representan la proporción de la combustión completa. Las imperfecciones de la cámara de combustión, el mezclado incompleto del combustible y el aire, el tiempo insuficiente para que prosiga la reacción hasta completarse y otros factores desfavorables, impiden una combustión completa o perfecta. - - - - -

15.

Empíricamente, una mezcla ligeramente pobre de aproximadamente 16 a 1, es más económica que la relación de 15.17 a 1 indicada arriba. El exceso de aire ayuda a hacer completa la combustión, pero de hecho se desarrolla menos potencia porque hay menos combustible en la mezcla más pobre. - - - - -

20.

El empobrecimiento adicional no es económico porque disminuye el régimen de quemado de la carga. Una mezcla hasta cierto punto rica, por ejemplo de 12 a 1, proporciona más potencia que la relación química teórica de 15.17 a 1. Esto se debe a que el exceso de combustible introduce más energía química a la cámara de combustión, y, si bien la combustión es menos completa, la energía neta liberada aumenta. - - - - -

5.

Un mayor enriquecimiento reduce la producción de potencia porque disminuye el régimen de quemado. - - - - -

10.

Motor de gasolina (200 BHP)

Consumo de gasolina en Kcal (A toda potencia)

Asumiendo que se use una calidad de gasolina de 11885.5 Kcal/Kg y como la gasolina pesa 737.26 g/l, entonces: - - - - -

$$737.26 \times 11885.5 = 8782.7 \text{ Kcal/l}; 11885.5 \text{ Kcal} = Q_h;$$

15.

la potencia desarrollada, calculada como 1 HP suministrado continuamente durante una hora, es de 841.89 Kcal; y la eficiencia

térmica al freno: $BTF = \frac{841.89}{b s f c \times Q_h}$

puesto que 1 HP = 841.89 Kcal por hora,

luego 200 HP = 188378 Kcal por hora.

20.

= 52.33 Kcal por segundo.

Requerimiento de hidrógeno para reemplazar la gasolina

Como 28.32 l.H₂ (neto bajo, 15.6°C, 1 atm) = 87.79 Kcal y como un motor de automóvil de 200 HP requiere 3139.83 Kcal por

segundo para funcionar a plena potencia, luego: - - - - -

$$\frac{67.78 \text{ Kcal}}{3565.04 \text{ Kcal}/28.32 \text{ l}} = 16.888 \text{ l H}_2 \text{ por segundo.}$$

Como un litro de H₂ requiere 1.4 l de aire para la com-

5. bustión, la mezcla de combustible aire es: - - - - -

H ₂	=	29.58	por	ciento
aire	=	70.42	"	"
		100.00		

Se sigue que el volumen total de mezcla de combustible y aire consumida por segundo en el motor es de 57.08 l, de lo
10. cual solamente 16.888 l es de hidrógeno que debe regenerarse.-

Cantidad de vapor de agua requerida para producir el H₂ recue-
rido

16.888 l (se requieren por segundo) H₂
648.0 gramos de vapor de agua producen 72.72 gramos de

15. H₂
= 8.911 gramos de vapor de agua por gramo de H₂

$$\text{H}_2 = 0.682 \text{ g/l} = 2.408563 \text{ gramos}/28.32 \text{ l}$$

$$\text{luego } 0.148934 \text{ (litros)} \times 2.408563 = 1.26667 \text{ g. H}_2$$

$$\text{y } 1.26667 \times 8911 = 11.2873 \text{ gramos de vapor de agua por segundo}$$

20. = 11.29550 g de vapor de agua por segundo

El vapor de agua, a 100°C y 1 atm pesa 0.5974 g/l

$$\frac{11.2955 \text{ g/seg}}{0.5974 \text{ g/seg}} = 18.9035 \text{ l/seg}$$

(a toda potencia)

Assumiendo 193.08 Km por hora como toda la potencia, un

automóvil consumirá aproximadamente 5.101 Km/l de agua a esa velocidad. - - - - -

Con estas consideraciones en mente, se dirigirá ahora la atención a la Figura 2 en la cual se ilustran los componentes más importantes del aparato de la presente invención para usarse en un automóvil, aparato que se indica en general con el número 10. - - - - -

El aparato 10 comprende un colado de cilindro de cerámica 12 que se cuele de una pasta o lechada de un material de cerámica adecuado y se hornea en un horno de manera bien conocida en la técnica. Los materiales adecuados para el cilindro colado de cerámica son la mulita o la alúmina, de las cuales se prefiere la alúmina. En la modalidad ilustrada, el cilindro colado de cerámica 12 se provee con 7 cilindros. Para conveniencia de la descripción de la invención, los cilindros se numeran del 1 al 7 en la Figura 2. Se inserta en los cilindros Nos. 1-3 y 5-7 los tubos de reactivo 14 que se fabrican de cualquier material adecuado que sea inerte a la reacción y soporte las temperaturas que se encuentran en el aparato. Un material adecuado es el acero inoxidable. Se advertirá que los tubos de reactivo tienen la forma de manguitos que se pueden reemplazar cuando sea necesario. Se advertirá también que el conjunto de cilindros de cerámica 12 proporciona paredes cilíndricas de aproximadamente 0.31 mm a aproximadamente 0.62 mm de espesor. El material de cerámica proporciona las importantes características físicas y posee las altas características de aislamiento eléc-

- trico, que permiten un alto régimen de transferencia térmica, compatibilidad química con el sistema, facilidad de producción y dureza de superficie. En el cilindro Nº 4 se inserta un elemento calentador 16 cuya finalidad se hará evidente a medida
5. que promiga la descripción del aparato. Como se ha dicho antes, el catalizador puede tener varias formas físicas, siendo el requerimiento principal que se exponga el máximo de área de superficie del catalizador al vapor de agua producido para proveer una alta superficie de reactivo. Así pues, el reactivo es procesado para proporcionar esa gran área de superficie. Esto se hace desmenuzando el metal para formar partículas que varían de un polvo fino a trozos o astillas de tamaño relativamente grande, es decir, con astillas de forma irregular que varían de aproximadamente .635 a aproximadamente 1.27 cm en su dimensión mayor. Otra forma de reactivo es la de un listón, hilo o alambre y esta última forma es la que se usa en la presente modalidad. Se empaqa una masa de hilos de reactivo en cada tubo de reactivo 14 y se indica con el número 18. - - - - -
- 10.
- 15.

- Se provee un acumulador de vapor 20 para el fin de asegurar la producción instantánea y rápida y el suministro de hidrógeno de la unidad según la demanda. El agua entra al acumulador de vapor de un depósito 46 a través del conducto 22 y regresa por la tubería 24 que se provee para mantener la circulación entre el acumulador de vapor 20 de agua y el depósito. Esto es especialmente importante en tiempo frío en el que el agua del depósito puede llegar a congelarse y la circulación
- 20.
- 25.

- constante de agua al acumulador de vapor en donde se calienta y se regresa al depósito puede evitar esta situación. El depósito de agua, por supuesto, es el que un automóvil convencional sería el tanque de combustible. El vapor de agua del acumulador
5. 20 se hace pasar al generador de hidrógeno por la tubería de vapor 26. Se provee un generador termoelectrónico convencional para suministrar fuerza eléctrica nominal según los requerimientos de la unidad, si bien se puede utilizar para este fin el sistema eléctrico usual de un automóvil. - - - - -
10. El hidrógeno generado en los cilindros respectivos fluye a través del múltiple de hidrógeno 30, la bomba de hidrógeno 32 y el conducto de hidrógeno 34 al suministro de hidrógeno de motor 36. Se puede incluir también un tanque de reserva de hidrógeno 38. Se provee una válvula de control
15. 40 para dirigir en secuencia vapor de agua a los cilindros Nos. 1 a 3 ó 5 a 7 dependiendo del modo como están funcionando, dirigir hidrógeno de estos cilindros del ciclo de generación de hidrógeno al múltiple y dirigir un efluente que contenga oxígeno de los cilindros que funcionan en el modo de regeneración del reactivo fuera de los cilindros. En la modalidad ilustrada, la válvula de control 40 es una válvula rotatoria impulsada por el motor accionador de válvula 42. Todos los elementos del aparato que funcionan a alta temperatura o que pueden tener
20. que ser mantenido a una temperatura elevada constantes se encierran en un cuerpo de espuma de cerámica 44. La caja de cerámica 44 se fabrica de un material de espuma de cerámica que constituye la invención de la Patente Nº 3,762,935, titulado Mate-
- 25.

rial de Cerámica, otorgada el 2 de octubre de 1973 a Sam L. Leach. - - - - -

En su funcionamiento, el aparato debe pasar primero por un modo de puesta en marcha antes de que los cilindros alcancen una temperatura suficientemente alta para sostener la reacción.

5. Se aplica energía de puesta en marcha a los calentadores del acumulador vapor y simultáneamente al reactivo en el cilindro de reactivo designado y dirigido por la válvula de control 40. Como se ha dicho antes, el metal reactivo del reactivo 18 se

10. convierte en un calentador de resistencia por virtud de la corriente que se le aplica y la masa de hilos metálicos altamente compactada se calienta rápidamente al calor rojo. El voltaje y la corriente que se suministran para lograr este resultado se pueden determinar fácilmente por una persona con habilidad ordinaria en la especialidad. Mientras tanto, el vapor es

15. generado en el acumulador de vapor 20 y dirigido a través de la tubería de vapor 26 al extremo de entrada del cilindro Nº 4 en donde se calienta adicionalmente por medio del elemento calentador de vapor de agua 16. El vapor supercalentado que sale del

20. cilindro Nº 4 es dirigido por la válvula de control 40 a cualquiera de los cilindros Nº 3 o al cilindro Nº 5 dependiendo del grupo de cilindros que sea designado por la válvula de control 40 para el modo de generación de hidrógeno. Para los fines de esta exposición, asumiremos que los cilindros nos. 1-3 estarán

25. en el modo de generación de hidrógeno y el vapor, en consecuencia, es dirigido por la válvula de control 40 al cilindro no. 3.

Como ya se ha dicho, el metal reactivo 18 del cilindro no. 3 ha sido precalentado al calor rojo. Al llegar el vapor de agua y pasar a través del cilindro no. 3, la reacción entre el vapor de agua y el metal reactivo se vuelve exotérmica. El gas hidrógeno es desplazado del vapor de agua y pasa a través de los cilindros nos. 2 y 1. - - - - -

5.

El sistema de control en secuencia automático (no ilustrado) conmuta la energía eléctrica del cilindro no. 3 y completa un circuito dirigiendo energía eléctrica al cilindro no. 2 para precalentar el catalizador 18 para la toma exotérmica, abriendo después el circuito al cilindro no. 2 y cerrando el circuito al cilindro no. 1 para la misma función. Una vez que los tres cilindros están funcionando exotérmicamente, no es necesario suministrarles más energía eléctrica. Refiriéndonos por un momento a la figura 3, se verá que la corriente de vapor de agua y de hidrógeno a través del aparato que se ilustra con las flechas, pasa a través del cilindro no. 4 en donde el vapor de agua es precalentado y entonces a través de los cilindros nos. 3, 2 y 1 de los cuales pasa al múltiple de hidrógeno 30 y la bomba de hidrógeno 32 para suministrar a través del conducto 34 al tanque de reserva de hidrógeno 38 y al suministro de hidrógeno del motor 36. - - - - -

10.

15.

20.

Cuando se determina por el sistema de vigilancia que la cantidad de reactivo 18 predeterminada en los cilindros 1-3 se ha convertido en el óxido, el sistema de control pone en

25.

marcha los cilindros nos. 5 a 7 de la misma manera. Al alcanzarse la temperatura exotérmica en los cilindros 5-7, la energía eléctrica es cerrada a estos cilindros y los circuitos se cierran a los cilindros 1-3 para elevar su temperatura al punto de disociación de los óxidos metálicos. Al disociarse los óxidos metálicos, se hace pasar ya sea vapor de agua o una pequeña cantidad de hidrógeno a través de estos cilindros para acelerar el ciclo de reducción y sacar el oxígeno de los cilindros. Así pues, podrá verse que el sistema continúa funcionando y se realizan los ciclos entre la generación de hidrógeno y la regeneración de reactivos, habiendo siempre tres cilindros que están generando hidrógeno y tres que están reconstituyéndose para su siguiente ciclo de producción. Al continuar funcionando el sistema en este modo cíclico, todo el colado de cilindros de cerámica alcanza el equilibrio de temperatura a entre aproximadamente 1037°C y 1093°C. De esta manera, el sistema eléctrico que percibe este nivel de temperatura automáticamente se para, proporcionando energía eléctrica a excepción del acrecientamiento necesario para los niveles de disociación durante la regeneración del reactivo (si es necesario).

El sistema completo ya ha sido descrito por referencia a la figura 2 y el sistema de hidrógeno ha sido descrito por referencia a la figura 3. Para tener la comprensión completa del funcionamiento del aparato, se describirán ahora varios otros sub-sistemas. Por ejemplo, el sistema de suminis-

- tro de combustible es una parte necesaria del sistema total. El sistema de suministro de combustible utiliza un depósito o tanque 46 análogo al depósito de gasolina de un automóvil. De hecho, el tanque de gasolina usado actualmente en un automóvil
5. se puede utilizar como depósito de agua añadiendo un circuito de tubería adicional y volviendo a dirigir la tubería de suministro de combustible actual que conecta el tanque de combustible y el carburador al acumulador de agua por un extremo y al múltiple de admisión del motor por el otro. - - - - -
10. Según ya se ha descrito, la tubería de alimentación 22 conecta el tanque de combustible y el acumulador de vapor de agua 20 y la línea de retorno 24 se provee también entre el acumulador de vapor de agua 20 y el tanque de combustible. Esto proporciona dos condiciones importantes. En primer lugar
15. se asegura un suministro constante y adecuado de agua al acumulador de vapor de agua 20. Esto es importante debido a la variación de demandas de carga impuestas por el conductor del automóvil. La tubería de retorno 24 se conecta a una tubería vertical de derrame interna 44 ilustrada en la figura 4. La tu-
20. bería vertical 44 regula el nivel de agua en el acumulador de vapor 20. En segundo lugar, la tubería de retorno 24 recircula el exceso de agua nuevamente al tanque de suministro principal 46 y actúa como unidad de intercambio térmico para recircular el agua calentada al tanque principal. Así pues, el tanque de
25. combustible 46 actúa como un gran sumidero de calor para acumular el calor sensible que remueve el posible exceso de calor

de la unidad principal que se disipa en el tanque de agua. Igualmente, al mantener la temperatura en el tanque de suministro principal 46 a entre aproximadamente 51.8°C y 85.5°C, se evita cualquier posibilidad de congelación durante el funcionamiento móvil. Una cantidad nominal de alcohol en el tanque de suministro principal 46 evitará la congelación fuerte durante los períodos nocturnos de tiempo frío. El alcohol no interferirá con la reacción en el aparato. - - - - -

10. El acumulador de vapor 20 puede ser considerado como un tanque de agua muy caliente que proporciona vapor por la ebullición del agua. Cuando se genera un exceso de vapor, la presión sube en el sistema y el vapor se condensa en el agua del acumulador, con lo cual se calienta el mismo. Cuando la presión baja, el agua hierve, abasteciendo la deficiencia de vapor de agua. Este es un principio autorregulador muy básico y simple. - - - - -

20. El acumulador de vapor de agua interior 20 tiene cuatro elementos calentadores eléctricos 48 que proporcionan un calor adecuado para generar vapor de trabajo en de 10 a 15 segundos. Después de que el sistema completo ha estado funcionando durante un tiempo suficiente para que tenga lugar la reacción exotérmica de la producción de hidrógeno para calentar el volumen entero de la

25.

masa de la unidad encerrada dentro de la caja de espuma de cerámica 44, los calentadores 48 serán conmutados automáticamente. Podrá verse también por la figura 4 que el vapor de agua pasa del acumulador de calor 20 a través de la tubería de vapor de agua 26 para inyectarse al cilindro no. 4 a través de una boquilla adecuada 50. Los cilindros de reacción y los componentes relacionados se ilustran esquemáticamente en la figura 4 en 52. Igualmente, se provee una tubería de retorno de vapor de agua 54 para que regrese el exceso de vapor de agua al acumulador 20. Además, según será evidente más adelante el exceso de hidrógeno y de oxígeno se puede regresar también por la tubería 54 y convertirse catalíticamente de nuevo en agua que se añade al acumulador 20. - - - - -

Se ha calculado antes que un motor de automóvil de 200 HPS requerirá 18.883 lts. de vapor de agua por segundo a una presión de 1 atmósfera para proporcionar hidrógeno para el funcionamiento a plena potencia del motor. Reconociendo que estas cifras son el requerimiento teórico calculado para el tamaño de motor elegido, el sistema total deberá ser capaz de proporcionar un mínimo de cuando menos una capacidad de 100% adicional para cubrir las pérdidas naturales inherentes en la ineficiencia de la energía del automóvil. El sistema deberá proporcionar también elementos para generar capacidad adicional para anticiparse a las demandas de fuerza periférica del equipo, por ejemplo, el aire acondicionado y otros accesorios.

La capacidad volumétrica del sistema en litros se determina por la ecuación $V = \pi R^2 \times L$ en donde V es el volumen en litros, π es 3.1416, R es el radio del cilindro, L es la longitud del cilindro y D es el diámetro del cilindro. Asumiendo

5. que se usen tres cilindros a la vez en el modo de generación de hidrógeno y que los cilindros tengan 10.18 cm de diámetro y 91.49 cm de largo, se requerirá entonces un volumen, de 22,244 cm^3 , o sea 22.244 l. Como puede verse por estos cálculos, cada unidad de trabajo de los tres cilindros proporciona acumulativamente
10. una capacidad volumétrica suficiente para que se logre la capacidad de vapor de agua requerida simplemente inyectando el vapor de agua en una cantidad tal que la unidad se llene y se vacíe de una a tres veces por segundo. La velocidad del vapor de agua no puede llegar a ser problema a este régimen de consumo debido a que cae dentro de la escala de 2.74 m a 8.23 m por seg. El sistema se diseña de manera tal que la presión del vapor de agua pueda aumentarse a más de 10.2 atmósferas. Esto aumentará el rendimiento de vapor de agua del sistema de 1 a 10 atmósferas. La corriente volumétrica de vapor de agua se reduce
15. proporcionalmente debido al peso del vapor de agua a 10 atm., que es de 4.805 a 98.099 g/lt., en comparación con el que tiene a 1 atm., en que el vapor de agua pesa 0.5974 g por litro. - -
- 20.

- Considerando el reactivo 18, es importante que el área de corte seccional de la pieza continua de reactivo sea de volumen suficiente para que una posible falla de funcionamiento
- 25.

5. en la sincronización del ciclo, que daría como resultado una exposición severamente alargada del catalizador al ciclo de generación de hidrógeno, no convirtiera toda el área de corte seccional en óxido. En general, es conveniente que el proceso de oxidación se confine a aproximadamente el 80% de catalizador; puesto que si la conversión es de cualquier manera mayor el catalizador se debilitará físicamente y una vibración prolongada podrá romper su continuidad. - - - - -

10. El sistema de control se programará para aprovechar otro descubrimiento interesante. Se ha descubierto ahora que el número de oxidación del óxido metálico, ya sea de hierro, manganeso o una aleación de los dos, puede relacionarse definitivamente para medir la resistencia óhmica eléctrica. El aumento en el número de oxidación aumenta la resistencia óhmica en una gran cantidad, y este fenómeno es repetible. Como la oxidación comprende una pérdida de electrones, este fenómeno es predecible. - - - - -

20. Es sabido también que la temperatura afecta la resistencia óhmica eléctrica, si bien este efecto no es tan predecible como el efecto de oxidación. En cualquier caso, se sabe ahora que entre más alto es el número de oxidación, más alta es la resistencia óhmica que se opone al flujo de corriente en el ciclo de calentamiento. Así pues, vigilando la resistencia continuamente sobre una base de muestra sincronizada, puede determinarse con precisión la cantidad de reactivo que se convierte al óxido. La integridad de la unidad se protege entonces por

25.

lo que toca a la fuerza y la corriente en la capacidad portadora pero sin permitir nunca que el proceso de oxidación convierta más del 80% del volumen de corte seccional del metal. El restante 20% permanece en el núcleo de la longitud de metal. Esto proporciona una resistencia física adecuada y suficiente capacidad portadora de corriente. - - - - -

5.

Como protección adicional, sin embargo, puede proveerse un elemento calentador de resistencia separado e independiente, sin embargo, dentro de la masa de metal reactivo. Esto se describirá con más detalle con referencia a otra modalidad. Debe advertirse también que la reacción exotérmica del ciclo de generación de hidrógeno crea temperaturas de 982 a 1093°C que se mantienen durante todo el período de reacción. La masa aisladora de cerámica de la unidad contendrá y preservará de manera efectiva estas temperaturas. De acuerdo con lo anterior, cuando un grupo de cilindros se conmuta del modo generador de hidrógeno al modo de reconstitución del catalizador, la temperatura permanecerá a entre 983 y 1093°C y sólo tendrá que elevarse otros 111 a 188°C. La energía eléctrica necesaria para esta pequeña elevación de temperatura es nominal y puede suministrarse mediante el sistema eléctrico del auto. - - - - -

10.

15.

20.

EJEMPLO II

Volviendo ahora a la segunda modalidad del aparato de la invención, se dirigirá la atención a la figura 5 en la cual

se puede ver una unidad llamada "central de fuerza doméstica", y que se indica en general con el número 56. En esta unidad hay dos cámaras de reacción 58 y 60 formadas por un par de tubos de reacción dispuestos concéntricamente 62 y 64. Los tubos deben mantenerse en su sitio mediante los conjuntos de cierre extremo 66 y 68. Cada una de las cámaras de reacción 58 y 60 se carga con un reactivo 18 de cualquier manera adecuada según ya se ha descrito. - - - - -

El agua entra al acumulador de vapor de agua 20 a través de la tubería de entrada 22. La tubería de retorno de agua 24 hace posible la recirculación del agua a través del tanque de almacenamiento de agua (no ilustrado). Como en el caso del acumulador de vapor de agua descrito con referencia a la primera modalidad, se proveen los elementos calentadores 48 para mantener la temperatura requerida en el acumulador de vapor 20. El vapor de agua del acumulador de vapor de agua 20 pasa a través del conducto 26 y la válvula de control 40 a una de las cámaras de reacción 58 y 60. Para fines de ilustración, la válvula de control 40 de la figura 5, se ilustra dirigiendo el vapor de agua a la cámara de reacción exterior 58. Al pasar el vapor de agua sobre el reactivo calentado 18, el hidrógeno es generado y el reactivo se convierte en el óxido. El hidrógeno sale entonces del aparato por la salida 70. Mientras tanto, encontrándose la cámara de reacción exterior 58 en el modo de generación de hidrógeno, la cámara interior 60 se encuentra en el modo de regeneración de reactivo. En la modalidad ilustrada, para el fin de purgar la cámara de reacción interior 60 del oxí-

geno al ser liberado, se desvía una cantidad medida de hidrógeno a través de las aberturas de entrecruce de hidrógeno 72 y esta mezcla de oxígeno e hidrógeno se ventila a través de la salida 74 del conjunto de cierre de extremo 68. - - - - -

5. Volviendo a la figura 6, el sistema eléctrico de la unidad completa se ilustra esquemáticamente. En general, el funcionamiento de la unidad completa es regulado por el elemento de control digital 76 y el elemento de intercara 78. Se verá que estos elementos de control regulan los elementos calentadores 48 del acumulador de vapor de agua 20, el motor accionador de válvula 42, los elementos calentadores 80, 82, 84 y 86 y el generador termoeléctrico 28. En la modalidad ilustrada, el catalizador 18 no se calienta haciendo pasar corriente a través del mismo como en la primera modalidad, sino más bien, se forma alrededor de los elementos calentadores 80, 82, 84 y 86 que proporcionan el calor adicional necesario para poner en marcha y para los modos de regeneración de reactivo. Se apreciará también que los cilindros exterior e interior 62 y 64 se forman igualmente de una cerámica y se revisten con un material adecuado, por ejemplo de acero inoxidable y que hay un intercambio térmico considerable entre las dos cámaras de reacción 58 y 60 a través de la pared de tubo interior 64. Así pues, la reacción exotérmica del modo de generación de hidrógeno de una cámara de reacción proporciona calor para mantener la otra cámara de reacción a una temperatura alta, de modo que sólo tiene que suministrarse una pequeña cantidad de fuerza para elevar la temperatura a un grado ligeramente más alto para disociar o desproporcionar el
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

óxido metálico. - - - - -

EJEMPLO III

La tercera modalidad preferida de la invención que se ilustra en las figuras 7 a 11 se expondrá usando metal mangane-

5. so como catalizador. Según ya se ha dicho, el elemento mangane-
so forma una variedad de óxidos incluyendo MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ,
y MnO_2 . Los óxidos de la fórmula Mn_3O_4 pueden describirse tam-
bién como $MnO \cdot Mn_2O_3$ y contienen $1/3$ de los átomos metálicos en
estado de oxidación $+2$ y $2/3$ en el estado de oxidación $+3$. La
10. estructura de estos óxidos consiste de redes iónicas en donde
los iones Mn^{+2} , Mn^{+3} y los iones O^{-2} alternan en una variedad
de patrones regulares. A las temperaturas y presiones ordinarias
todos los óxidos indicados arriba son termodinámicamente estables
con respecto a la descomposición al metal y gas oxígeno. Los óxi-
15. dos de manganeso en estado de oxidación diferente deben tener
estabilidades relativas diferentes y en consecuencia, tienen la
capacidad para disociarse o desproporcionarse parcialmente. Estas
reacciones, sin embargo, no tienen lugar en grado percible al-
guno a las temperaturas ordinarias. Por ejemplo, el MnO_2 se diso-
20. cia nominalmente a $535^{\circ}C$ y el Mn_2O_3 se disocia nominalmente a
 $1080^{\circ}C$. Se ha encontrado que el aumento de la temperatura y/o la
presión acelera el proceso de disociación en lo que parece ser
una manera lineal. Puede decirse que el manganeso funciona como
reductor para remover el oxígeno del vapor de agua, secuestrando
25. el oxígeno. - - - - -

Se dirigirá ahora la atención a la figura 7 que muestra el aparato de esta modalidad designado en general con el número 86. El aparato incluye los cilindros interior y exterior 88 y 90 dispuestos concéntricamente de una manera similar a la de la modalidad ilustrada en las figuras 5 y 6. El reactivo 18 tiene la forma de astillas de forma irregular y tamaños al azar y se empotra dentro de la masa de rebaba de manganeso un elemento calentador que comprende un tubo de cerámica que es pequeño 92 que lleva el elemento calentador 94 empotrado en un material inerte 96 que no es conductor de la electricidad. Ese material será, por ejemplo, de sílice. Los cilindros de reacción 88 y 90 se aseguran en su sitio por medio de las placas de extremo 98 y 100 y las barras sujetadoras 102 que se aseguran mediante cualquier elemento adecuado, por ejemplo, las tuercas 104. Una válvula de control 106 regula el funcionamiento del dispositivo. La construcción de la válvula de control 106 se describirá con más detalle en lo que sigue, pero funciona para dirigir la corriente de vapor de agua al aparato así como para dirigir la corriente de hidrógeno y de oxígeno dentro y fuera del aparato. La válvula divisora 108 proporciona un elemento conveniente para dirigir la salida del aparato ya sea a donde vaya a realizar un trabajo útil o para recircularla al acumulador de vapor de agua (no ilustrado). El acumulador de vapor de agua es el mismo que se ha ilustrado en las modalidades anteriores y no tiene por qué exponerse adicionalmente en el presente. El elemento de control completo 110 regula el funcionamiento completo

del aparato. Como en las modalidades anteriores, el elemento de control completo es convencional y comprende elementos adecuados para medir los varios parámetros como la temperatura, la presión, la composición del catalizador y similares, calculando la información deseada y manteniendo el funcionamiento del aparato.

5. El aparato completo se encierra en el material de espuma de cerámica de la Patente de los Estados Unidos No. 3,762,935, según se ilustra en 112 en la figura 8. - - - - -

10. Para comprender mejor el funcionamiento del aparato, se dirigirá ahora la atención a la figura 9. El agua entrará al acumulador 20 a través de la entrada 22 provayéndose la salida de recirculación 24 para el mismo fin que en las modalidades anteriores. El vapor de agua fluye a la válvula reguladora 106 a través de la tubería de vapor de agua 26. Nuevamente, sin entrar en los detalles de construcción de la válvula de control 15. 106 de momento, se advertirá que comprende en general las cuatro secciones indicadas A,B,C, y D, respectivamente. En la figura 9 se ilustra la válvula en la posición que tomaría para generar hidrógeno la cámara de reacción 114 definida por el tubo de reacción interior 90 y para regenerar el reactivo en la cámara de reacción exterior 116 definida por el espacio anular entre 20. el tubo de reacción interior 90 y el tubo de reacción exterior 88. Se apreciará que el vapor de agua pasa a través de la tubería de vapor de agua 26 a la sección C de la válvula de control 25. 106 y luego se deja pasar a través del conducto 118 al múltiple

- de vapor de agua 120 y después a la cámara de reacción 114. Al pasar del vapor de agua a la cámara de reacción 114 y hacer contacto con el reactivo caliente 18 se genera hidrógeno y se hace pasar al múltiple de hidrógeno 118. Del múltiple de hidrógeno 118, el vapor de agua pasa a través del conducto 120 a la
5. sección A de la válvula 106 y de la sección A de la válvula 106 al conducto 122. En el divisor T 124 una proporción predeterminada de hidrógeno se desvía por el conducto 126 a la sección D de la válvula 106 y de la sección D de la válvula 106 a la cámara de reacción exterior 116 en donde está teniendo lugar la regeneración del reactivo. Volviendo al divisor T 104, la corriente de hidrógeno puede seguirse a través del conducto 128 a la
10. sección A de la válvula divisora 130. La válvula divisora 130, que se describirá con más detalle en lo que sigue, se muestra en una posición en la cual el hidrógeno pasa nuevamente al acumulador de vapor de agua 20 a través del conducto 132. La razón de esto se hará evidente a medida que prosiga esta descripción. -
- 15.

- Mientras el hidrógeno es generado en la cámara de reacción 114, el óxido metálico de la cámara de reacción exterior 116 es reducido nuevamente al metal y a oxígeno que se libera y es deslavado de la cámara de reacción por la cantidad medida de hidrógeno que entra de la sección B de la válvula 106. El oxígeno mezclado con la pequeña cantidad de hidrógeno pasa a través del conducto 134 a la sección D de la válvula de control
20. 106 y después nuevamente a través del conducto 136 a la sección B de la válvula divisora 130. Nuevamente, la válvula divisora 130 se ilustra en una posición en la cual este oxígeno e hidró-
- 25.

- geno mezclados se recirculan a través del conducto 138 al acumulador de vapor de agua 20 nuevamente. El hidrógeno y el oxígeno que entran al acumulador de vapor de agua 120 a través de los conductos 132 y 138 hacen contacto con el reactivo 140 en
5. donde se convierten en agua. La razón de recircular el hidrógeno y el oxígeno nuevamente al acumulador de vapor de agua 20 y convertirlos catalíticamente nuevamente en agua se explica fácilmente. Recordando que este aparato se usa en un ambiente comercial en el cual tendrá que suministrar hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y oxígeno sobre demanda para una operación de
10. fabricación, por ejemplo, un horno usado en la fabricación de cemento, un agregado, o algo similar, se apreciará que el aparato 86 debe funcionar constantemente para evitar retrasos o retardos causados por la puesta en marcha. Así pues, se mantiene en funcionamiento recirculando entre la regeneración de
15. hidrógeno y la regeneración de catalizador de las cámaras de reacción 114 y 116 con el hidrógeno y el oxígeno producidos recirculados nuevamente al acumulador de vapor de agua 20 en donde se convierten catalíticamente nuevamente en agua. Al haber
20. demanda de hidrógeno o de hidrógeno y oxígeno como combustibles, la válvula divisora 130 se mueve a la segunda posición en donde el hidrógeno fluirá fuera del conducto 142 y fluirá una mezcla de hidrógeno y de oxígeno a través del conducto 144.

- Volviendo a la figura 10, se ilustra el aparato 86 con
25. la válvula de control 106 en su segunda posición con lo cual el

- hidrógeno es generado en la cámara de reacción exterior 106 mientras el reactivo es regenerado en la cámara de reacción interior 114. El vapor de agua pasa del acumulador de vapor de agua 20 a través del conducto 26 a lo que se ilustra esquemáticamente como la sección superior de la sección C de la válvula de control 106. De la válvula de control 106, el vapor de agua pasa a través del conducto 146 a la cámara de reacción 116 en donde el hidrógeno es generado y pasa a través del conducto 134 a la sección B de la válvula de control 106. De la sección B de la válvula de control 106 una proporción medida de hidrógeno se desvía al divisor T 148 para la sección D de la válvula de control 106 y de ahí a la cámara de reacción interior 114 para sacar el oxígeno de la misma y que sea liberado por el catalizador. El resto del hidrógeno pasa a través del conducto 126 al conducto 128 y de ahí a la sección A de la válvula divisora 130. El oxígeno y el hidrógeno que emergen de la cámara de reacción interior 114 pasan por el conducto 120 a la sección A de la válvula de control 106 y después a través del conducto 136 a la sección B de la válvula divisora 130. Debe advertirse que las válvulas de control de flujo 150 y 152 se proveen en los conductos 154 y 156, respectivamente, para regular el flujo de hidrógeno a cualquier cámara de reacción que se esté usando para regenerar el reactivo. - - - - -

- Se advertirá que el modo de puesta en marcha del aparato 86 no ha sido expuesto, pero cualquier persona con una habilidad

ordinaria en la técnica apreciará que la puesta en marcha se realiza de la misma manera que la puesta en marcha del aparato de las dos modalidades anteriores. - - - - -

5. Serán evidentes también varias otras ventajas de esta modalidad. - - - - -

10. La válvula directora 130 se puede hacer funcionar a mano o automáticamente, para desviar la totalidad o una porción del hidrógeno y de la mezcla de hidrógeno y oxígeno por las tuberías 142 y 144. Así pues, si esta modalidad se usara en un automóvil, se apreciará que la aceleración puede lograrse regulando la válvula directora 130, y, igualmente, que se proveerá una mezcla estequiométrica de hidrógeno y de oxígeno al motor del automóvil para la combustión de manera que no tenga que usarse para la combustión el aire exterior, que es principalmente nitrógeno. La posibilidad de que se emitan óxidos de hidrógeno del motor, en consecuencia, se disminuye o se elimina. Además, si bien esta modalidad ha sido descrita anteriormente, en términos de suministrar una mezcla de combustible a un procedimiento de fabricación comercial, puede suministrarse también esta mezcla a un horno para usarse en el calentamiento de un edificio o se puede suministrar la mezcla a una celda de combustible que generará electricidad para usarse en el hogar u otro edificio. Además, puede tomarse hidrógeno puro de la línea 142 para su reacción subsecuente con nitrógeno para producir amoníaco de una manera eficiente y económica, amoníaco que se usará

15.

20.

25.

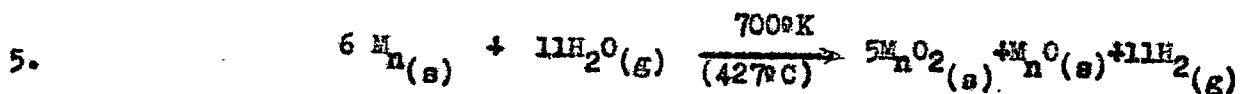
para cualquiera de los muchos fines conocidos, tales como la fabricación de fertilizantes. - - - - -

Se apreciará que si bien la regeneración del reactivo ha sido descrita con referencia a la desproporción del óxido

5. metálico con el oxígeno evolucionado que sale de la cámara de reacción con cierta cantidad de hidrógeno, lo que ocurre de hecho es más complejo. El hidrógeno que entra a la cámara de reacción en donde tiene lugar la regeneración del catalizador de hecho reduce una porción del óxido metálico al metal por la eliminación
10. del oxígeno y moviendo el oxígeno fuera de la cámara al mismo tiempo que ocurre la desproporción y el oxígeno liberado en esta reacción sale de la cámara. Se recordará que el Mn_2O_3 se desproporciona de hecho a temperaturas superiores a $1,080^{\circ}C$ y que la reacción de generación de hidrógeno se está realizando a $1077^{\circ}C$.
15. De hecho, el vapor de agua que entra a la cámara de reacción donde tiene lugar la generación de hidrógeno se encuentra a una temperatura de $183^{\circ}C$, y esta temperatura más baja mantiene el Mn_2O_3 en la cámara a una temperatura apenas por debajo del nivel de la desproporción. No entra vapor de agua a la cámara de
20. reacción en donde tiene lugar la regeneración del reactivo, sin embargo, y las temperaturas de reacción generadas por la generación de hidrógeno en la otra cámara de reacción elevan la temperatura dentro de la cámara de reacción en el modo de regeneración de reactivo a los niveles de la desproporción. Se recordará
25. que la construcción de cerámica de los tubos de reacción pasa el

calor libremente entre las cámaras. - - - - -

Una consideración del peso de los reactivos, el peso del rendimiento del producto y la temperatura de trabajo se encuentra ahora obligada. - - - - -



$\Delta H_{\text{form}}^{700^{\circ}}$: 0 11(-65.9) 5(-126.4) -92.6 0

$\Delta S^{700^{\circ}}$: 6(+8.2) 11(+51.2) 5(+15.9) +17.2 11 (+37.4)

$\Delta H_{\text{reacc.}}^{700^{\circ}}$: -724.6 - (-625.9) = -98.7 kilocalorías/mol - ecn.

$\Delta S_{\text{reacc.}}^{700^{\circ}}$: 4508.54 - (4612.4) = -103.9 calorías/mol-ecn x grados

10. $T \Delta S = 700 \text{ grados} \times (-103.9) = -72.73 \text{ kcal/mol-ecn.}$

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

$\Delta G = -98.7 - (-72.73) = -25.97 \text{ Kcal/mol-ecn (exotérmica)}$

$\Delta G = -25.97 \text{ Kcal/mol-ecn.}$

Pesos Moleculares y Fórmula

15. Fórmula:
$$6\text{Mn} + 11\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{MnO}_2 + \text{MnO} + 11\text{H}_2$$

	↓		↓		↓		↓		↓
	6(54.94)		11(18.02)		5(86.93)		(70.93)		11(2.016)
Gramos	392.64		198.22		434.65		70.93		22.176

Requerimiento de Energía Neto por Hora, Operación Total

Mínimo en Kilocalorías

20. (neto) 315,000 Kcal/hora.

Se ha encontrado que la auto reducción o la despropor-

cionación no expulsa la cantidad total de oxígeno combinada con el manganeso, sino sólo el 45.4545%. El oxígeno restante debe eliminarse recirculando un porcentaje (54.5455%) del hidrógeno, a medida que se produce, nuevamente a la cámara de

5. reacción de modo que resida en la fase reductora del ciclo. Esta corriente en movimiento de hidrógeno renueva rápidamente el oxígeno secuestrado y lo lleva de nuevo al acumulador de vapor de agua como se ha descrito antes. - - - - -

10. Dado que el requerimiento neto mínimo es de 315,000 Kcal por hora, debe suponerse que este requerimiento neto de 315,000 es el 45.4545% del volumen total que produce la unidad y para el fin de proporcionar el 54.5455% de rendimiento de hidrógeno para usarse interiormente como corriente de gas reductora. En consecuencia, el rendimiento total requerido será de: - - - - -

15.
$$\frac{315,000}{0.454545} = 893.089.3 \text{ Kcal por hora.}$$

La conversión a rendimiento bruto en gramos, puesto que el gas hidrógeno es de 75600-80136 Kcal por 28.32 l.; - - - - -

$$\frac{893.0893 \text{ Kcal/hora}}{75600 \text{ Kcal/hora}} = 334,585 \text{ l/hora.}$$

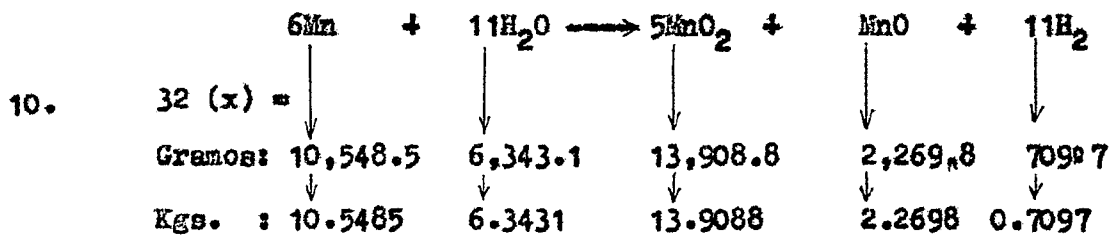
20. Como el hidrógeno, H₂, gaseoso, pesa 2.41 g. por 28.32 l^o, convertimos 334,585.5 l/hora a gramos multiplicando: - - - - -

$$334,585.5 \text{ l/hora} \times 2.41 = 22,091.69 \text{ g. por hora.}$$

Hay varias variables que pueden considerarse para regular

el volumen de rendimiento bruto, por ejemplo la multiplicación de la fórmula original por un múltiplo mayor o la aceleración del ciclo para acortar los períodos de tiempo, o el aumento de la presión de vapor de agua, presentando, en consecuencia, una

5. mayor masa de agua al manganeso reactivo en un período de tiempo más corto. Usando una combinación de algunos de estos métodos y eligiendo arbitrariamente un multiplicador de 32, podemos determinar las masas reactivas: - - - - -



Como la unidad está produciendo continuamente en cualquiera de una u otra de las cámaras de reacción, podemos ahora

15. determinar la duración de un ciclo: - - - - -

$$\frac{22,091.69 \text{ (gramos/hora)}}{709.7 \text{ (gramos/ciclo)}} = 31.1282 \text{ ciclos/hora}$$

Podemos acelerar al número de ciclos y lograr lo siguiente: - - - - -

$$\frac{22,091.69 \text{ (gramos/hora)}}{45.0 \text{ (ciclos/hora)}} = 490.9264 \text{ gramos/ciclo}$$

20. y luego acelerar todavía más

$$\frac{22,091.69 \text{ (gramos/hora)}}{60.0 \text{ (ciclos/hora)}} = 368.1948 \text{ gramos/ciclo}$$

Se ha mostrado que 31.1282 ciclos por hora (de casi dos minutos cada uno) producirán un rendimiento en bruto de 22,091.69 gramos por hora. Se sigue que podemos acelerar el período de ciclo, como se ha mostrado también, pero aumenta la entrada de

5. vapor de agua al aumentar la presión de vapor en proporción (y densidad) y esto aumentaría el rendimiento bruto y neto de hidrógeno, H_2 . Por ejemplo, 45 ciclos/hora x 709.7 (gramos H_2 /ciclo) = 31,936 gramos/hora
o bien: 60 ciclos/hora x 709.7 (gramos H_2 /ciclo)
10. = 42,582.0 gramos/hora

Para lograr esto, es sólo esencial que continuemos aumentando el suministro de moléculas de vapor de agua en proporción directa a la disminución del tiempo de reacción. - - - - -

15. Por supuesto, este método de aumentar el rendimiento tiene un límite controlado por las velocidades de reacción y las temperaturas. Debe advertirse en este punto que el consumo de hecho de agua es a lo máximo de sólo 45.4545 por ciento de la cantidad que se convierte en vapor de agua. - - - - -

20. Estamos físicamente recirculando 54.5455 por ciento del volumen y peso del agua continuamente, convirtiéndolo en vapor de agua, después convirtiendo el vapor de agua en hidrógeno y oxígeno y reformando el hidrógeno y el oxígeno en vapor de agua.

Asumiendo que la unidad sea un sistema cerrado para esa cantidad de agua, entonces nuestro consumo total de agua será

solamente la cantidad requerida para producir las 315,000 Kcal que originalmente deseábamos, que se extraen a través de la válvula directora 130 y se suministran para la combustión o cualquier uso conveniente. - - - - -

5. Se recordará que el uso en bruto o conversión de 6,343.1 gramos de agua se calculó como para producir 709.7 gramos de hidrógeno. Corriendo la unidad, en consecuencia a la producción máxima el consumo de agua se mantiene a 45.4545 por ciento de la cantidad convertida constantemente en vapor de agua. Así pues,
10. $0.454545 \times 6,343.1$ gramos/ciclo convertidos = 2,883.2244 gramos.

Asumiendo que trabajemos la unidad a un régimen de 30 por ciento de extracción, $6,343.1$ gramos/ciclo convertidos $\times 0.454545$ = 2,883.2244 gramos: - - - - -
entonces: $0.30 \times 2,883.2244$ = 864.9673 gramos H_2 consumidos. - -

15. Consideraciones de desequilibrio

20. La estructura de la válvula directora es de naturaleza tal que cuando se extrae hidrógeno se extrae también la cantidad de equilibrio de oxígeno al mismo tiempo. Esto proporciona oxígeno para la combustión del hidrógeno (si se desea) y el hidrógeno restante y el oxígeno restante se desvían al acumulador de vapor en donde la rejilla catalizadora reforma el hidrógeno con el oxígeno para producir vapor de agua para otro ciclo. Se advertirá que esta reformación del agua y la evolución de calor inherente a esta reacción de hecho disminuye el requerimiento de energía normal-

mente requerido para convertir el agua en vapor de agua. - - -

Se ha mostrado también que el consumo real de agua sería de 2,883.2244 gramos por ciclo a 31 ciclos por hora, con una presión de vapor de 10.85 Kg/cm². El consumo es en consecuencia: - - - - -

5.

$$\begin{aligned}
2,833.2244 \times 31 &= 89,379.9564 \text{ gramos/hora} \\
&= 89.3799 \text{ kilogramos/hora} \\
&= 88.26 \text{ litros/hora}
\end{aligned}$$

Energía de precalentamiento requerida

10.

1. el catalizador

a) El calor específico de Mn = 0.250

b) Se calcula que se necesita un mínimo de 10,548.5 gramos de manganeso para cada una de las dos cámaras de reacción, siendo el requerimiento total: - - - - -

15.

$$10,548.5 \times 2 = 21,097.0 \text{ gramos en total.}$$

c) Es necesario elevar la temperatura del manganeso a aproximadamente 500°C para permitir la pequeña caída de temperatura debido al efecto de enfriamiento del vapor de agua que se encuentra a aproximadamente 183°C antes de que se empiece a mantener por sí sola la reacción exotérmica. - - - - -

20.

$$\begin{aligned}
\text{d) Así pues: } 21,097.0 \times 0.250 \times 500^\circ\text{C} &= 2,637.125.0 \\
&= 2,637,125.0 \text{ calorías} \\
&= 2,637.13 \text{ kilo calorías}
\end{aligned}$$

2. Los tubos de cerámica.

a) El calor específico del Al_2O_3 de los tubos de cerámica a $500^\circ C = 0.245$ - - - - -

b) Es necesario calentar a un total de 10.206 gramos de Al_2O_3 a $500^\circ C$. En consecuencia, el calor necesario es: - - -

5. $0.25 \times 10,206 \times 500^\circ C = 1,250,235$ calorías
 $= 1,250.24$ kilocalorías

3. El agua

a) Se requieren 300,812 cal para convertir 454 g de agua en vapor a 10.89 Kg/cm^3 y $182.9^\circ C$. - - - - -

10. b) Convirtiendo 3.63 l de agua en vapor de agua para la puesta en marcha, el calor necesario es: - - - - -
 $3.63 \times 300,812 \text{ (Kg/cal)} = 1,091,947.56$ cal.

4. Convirtiendo la energía de precalentamiento de cal a kilovatios hora, $2,367.13 + 1,250.24 + 1,091.94 = 4,709.71$ Kcal, y
15. $4,709.71 \text{ Kcal} \times 2.928 \times 10^{-4} \text{ kw/H/Kcal} = 7.31 \text{ kw-H}$. - - - - -

Termodinámica del funcionamiento continuo

1. Como se ha mostrado antes, $\Delta G = 25.97$
así que $\Delta G = 25.97$ kilocalorías/moles-ecn.

2. Los moles que nos conciernen son los de los óxidos de manganeso de la fórmula, a saber, MnO_2 y MnO , y la fórmula requiere un total de 6 moles para que haya equilibrio. - - - - -

3. Nuestro multiplicador fue 32, en consecuencia: $32 \times 6 = 192$

moles. - - - - -

4. Para calcular la energía libre (ΔG) de la reacción para un ciclo, se multiplica: - - - - -

$$192.0 \times 25.97 \text{ (Kcal)} = 4986.24 \text{ Kcal/ciclo}$$

5. Para calcular ΔG para una hora, se multiplica: - - - - -

$$4986.24 \frac{\text{Kcal}}{\text{ciclo}} \times 31 \frac{\text{ciclos}}{\text{hora}} = 154,573.44 \text{ Kcalorías/hora}$$

6. La pérdida de calor por radiación de calor del cuerpo de la unidad. - - - - -

10. El cuerpo de la unidad 112 tiene un área de superficie de 2.65 m^2 y como aislante, un factor K de 1.25. - - - - -

Asumiendo una temperatura de trabajo de núcleo de 430 a 450°C y una temperatura en el exterior de 29.5°C y asumiendo un espesor de 12.7 cm (2 materiales), el flujo de calor a través del aislamiento sería nominalmente de 339.07 Kcal/hr- m^2 ,

15. $339.07 \times 2.65 = 895.55 \text{ Kcal/hr}$ - - - - -

7. Energía (calor) requerida por hora para convertir agua en vapor de agua en funcionamiento continuo - - - - -

20. Deben convertirse 198.5 Kg de agua en vapor de agua cada hora de funcionamiento continuo. Como se requieren 663.19 Kcal para vaporizar 454 g de agua en vapor de agua, la energía necesaria por hora es: $663.18 \times 198.54 = 130385.9 \text{ Kcal}$. - - - - -

8. Equilibrio bruto de energía para una hora: - - - - -

	a) <u>Entrada de energía</u>	Kcal
	1) total de precalentamiento =	8293.92
5.	2) requerimiento total para convertir 198.5 Kg de agua en vapor de agua =	<u>130385.91</u>
	entrada total =	138879.82
	b) Salida ΔG en Kcal	154,573.44
	c) 154,573.44 - 138.879.82 (salida) (entrada)	
10.	ΔG neto = 15,693.62 Kcal/hr.	

Función del acumulador de vapor en su relación con el sistema de ciclos

15. El calor total consumido para producir vapor de agua al punto de ebullición correspondiente a una presión determinada, es la suma de su calor latente de vaporización y el calor contenido (a la misma temperatura) en el agua de la cual se forma el vapor. El calor total del vapor de agua aumenta lentamente, pero el calor latente disminuye casi en proporción a lo que el punto de ebullición sube. - - - - -

20. El espacio ocupado por un peso determinado de vapor de agua disminuye aproximadamente en proporción al aumento de la presión. En este sentido el vapor de agua se parece a un gas perfecto sin cambio de temperatura de acuerdo con la ley de Boyle. - - - - -

Estas características físicas describen la ebullición espontánea del agua por el agotamiento del aire sobre la misma.

Esta acción puede ser duplicada con agua caliente a cualquier temperatura y presión. Por ejemplo, el punto de ebullición

5. del agua bajo una presión de 6.805 atm. es de 164.22°C y el punto de ebullición del agua bajo una presión de 10.585 atm. es de 183.09°C. - - - - -

Si en un generador de vapor de agua bajo una presión de 10.585 atm. la presión se reduce a una presión de 6.805 atm,

10. por la extracción de vapor de agua, el agua hervirá espontáneamente, absorbiendo su propio calor al hacer esto, hasta llegar a una temperatura de 164.22°C a la cual el punto de ebullición del agua es ese bajo una presión de 6.805 atm. - - - - -

Debido a esta propiedad de evolucionar vapor de agua bajo la reducción de la presión, los acumuladores de vapor constituyen un depósito de vapor que puede ser empleado como recurso

15. para sobrellevar un período temporal de sobrecarga. En otras palabras, el acumulador proporcionará el vapor más aprisa que lo que el calor ordinario genera el vapor de agua, siendo proporcionada la diferencia por el calor almacenado en el agua misma.

20. Por supuesto esta reserva es finita y debe reemplazarse para permanecer válida. - - - - -

Se hizo antes el comentario de que la re-formación de hidró-

geno y oxígeno en vapor de agua evoluciona calor lo cual es bien sabido que es inherente de la reacción de reformación. De hecho, evoluciona la misma cantidad de calor en la formación de vapor de agua que se requirió para vaporizarlo. Como esta-

5. remos recirculando vapor de agua constantemente a través de la unidad, en la cual se equilibran las reacciones de desplazamiento de hidrógeno y de reformación de vapor de H_2O y puesto que el 54.5455 por ciento del vapor reaccionado continuamente se reformará como vapor, los requerimientos de energía para la conversión de vapor de agua se aplican en la producción de ese vapor de agua al ser consumido en el 45.4545 por ciento del rendimiento de producto que se puede remover en los ciclos y ponerse de nuevo a trabajar. - - - - -
- 10.

La Figura 11 muestra un método de alternativa para dividir el rendimiento de producto entre el mínimo requerido y la recirculación del 54.5455 por ciento del hidrógeno. Como se ha dicho antes, el manganeso se reconstituye por sí mismo por medio de calor solamente hasta el grado de un mínimo de 45.4545 por ciento. El resto del oxígeno es removido por el sobrante de hidrógeno dirigido a través de la cámara de reacción para ese fin. - - - - -

- 15.
- 20.

El oxígeno reducido por el calor y reducido por el hidrógeno sale de la cámara de reacción en la proporción señalada y, en un estado agitado y entremezclado pero separado, entra a la válvula directora 130 en donde el 45.4545 por ciento de esta

- 25.

mezcla de hidrógeno y oxígeno es dirigida a la línea de trabajo al exterior 144 y el 54.5455 por ciento de los gases entremezclados son dirigidos nuevamente al acumulador de vapor para recircularse al vapor de agua por la tubería 138. - - - - -

5. La temperatura de ignición del hidrógeno en oxígeno o aire a la presión atmosférica es 580 a 590°C. La temperatura de ignición del hidrógeno bajo determinadas circunstancias es bastante definida y la escala indicada resulta del hecho de que el hidrógeno y el oxígeno o el aire pueden no mezclarse o combinarse perfectamente. Igualmente, el punto de ignición del hidrógeno baja al aumentar la presión. Esta compresión aumenta la temperatura que, por supuesto, lleva el gas más próximo a la temperatura de ignición. - - - - -
- 10.

15. Se provee una válvula de ventilación automática 158 en la modalidad de alternativa de la Figura 11. Esta válvula 158 es sensible al calor y a la presión o ambas cosas y ventila instantáneamente esta cantidad entremezclada a través de una rejilla de platino que no permitirá nada que no sea vapor de agua formarse en la atmósfera, al aire libre. - - - - -

20. Los límites explosivos o límites de inflamabilidad se pueden definir como la composición límite de un gas combustible y oxígeno o una mezcla de aire más allá de la cual la mezcla no se enciende y continúa quemándose. En otras palabras,

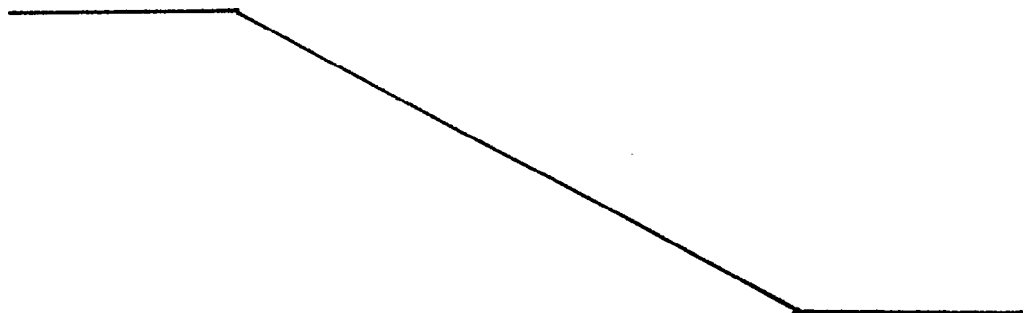
una mezcla de gas y oxígeno fuera de estos límites no puede generar calor a un régimen suficiente como para hacer la combustión auto-impelente bajo las condiciones del experimento.

El límite más bajo de inflamabilidad representa la porción

5. más pequeña de gas que, cuando se mezcla con oxígeno o aire, se quema sin la aplicación continua de calor de una fuente externa. Sobre el límite superior la gran cantidad de gas combustible presente actúa como diluyente y de nuevo la combustión no puede ser autoimpelente. - - - - -

10. En la combustión ordinaria de un gas, la temperatura de la mezcla total de gas y oxígeno no sube hasta el punto de ignición. La combustión se inicia en un solo punto por alguna fuente externa de calor y el calor desarrollado por la combustión sirve entonces para elevar el resto de la mezcla a la temperatura de ignición. Para que esto tenga lugar es necesario que
15. las proporciones de gas y oxígeno de la mezcla se encuentren dentro de los límites de inflamabilidad o de otro modo no tendrá lugar la combustión. - - - - -

20. La escala de límites de inflamabilidad del hidrógeno tanto en el oxígeno como en el aire, a la temperatura y la presión atmosféricas, es como sigue: - - - - -



Gas	Límites como porcentaje por volumen en oxígeno		Límites como porcentaje por volumen en aire	
	porcentaje mezcla límite inferior	porcentaje mezcla límite superior	porcentaje mezcla límite inferior	porcentaje mezcla límite superior
H ₂	4.65	93.9	6.2	71.4

El aumento de la presión sobre la atmosférica hace más estrechos los límites superior e inferior de inflamabilidad del hidrógeno. En consecuencia, a alta presión se requiere más hidrógeno para formar una mezcla de límite inferior, y es necesario más oxígeno o aire para formar una mezcla de límite superior. Como se muestra arriba, la temperatura de trabajo elegida para este ejemplo solamente, es de 427°C. Esta temperatura de trabajo es 153°C inferior a la temperatura de ignición del hidrógeno tanto en oxígeno como en aire. - - - - -

La unidad se puede trabajar de dos modos diferentes. - -

En el primer modo, como se muestra en las Figuras 9 y 10, la unidad rinde un producto de hidrógeno puro a través de la tubería 142 con menos de 1% de oxígeno (fuga.) entremezclado. Este hidrógeno es seguro a cualquier temperatura porque no es inflamable sin un mínimo de 6.1% de oxígeno o de 28.6% de aire. - - - - -

En el segundo modo, como se muestra en la Figura 11, la unidad proporciona una mezcla o combinación entremezclada de hidrógeno y oxígeno. En la modalidad de alternativa que se muestra esquemáticamente en la Figura 11, una cámara 160 de reacción produce 710 gramos de hidrógeno de 6,343 gramos de

valor de agua que entran por la tubería 26. El hidrógeno sale por la tubería 162 y pasa a la sección A de la válvula 164 en donde 387 gramos de hidrógeno se desvían por la tubería 166 a la cámara de reacción 168 en donde se está regenerando el catalizador. El resto del hidrógeno pasa de la válvula 164 a la línea o tubería 170. Mientras tanto, 387 gramos de hidrógeno liberan 3073 gramos de oxígeno en la cámara de reacción 168 y 2560 gramos más de oxígeno son liberados por desproporción. La mezcla de hidrógeno y oxígeno sale de la cámara 168 a través de la tubería 172 de la sección B de la válvula 164. 3284 gramos de la mezcla de hidrógeno y oxígeno pasan a través de la tubería 174 nuevamente al acumulador de vapor de agua 20 en donde se convierten de nuevo en agua por medio del catalizador 140. Los restantes 2736 gramos de la mezcla de hidrógeno y oxígeno pasan por la tubería 176 y la válvula de seguridad 158 a la T 178 en donde se mezcla con el hidrógeno de la tubería 170 y luego se extrae para realizar trabajo útil.--

Si bien el acumulador de vapor de agua funciona a una presión de aproximadamente 10.85 atm, se mantendrá la presión atmosférica para los gases hidrógeno y oxígeno. - - - - -

Debe comprenderse que los gases pueden ser catalizados al salir de la cámara de reacción de manera que se mueva muy poca agua a través de las líneas en lugar de hidrógeno y oxígeno, si se desea para trabajar los gases a 10.85 atm para hacer

las presiones de vapor compatibles con la presión del gas y viceversa. - - - - -

En los cálculos hechos anteriormente para determinar la energía necesaria para el pre-calentamiento, se supuso una

5. cifra de 21,097 gramos de catalizador de manganeso. Esto se basó en una construcción de ejemplo del aparato en la cual el cilindro exterior del aparato 88 tiene un diámetro interior de 15.25 cm y una longitud de trabajo de 81.28 cm y el cilindro exterior 90 tiene un diámetro exterior de 11.43 cm,

10. un diámetro interior de 10.01 cm y una longitud de trabajo de 81.28 cm. De este modo, usando la ecuación para obtener el volumen de un cilindro, $\pi R^2 L$, en donde R es el radio y L es la longitud, el volumen del interior del cilindro 88 es de 14,832.95 cm³, el volumen exterior del cilindro interior 90 es de 8,342.51 cm³, y el volumen interior del cilindro interior

15. 90 es de 8588.78 cm³. Substrayendo el volumen exterior del cilindro interior 90 del volumen interior total del cilindro exterior 88, el volumen de la cámara de reacción anular 116 se calcula en 8490.44 cm³. Así pues, podrá verse que los volúmenes de la cámara de reacción exterior 116 y de la cámara de reacción

20. interior 114 son aproximadamente iguales (8490.44 cm³ vs. 8588.78 cm³). Las astillas al azar de manganeso tienen una densidad de masa de aproximadamente 3.9721 Kg/l. - - - - -

Para una mejor comprensión de la válvula directora 130,

25. se hará referencia a las figuras 12 a 15. La válvula directora

130 comprende el cuerpo 178, el rotor 180, el miembro de portillo de salida 182 y las placas de extremo superior y del fondo 184 y 186, respectivamente. Se advertirá por la figura 13 que la válvula directora 130 se forma de hecho de dos válvulas en tándem, con secciones superior e inferior. Para mayor facilidad en la descripción de la válvula, sin embargo, se describirá una sección en detalle, debiendo quedar entendido que la otra sección es idéntica. Así pues, podrá verse que el gas que entra al portillo de entrada 188 pasa al extremo de entrada 190 del pasaje 192 del rotor 180. El gas sale entonces por el extremo de salida 194 de los pasajes 192 y, como se muestra en la figura 12, fluye a través del pasaje 196 hacia el portillo de salida 198 del miembro de portillo de salida 182. Será inmediatamente evidente que cuando el rotor 180 es girado completamente a su segunda posición, el extremo de salida 194 del pasaje 192 coincidirá con el pasaje 200 y el gas saldrá entonces de la válvula a través del portillo de salida 202 del miembro de portillo de salida 182. La válvula es continuamente variable de manera que en cualquiera de las posiciones intermedias entre los dos extremos que se acaban de describir, la corriente de gas se dividirá y pasará proporcionalmente por los pasajes 196 y 200, respectivamente, y a través de los portillos de salida 198 y 202, respectivamente. - - - - -

Refiriéndonos a las figuras 14 y 15, se verá que el rotor 180 comprende el cuerpo 204 y el vástago 206. El cuerpo 204 tiene un par de pasajes, uno de los cuales ya ha sido descrito

como 192 y, puesto que son idénticos, se hará referencia al otro como 192 también. El extremo de entrada 190 es mayor que el extremo de salida 194 de manera que el flujo de gas al pasaje 192 del rotor 180 será ininterrumpido cuando el rotor se mueva de una posición a la otra. - - - - -

5.

Para una mejor comprensión de la construcción y funcionamiento de la válvula de control 106 se hará referencia ahora a las figuras 16 a 19. Volviendo primero a la Figura 16, se verá que la válvula de control 106 comprende en general el miembro de cuerpo 208, un elemento de válvula alargado 210 que reciproca en el cilindro 212, las placas de cubierta superior e inferior 214 y 216, respectivamente, y la placa lateral 218 (Figura 17). Debe advertirse que la válvula de control 106 puede hacerse de cualquier material adecuado, pero en consideración a las condiciones de temperatura comprendidas en la totalidad del sistema, se ha encontrado que el acero inoxidable 303 es el material preferido. - - - - -

10.

15.

El miembro de cuerpo 208 contiene un cilindro longitudinal 212 maquinado o colado de un diámetro adecuado para aceptar el elemento de válvula 210 con un mínimo de tolerancia. El miembro de cuerpo 208 tiene perforada también una pluralidad de portillos de entrada 220 y los portillos de salida anterior y posterior 222 y 224, respectivamente. Como una digresión momentánea, debe advertirse que los portillos de salida 222 y 224 han sido llamados portillos de salida "anterior" y "posterior" por conveniencia de

20.

25.

- la descripción solamente, pero debe quedar claramente entendido que esta terminología no exige una disposición o posición de hecho de la válvula de control 106 cuando se le emplea en la práctica. Además, si bien la válvula de control 106 se muestra en posición vertical debe quedar entendido que se puede disponer horizontalmente o en cualquier otra posición cuando se usa de hecho. Continuando con la descripción del miembro de cuerpo 208, se verá que el portillo de entrada 220 y los portillos de salida 222 y 224 se perforan a través del miembro de cuerpo 208 para comunicar con el cilindro 212. Además, un canal de entrada interno 226 conecta con el portillo de entrada 220 a través del elemento de canal 228 por un extremo del mismo y con la parte posterior del cilindro 212 a través del elemento de canal 230 por su otro extremo. Las placas de cubierta superior y del fondo 214 y 216 así como la placa de cubierta lateral 218 se aseguran al miembro de cuerpo 208 por medio de cualquier elemento convencional adecuado, por ejemplo los pernos 232. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Considerando el elemento de válvula 210, se verá que es en general un miembro de cilindro alargado que tiene una pluralidad de porciones de ranura periféricas 234 y 236 en relación escalonada a los lados opuestos y longitudinalmente espaciadas para corresponder con la pluralidad de portillos de entrada y de salida. El elemento de válvula 210 se monta para reciprocarse en el cilindro 212 y se fuerza normalmente en dirección hacia arriba como se muestra en los dibujos mediante cualquier elemento
- 20.
- 25.

desviador convencional tal como un elemento de resorte 238, por ejemplo. La reciprocación es efectuada por cualquier elemento de control externo convencional, por ejemplo el solenoide ilustrado esquemáticamente en 240 en la Figura 17. - - - - -

5. Para comprender el funcionamiento completo de la válvula de control 106, deberán considerarse las figuras 16 a 19, pero puede ser conveniente referirse, de ser necesario, a las figuras 9 y 10. La siguiente descripción se hará con referencia a una de las secciones de la válvula 106 que se ilustra como teniendo 4 secciones, secciones que se indican de la "A" a la "D" en las figuras 9 y 10. Se advertirá en la figura 17 que el elemento de válvula 210 se encuentra en una posición normalmente forzada de manera que la porción de ranura 236 se encuentra en la posición que corresponde con el portillo de entrada 220 y el portillo de salida 222. En consecuencia, como se puede ver en la Figura 18, el fluido que entra a la válvula por el portillo de entrada 220 pasará a la porción de ranura 236 y luego al portillo de salida 222. Esto corresponde a la posición de la válvula de control ilustrada en la Figura 9. - - - - -

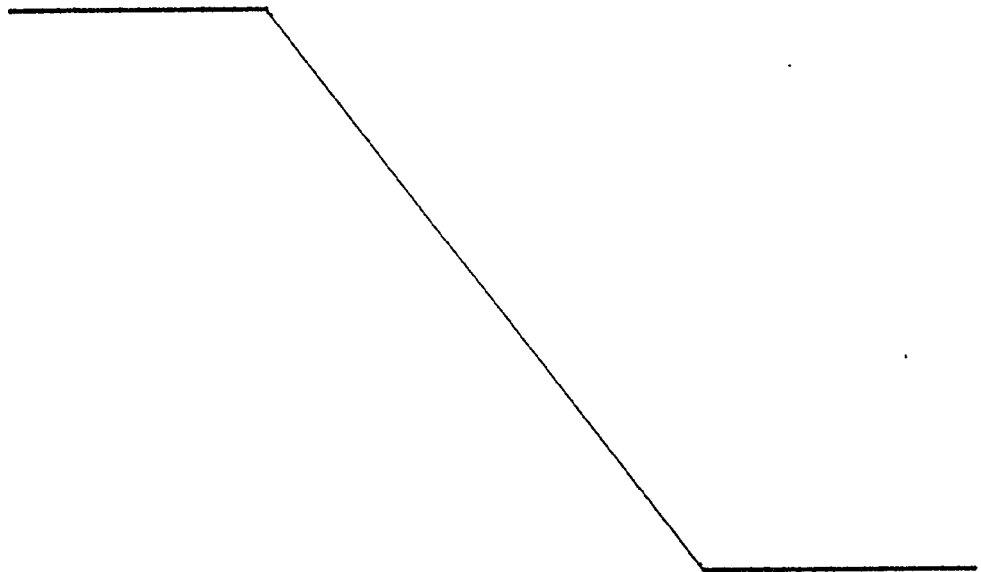
20. Por otro lado, cuando el elemento de válvula 210 se encuentra en su segunda posición, es decir, la posición deprimida que se muestra en las figuras 16 y 19, la porción de ranura 234 queda alineada entre el canal 230 y el portillo de salida 224. Así pues, el fluido que entra a través del portillo de entrada 220 será bloqueado para que no pase al portillo de salida 222,

25.

5. gracias al elemento de válvula 210. En lugar de ello, el flui
do será dirigido por el canal 228, el canal 226, y el canal
230 para pasar por la porción de ranura 234 y luego saldrá
a través del portillo de salida 224. Esta es la posición de
la válvula de control 106 que se muestra en la figura 10. -

10. Será evidente por la descripción detallada anterior
que se han logrado con éxito los objetivos antes expuestos.
Además, si bien se han ilustrado y descrito modalidades ac-
tualmente preferidas de la invención, debe quedar claramente
entendido que la invención no se limita a ellas sino que pue
de tener otras formas y practicarse dentro del ámbito de las
reivindicaciones anexas. - - - - -

15. A los efectos consiguientes se declaran de novedad
y propiedad para España, sus territorios y plazas de sobera-
nía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

- 1.- Perfeccionamientos en los aparatos para generar hidrógeno, reactivamente, a partir de agua con regeneración subsecuente del reactivo, caracterizados porque el aparato comprende: - - - - -
5. a) una pluralidad de cámaras de reacción; - - - - -
- b) un reactivo en cada cámara de reacción, reactivo que comprende un metal capaz de desplazar hidrógeno del agua exotérmicamente para formar un óxido del metal, óxido metálico que es capaz de disociarse o desproporcionarse espontáneamente en ausencia de oxígeno libre; - - - - -
10. c) elementos para calentar el reactivo a una temperatura a la cual desplaza hidrógeno del agua; - - - - -
- d) elementos para generar vapor de agua del agua; - - -
15. e) elementos de conducto para hacer pasar vapor de agua a las cámaras desde los elementos generadores; - - - - -
- f) elementos para conducir hidrógeno a partir de las cámaras; - - - - -
- g) elementos de válvula para dirigir el vapor de agua de los elementos de conducto selectivamente a una primera mitad de la pluralidad de cámaras de reacción o a una segunda mitad de la pluralidad de cámaras de reacción con lo cual se genera
- 20.

hidrógeno en las mencionadas cámaras por donde se hizo pasar vapor de agua; y -----

5. h) elementos de control para activar selectivamente los elementos calentadores; y para accionar los elementos de válvula para dirigir el vapor de agua ya sea a la primera mitad o a la segunda mitad de las cámaras para generar hidrógeno y simultáneamente suspender el flujo de vapor de agua a la segunda mitad o a la primera mitad de las cámaras, respectivamente, para la regeneración del reactivo. -----

10. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la pluralidad de cámaras de reacción comprende seis cámaras tubulares y porque el aparato comprende además una cámara tubular adicional con elementos de calentamiento para servir como cámara de precalentamiento del vapor de agua y elementos que proveen una trayectoria de flujo del vapor de agua a la cámara de precalentamiento y después en serie a tres de las seis mencionadas cámaras a la vez; con seis de las cámaras dispuestas en una disposición circular y la séptima de las cámaras localizada en el centro de la disposición circular. -----

15.

20.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque los elementos de válvula dirigen también un gas inerte a la reacción a la mitad de las cámaras dispuestas para la regeneración del reactivo. -----

25. 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1,

caracterizados porque el reactivo es hierro, manganeso o combinaciones de los mismos y tiene la forma de alambre, listón, gaza, trozos, astillas, cuentas o polvos. - - - - -

- 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1,
5. caracterizados porque la pluralidad de cámaras de reacción comprende dos cámaras definidas por un par de cilindros tubulares de diámetro diferente, con uno dispuesto concéntricamente dentro del otro, con lo cual el espacio de adentro del cilindro interior define una de las cámaras y el espacio anular entre los dos cilindros define la otra de las cámaras, con el diámetro de los cilindros siendo elegido de tal manera que el volumen de las dos cámaras es aproximadamente igual. - - - - -
- 10.

- 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4,
15. caracterizados porque el reactivo tiene la forma de partículas y el elemento de calentamiento es un elemento calentador eléctrico empotrado en el reactivo. - - - - -

- 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4,
20. caracterizados porque los elementos de válvula dirigen además una porción predeterminada del hidrógeno generado en una de las cámaras que se encuentran en el modo generador de hidrógeno a otra de las cámaras que se encuentra en el modo de regeneración del reactivo para purgar el oxígeno generado en la otra cámara; dirigen el resto del hidrógeno dentro y a través de los elementos conductores del hidrógeno; y dirigen la mezcla de hidrógeno y oxígeno producida en la otra cámara fuera de esa cámara. - - - - -
- 25.

8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque comprende además elementos de válvula adicionales para dirigir el hidrógeno de los elementos de conducción y la mezcla de hidrógeno y oxígeno fuera del aparato cuando se encuentra en una primera posición y a los elementos generadores de vapor de agua cuando se encuentra en una segunda posición en donde el hidrógeno y el oxígeno se re-convierten catalíticamente en agua, con los elementos de válvula adicionales pudiendo variarse continuamente entre la primera y la segunda posiciones mencionadas. - - - - -

5.

13.

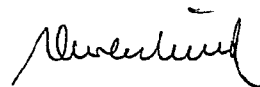
9.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS APARATOS PARA GENERAR HIDROGENO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ciento veinticuatro hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de ocho láminas de dibujos que la ilustran.

15.

Barcelona, 3 NOV. 1975

P.A. M. GURELL SUROL



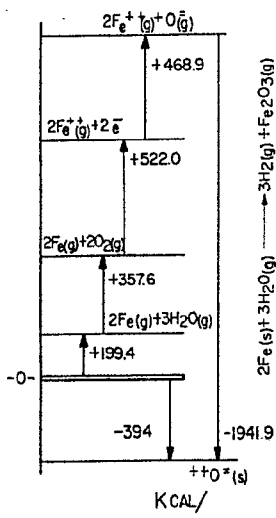


FIG. 1

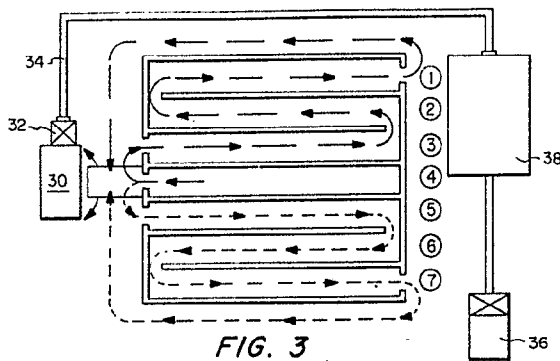


FIG. 3

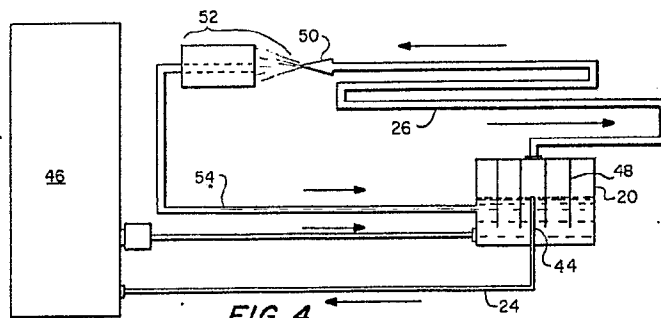


FIG. 4

BARCELONA, -3 NOV. 1975
M. CURELL SUÑOL

Alvarez

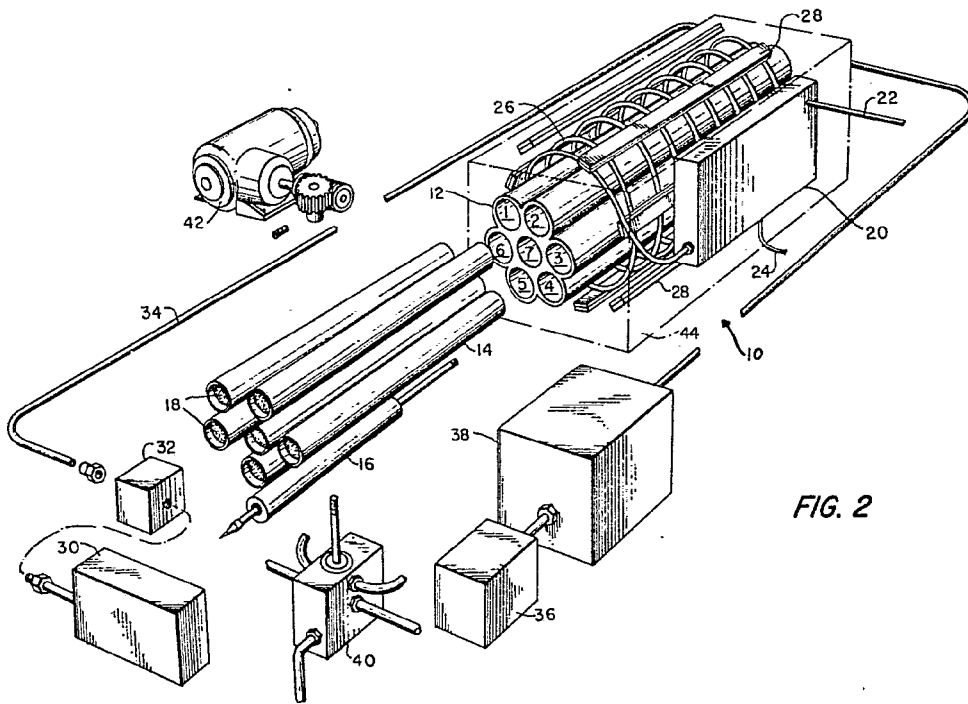


FIG. 2

BARCELONA, - 3 NOV. 1975
P. A. M. CURELL SUÑOL

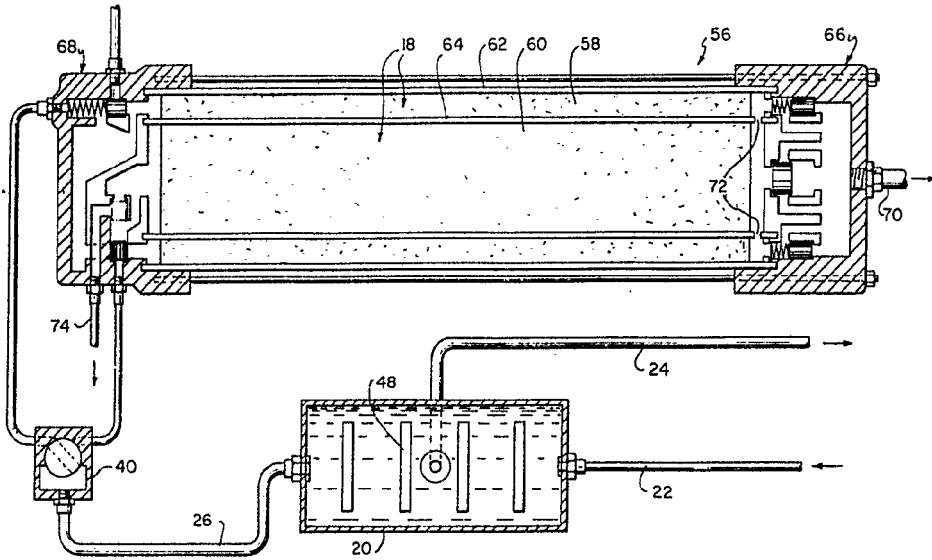


FIG. 5

BARCELONA, - 3 NOV. 1975
P. A. AL CURELL SUROL

Al. Curell Surol

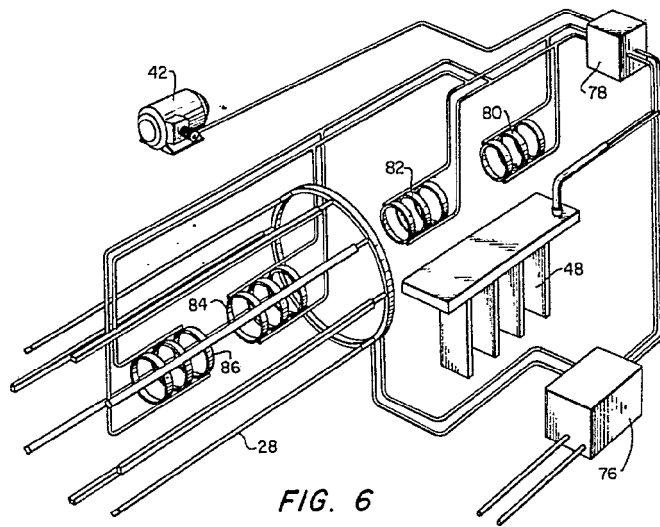


FIG. 6

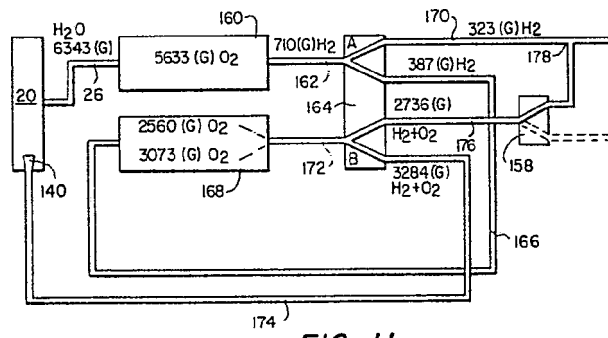
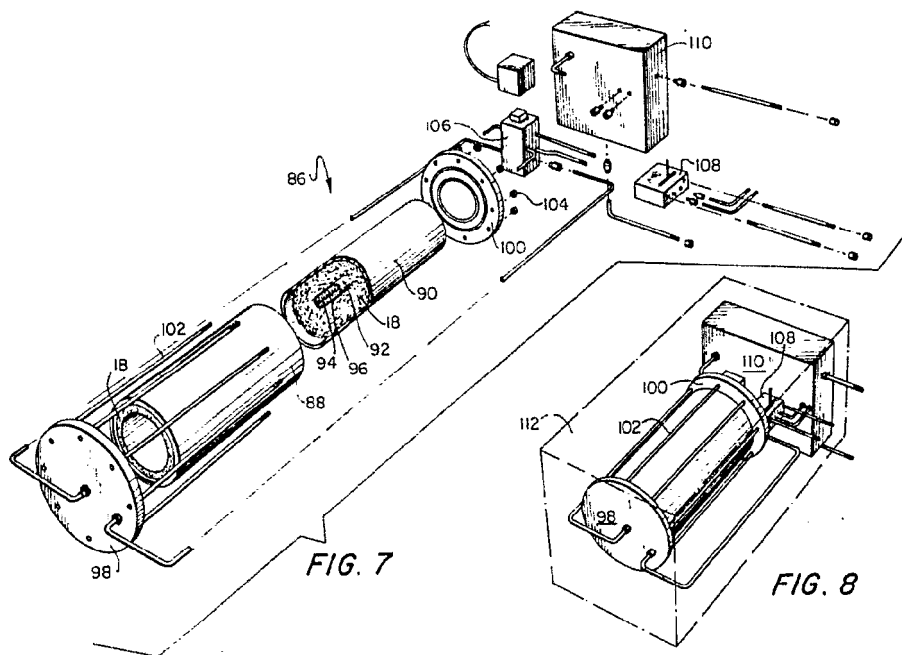


FIG. 11

BARCELONA, - - 3 NOV. 1975
 P. A. M. CURELL

Alvarez



BARCELONA, - 3 NOV. 1975
P. A. M. CURELL SUÑER

[Handwritten signature]

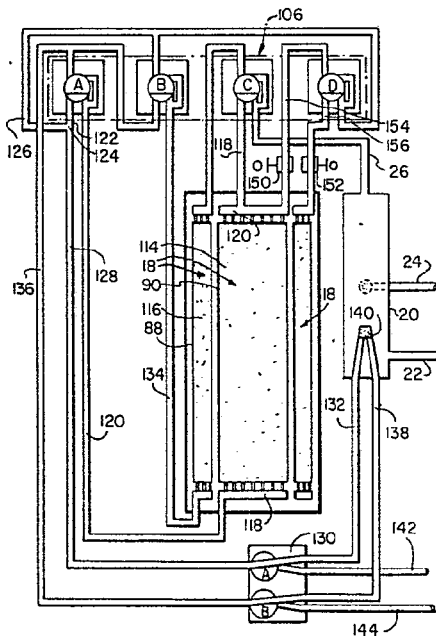


FIG. 9

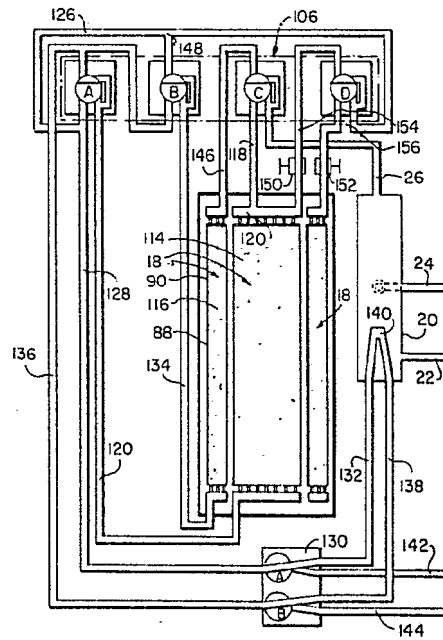


FIG 10

BARCELONA, - 3 NOV. 1975
P. A. M. CURELL SUÑOL

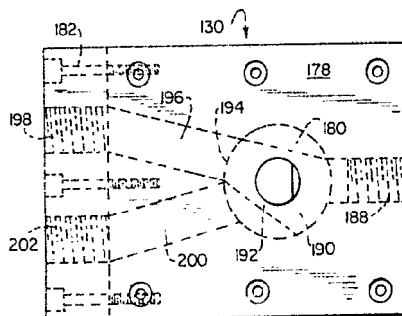


FIG. 12

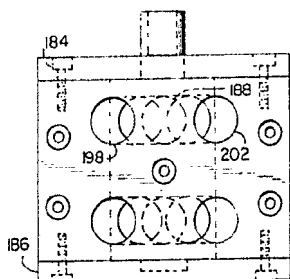


FIG. 13

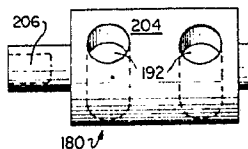


FIG. 14

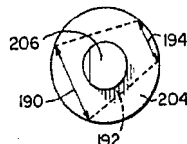
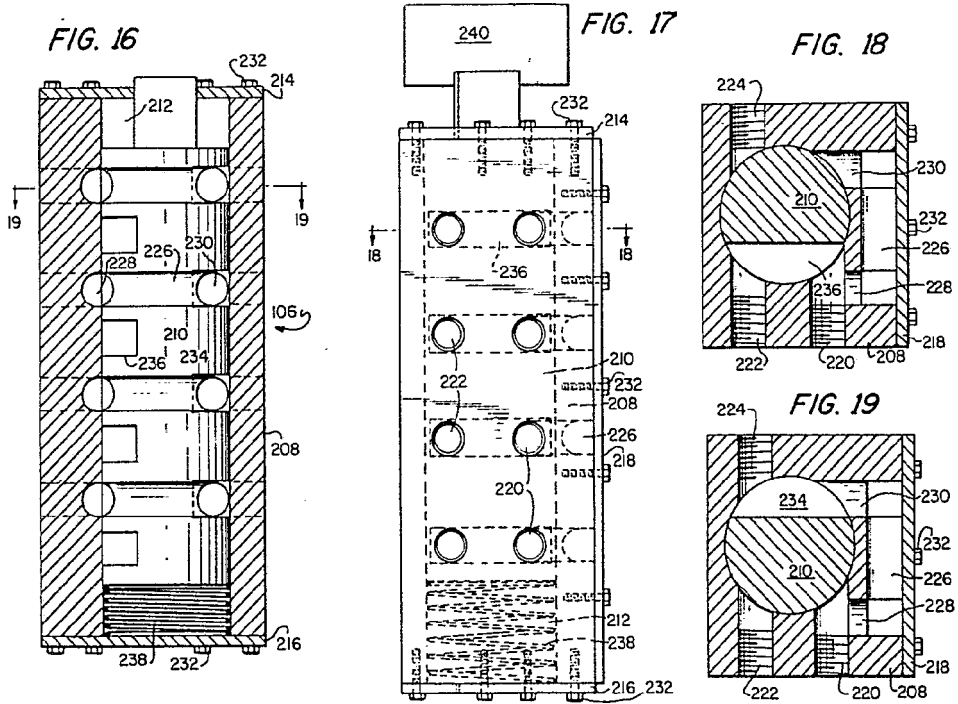


FIG. 15

BARCELONA, - 3 NOV. 1975
P. A. M. CURELL SUÑOL



BARCELONA, - 3 NOV. 1975
P. A. A. GURELL SUROL

Alcedor