



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 328 313**

② Número de solicitud: 200602991

⑤ Int. Cl.:  
**F24J 2/04** (2006.01)  
**F24J 2/05** (2006.01)  
**F24J 2/07** (2006.01)  
**F24J 2/46** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **23.11.2006**

⑩ Prioridad: **25.11.2005 DE 10 2005 057 227**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

Fecha de la concesión: **01.07.2010**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **15.07.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**15.07.2010**

⑦ Titular/es: **SCHOTT AG.**  
**Hattenbergstrasse, 10**  
**D-55122 Mainz, DE**

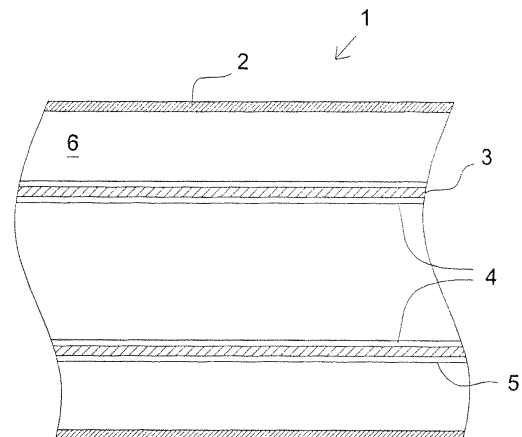
⑦ Inventor/es: **Kuckelkorn, Thomas y**  
**Benz, Nikolaus**

⑦ Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

⑤ Título: **Tubo absorbedor.**

⑤ Resumen:  
Tubo absorbedor.

Se describe un tubo absorbedor (1) para aplicaciones térmicas solares que presenta un tubo central (3) de acero con contenido de cromo y un tubo envolvente (2) de vidrio que rodea al tubo central (3) de tal manera que se forma un espacio anular (6) entre el tubo central (3) y el tubo envolvente (2). El tubo central (3) contiene al menos en el lado interior una capa de barrera (4) ampliamente impermeable al hidrógeno y que contiene óxido de cromo. Se describe también un procedimiento para fabricar un tubo central (3), en el que se trata dicho tubo central (3) con un vapor de agua que contiene hidrógeno libre, a temperaturas de 500°C a 700°C, para producir una capa de barrera (4) ampliamente impermeable al hidrógeno.



ES 2 328 313 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

# ES 2 328 313 B1

## DESCRIPCIÓN

Tubo absorbedor.

5 La invención concierne a un tubo absorbedor para aplicaciones térmicas solares según el preámbulo de la reivindicación 1. Asimismo, la invención concierne a un procedimiento para fabricar un tubo central de un absorbedor de esta clase.

10 Los tubos absorbedores para colectores de canal parabólico se utilizan para el aprovechamiento de la energía de la radiación solar. La energía de la radiación solar se concentra sobre un tubo absorbedor por medio de un espejo de seguimiento y se transforma en calor. El calor es evacuado por un medio portador de calor y utilizado directamente como calor de proceso o para su transformación en energía eléctrica.

15 Tales tubos absorbedores están constituidos por un tubo central revestido y un tubo envolvente de vidrio. Se hace el vacío en el espacio anular entre los tubos. En funcionamiento, se bombea un líquido portador de calor, especialmente un aceite, a través del tubo central.

20 Un tubo absorbedor de esta clase es conocido, por ejemplo, por el documento DE 102 31 467 B4. En los extremos libres del tubo envolvente están dispuestos sendos elementos de transición de vidrio-metal. El tubo central y el elemento de transición de vidrio-metal están unidos uno con otro en forma desplazable en dirección longitudinal uno con respecto a otro por medio de al menos un dispositivo de compensación de dilatación.

25 Debido al envejecimiento del líquido portador de calor se produce hidrógeno libre que está disuelto en dicho líquido portador de calor. Este hidrógeno llega por permeación a través del tubo central al espacio anular sometido a vacío entre el tubo central y el tubo envolvente de vidrio. La tasa de permeación aumenta al aumentar la temperatura de funcionamiento, que está comprendida entre 300°C y 400°C, con lo que aumenta también la presión en el espacio anular. Este aumento de la presión conduce a elevadas pérdidas de calor y a un menor rendimiento del tubo absorbedor.

30 Para conservar el vacío en la rendija anular, son necesarias medidas correspondientes. Una medida para eliminar el hidrógeno contenido en el espacio anular consiste en fijarlo por medio de materiales adecuados.

35 Para la obtención del vacío se instala en el espacio anular un material adsorbedor (getter) que fija el hidrógeno gaseoso que penetra en el espacio anular a través del tubo central. Cuando se ha agotado la capacidad del adsorbedor, aumenta entonces la presión en la rendija anular hasta que esta rendija se encuentra en equilibrio con la presión parcial del hidrógeno libre disuelto en el medio portador de calor. La presión de equilibrio del hidrógeno en el espacio anular está comprendida entre 0,3 milibares y 3 milibares en tubos absorbedores conocidos. Debido al hidrógeno se produce una conducción de calor incrementada en la rendija anular. A causa de la conducción de calor aproximadamente 5 veces más alta en comparación con el aire, las pérdidas de calor son netamente mayores que en tubos absorbedores no sometidos a vacío.

40 Se conoce por el documento WO 2004/063640 A1 una disposición de adsorbedor en la que está dispuesto un carril de adsorbedor en el espacio anular entre el tubo central y el tubo envolvente. Esta disposición adolece del inconveniente de que el carril se encuentra en una zona que puede estar expuesta a radiación directa. En particular, los rayos que, viniendo del espejo, fallan en alcanzar el tubo central o sólo inciden en éste rozándolo ligeramente y son reflejados en una alta proporción, pueden conducir al calentamiento del carril de adsorbedor. Dado que el carril de adsorbedor en el vacío está casi separado térmicamente del tubo central y el tubo envolvente, la temperatura del carril y, por tanto, del adsorbedor puede fluctuar fuertemente en función de la radiación incidente. Dado que, con un grado de carga prefijado, los materiales adsorbedores presentan una presión de equilibrio que depende de la temperatura (equilibrio entre desorción y adsorción de gas), las fluctuaciones de temperatura del adsorbedor conducen a fluctuaciones de presión no deseadas. Después de consumido el material adsorbedor, la temperatura del tubo envolvente aumenta fuertemente y el tubo absorbedor resulta ser inutilizable.

45 Se conoce por "Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9-20%-Cr steels" de Ostwald y Grabke en Corrosion Science 46 (2004), 1113-1127, el recurso de dotar a aceros conteniendo cromo con una capa de óxido de cromo. Para proteger estos aceros en un ambiente agresivo, se genera por medio de un atmósfera de H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O un revestimiento que está constituido por una capa interior de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una capa exterior de (Mn, Fe) Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-espinela.

50 El cometido de la invención consiste en proporcionar un tubo absorbedor que presente menores pérdidas de calor que los tubos absorbedores convencionales.

55 Este problema se resuelve con un tubo absorbedor en el que el tubo central presenta al menos en el lado interior una capa de barrera ampliamente impermeable al hidrógeno y que contiene óxido de cromo.

60 Se ha comprobado sorprendentemente que las capas que presentan óxido de cromo impiden en amplio grado el paso de hidrógeno.

## ES 2 328 313 B1

La difusión de hidrógeno desde el interior del tubo central hacia el espacio anular a través de la capa de barrera ha podido ser reducida hasta un factor de 50.

5 La capa que presenta óxido de cromo es obtenida mediante un tratamiento del tubo central hecho de acero, especialmente acero fino, en el que se transforma una capa superficial del tubo central en la capa que contiene óxido de cromo.

10 Preferiblemente, el espesor de la capa de barrera es de  $0,5 \mu\text{m}$  a  $10 \mu\text{m}$ . En el caso de capas más delgadas, disminuye fuertemente la acción de barrera de la capa de barrera. En el caso de capas más gruesas, aumenta la formación de fisuras al cambiar la temperatura, con lo que disminuye también la acción de barrera.

15 La proporción de óxido de cromo de la capa de barrera es preferiblemente de 20% en peso a 60% en peso, en particular de 30% en peso a 50% en peso. La proporción de óxido de cromo viene determinada por la proporción de cromo del acero y la clase y duración del tratamiento del tubo central, tal como se explica en relación con las reivindicaciones de procedimiento. Se ha comprobado a este respecto que se establece la acción de barrera para hidrógeno a partir de una proporción de óxido de cromo de 20% en peso.

Preferiblemente, el tubo central posee también en el lado exterior una capa exterior que contiene óxido de cromo.

20 Sin embargo, se prefiere a este respecto que el espesor de la capa exterior sea más pequeño que el espesor de la capa de barrera. En efecto, esta capa sirve como capa de adherencia para la capa delgada selectiva que se ha de aplicar seguidamente. El espesor de la capa exterior es preferiblemente  $< 0,1 \mu\text{m}$ . Se ha visto que en el caso de capas gruesas, es decir, en capas con un espesor  $> 0,1 \mu\text{m}$ , se forma sobre el lado superior de la capa de óxido de cromo la capa de espinela, la cual presenta una superficie áspera y es en sí porosa. Esta capa de espinela no es adecuada para soportar una capa delgada selectiva correspondientemente lisa. En la capa de barrera interior no causa ningún trastorno la capa de barrera, por lo que son posibles espesores mayores.

30 El procedimiento para fabricar un tubo central de acero que lleva cromo, especialmente de un acero al cromoníquel, prevé que se prefabricue primero un tubo central de acero, especialmente acero fino, y que se someta seguidamente este tubo central a una oxidación por vapor, para lo cual se trata el tubo central al menos en el lado interior del mismo con un vapor de agua que contiene hidrógeno libre, a temperaturas de  $500^\circ$  a  $700^\circ\text{C}$ , para producir una capa de barrera ampliamente impermeable al hidrógeno y que contiene óxido de cromo.

35 Preferiblemente, la relación  $V_A = \text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  del vapor para el tratamiento del lado exterior del tubo central se elige mayor que la relación  $V_I = \text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  del vapor para el tratamiento del lado interior del tubo central. Gracias a esta medida, se impide la formación de la capa de espinela en el lado exterior.

40 Una relación preferida  $V_A$  es de 10 a 1.000, mientras que la relación  $V_I$  es preferiblemente de 1 a 100, eligiéndose cada vez  $V_A \geq 10 \cdot V_I$ .

Según otra forma de realización, se puede reducir el espesor de la capa que se forma en el lado exterior mecanizando el tubo central en dicho lado exterior antes del tratamiento con vapor, de modo que se ajuste una aspereza  $R_a < 0,3$ . Preferiblemente, se ajusta la aspereza en  $R_a < 0,25$ .

45 Como tratamiento se puede realizar un proceso de pulido en el lado exterior del tubo central.

En esta segunda forma de realización no son necesarias relaciones  $V_A$  y  $V_I$  diferentes, pero se pueden tener en cuenta a efectos de ayuda.

50 Se explica seguidamente una forma de realización a título de ejemplo haciendo referencia a la figura.

En la figura se representa un fragmento de un tubo absorbedor 1 que presenta un tubo envolvente 2 hecho de vidrio y un tubo central 3. Entre el tubo central 3 y el tubo envolvente 2 se forma un espacio anular 6.

55 El tubo central 3 es recorrido por un medio portador de calor que presenta hidrógeno libre que puede llegar al espacio anular 6 a través del tubo metálico 3. Para impedir esta permeación del hidrógeno libre, el tubo central 3, que puede consistir, por ejemplo, en acero X2 cromo-níquel-molibdeno 17-12-2/material No. 1.4404, está provisto, en el lado interior, de una capa de barrera 4 que contiene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

60 La capa interior 4 posee un espesor de, por ejemplo,  $10 \mu\text{m}$  y se subdivide en una primera capa situada directamente sobre el tubo metálico con una proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 30%, una proporción de NiO de 15 a 18% y una proporción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 50 a 54%. Sobre esta capa se encuentra otra capa que está constituida en su mayor parte, es decir, hasta el 98%, por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La proporción de óxido de cromo es ahora tan sólo de aproximadamente 1 a 2%. Esta segunda capa, que forma la capa de espinela, contiene todavía una pequeña proporción de óxido de níquel.

65 El tubo central 3 presenta en el lado exterior una capa exterior 5 que tiene un espesor de  $0,05 \mu\text{m}$ . Esta capa 5 no posee ninguna capa de espinela.

## ES 2 328 313 B1

La producción de las capas de óxido 4, 5 se efectuó por medio de un procedimiento de oxidación con vapor conforme a los parámetros siguientes:

Relación  $H_2/H_2O = 1$  para ambas capas 4, 5

5

Superficie exterior del tubo central: pulida,  $R_a < 0,2 \mu m$  Temperatura  $T = 500^\circ C$

Duración del tratamiento: 5 horas.

10

### Lista de símbolos de referencia

1 Tubo absorbedor

15

2 Tubo envolvente

3 Tubo central

20

4 Capa de barrera

5 Capa exterior

6 Espacio anular

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 328 313 B1

## REIVINDICACIONES

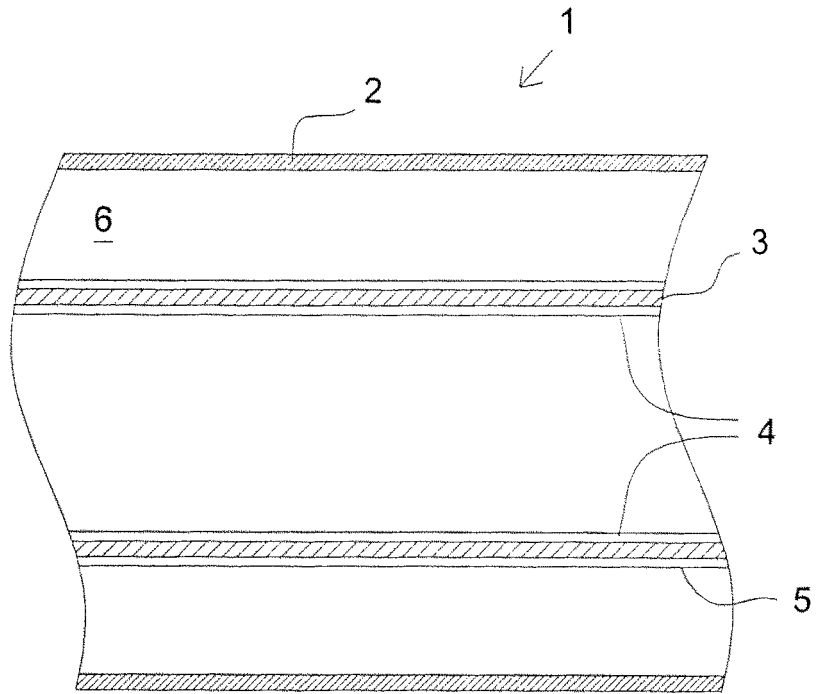
- 5 1. Tubo absorbedor (1) para aplicaciones térmicas solares, especialmente para colectores de canal parabólico en centrales térmicas solares, que comprende un tubo central (3) de acero que lleva cromo, especialmente acero fino, y un tubo envolvente (2) de vidrio que rodea al tubo central (3) formando un espacio anular (6) entre dicho tubo central (3) y el tubo envolvente (2), **caracterizado** porque el tubo central (3) presenta al menos en el lado interior una capa de barrera (4) ampliamente impermeable al hidrógeno y que contiene óxido de cromo.
- 10 2. Tubo absorbedor según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el espesor de la capa de barrera (4) es de  $0,5 \mu\text{m}$  a  $10 \mu\text{m}$ .
- 15 3. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la proporción de óxido de cromo de la capa de barrera (4) es de 20% en peso a 60% en peso.
- 15 4. Tubo absorbedor según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el tubo central (3) presenta en el lado exterior una capa exterior (5) que contiene óxido de cromo.
- 20 5. Tubo absorbedor según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el espesor de la capa exterior (5) es menor que el espesor de la capa de barrera (4).
- 25 6. Tubo absorbedor según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado** porque el espesor de la capa exterior (5) es  $\leq 0,1 \mu\text{m}$ .
- 25 7. Procedimiento para fabricar un tubo central (3) de un tubo absorbedor (1) para aplicaciones térmicas solares, que comprende los pasos siguientes:
- prefabricación de un tubo central (3) de acero que lleva cromo, especialmente de acero fino,
  - 30 - tratamiento del tubo central (3) con un vapor de agua que contiene hidrógeno libre, a temperaturas de  $500^{\circ}\text{C}$  a  $700^{\circ}\text{C}$ , para producir al menos sobre el lado interior del tubo central (3) una capa de barrera (4) ampliamente impermeable al hidrógeno y que contiene óxido de cromo.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la relación  $V_A = \text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  en el vapor para el tratamiento del lado exterior del tubo central (3) se elige mayor que la relación  $V_I = \text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  del vapor para el tratamiento del lado interior de dicho tubo central (3).
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la relación  $V_A$  es de 10 a 1.000 y la relación  $V_I$  es de 1 a 100, cumpliéndose entonces que  $V_A \geq 10 \cdot V_I$ .
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que se mecaniza el tubo central en el lado exterior antes del tratamiento con vapor, con lo que la aspereza resulta ser  $R_A < 0,3$ .
- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 7 ó 10, en el que se mecaniza el tubo central en el lado exterior antes del tratamiento con vapor, con lo que la aspereza resulta ser  $< 0,25$ .
- 50 12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que se pule el lado exterior del tubo central.

50

55

60

65





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 328 313

② Nº de solicitud: 200602991

③ Fecha de presentación de la solicitud: **23.11.2006**

④ Fecha de prioridad: **25.11.2005**

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DE 2549969 A1 (GEN ELECTRIC) 13.05.1976, todo el documento.	1-3
A	DE 102004010689 B3 (SCHOTT AG) 30.06.2005, todo el documento.	1-12
A	WO 9508656 A1 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 30.03.1995, todo el documento.	7-12
A	US 6451130 B1 (CHUNG et al.) 17.09.2002, todo el documento.	7-12

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

27.10.2009

Examinador

O. Rucián Castellanos

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**F24J 2/04** (2006.01)

**F24J 2/05** (2006.01)

**F24J 2/07** (2006.01)

**F24J 2/46** (2006.01)