

14 FEB 1963

P.- 23.740

Serie 1039



283113

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 5 de Diciembre de 1962 con el nº 283.113

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, entidad francesa, establecida en 75, Quai d'Orsay, Paris, Francia, por:
"UN PROCEDIMIENTO DE DOSIFICACION DEL OXIDO NITRICO EN LOS GASES INDUSTRIALES".

Se sabe que múltiples gases industriales, especialmente el gas de hornos de coque, el gas del alumbrado, etc... contienen con frecuencia compuestos nitrogenados y, mas particularmente, bióxido de nitrógeno (NO). Estos compuestos se encuentran en proporción muy pequeña, generalmente en estado de trazas. Pero su presencia, incluso en cantidades ínfimas, puede tener consecuencias indeseables. Es así especialmente como el bióxido de nitrógeno puede combinarse, despues de la oxidación, con hidrocarburos no saturados para formar gomas

5



que obstruyen las tuberías y provocan explosiones.

Es, pues, importante, poder descubrir los compuestos nitrogenados contenidos en los gases industriales, y determinarlos con precisión, con objeto de controlar su eliminación. Hasta ahora, para determinar los compuestos nitrogenados y, especialmente, el bióxido de nitrógeno, se procede por oxidación, transformando el bióxido de nitrógeno NO en peróxido de nitrógeno NO₂ muy reactivo. La oxidación es asegurada por diversos medios usuales, permanganato de potasio, oxígeno, oxígeno nascente, ozono, etc. ... Conduce a la formación de ácidos nitroso y nítrico. El ácido nitroso formado es descubierto y medido corrientemente por puesta en contacto con una solución aminada, con objeto de formar un colorante diazoico, permitiendo la intensidad del tono definir la cantidad de ácido nitroso formado, que revela la concentración del gas en bióxido de nitrógeno. Este valor es proporcionado por comparación, en un fotocolorímetro, con una solución patrón.

Este modo operativo no proporciona más que una apreciación relativa del contenido en bióxido de nitrógeno y no da por este hecho más que una indicación comparativa. Si el conocimiento de este valor relativo presenta una utilidad cierta para seguir la evolución de una fabricación, las cifras obtenidas no tienen evidentemente más que un valor aproximado que no es siempre suficiente.

Este procedimiento supone, en efecto, diversas causas de incertidumbre. La principal es que la oxidación del bióxido de nitrógeno es incompleta y que se distribuye entre la formación de ácido nitroso y de ácido nítrico en proporciones mal determinadas. Además, la absorción del ácido nitroso por el reactivo aminado es con frecuencia incompleta. En cualquier caso,

283113



el ácido nítrico no es absorbido por este reactivo.

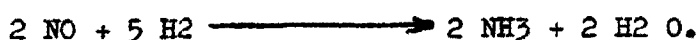
Prácticamente se admite que, en la oxidación del bi-oxido de nitrógeno, el ácido nitroso y el ácido nítrico se forman en proporciones iguales y, para definir el contenido en bi-
5 óxido de nitrógeno se limita uno a multiplicar por dos el resultado proporcionado por la medición colorimétrica sobre el ácido nitroso: de hecho, esto no es mas que una aproximación. Reacciones secundarias modifican frecuentemente la relación de proporcionalidad, lo que falsea la determinación obtenida.

10 En definitiva, los valores relativos así obtenidos dependen del proceso de oxidación y de la instalación utilizada, lo que constituye un inconveniente serio.

El presente invento tiene por objeto remediar estas dificultades y permitir obtener una medida en valor absoluto y
15 no ya en valor relativo, de los compuestos nitrogenados de los gases industriales, valor absoluto que no depende de las condiciones operativas adoptadas.

Consiste en efectuar, sobre la muestra de gas industrial tomada, una reducción de los óxidos de nitrógeno para
20 transformarlos en compuestos amoniacales, y en determinar el amoniac por un reactivo específico.

En particular, esta reducción de los óxidos de nitrógeno es efectuada por simple paso de gas a un recinto a una temperatura adecuada, del orden de 400 a 600°C., en presencia de un
25 catalizador. Como el gas industrial de la clase considerada contiene siempre hidrógeno, la transformación es inmediata y completa. Puede escribirse:



El amoniac obtenido es determinado según el proceso
30 usual de la química analítica. Como en general los compuestos

283113



nitrogenados se encuentran en estado de trazas en el gas industrial tratado, los métodos de medición colorimétrica son particularmente adecuados.

5 Por este procedimiento recurriendo a la reducción de los compuestos nitrogenados del gas, en lugar de su oxidación, se eliminan las causas de errores y se obtienen una determinación total de los óxidos de nitrógeno, determinación en valor absoluto y precisa.

10 La puesta en práctica del procedimiento no requiere más que una instalación sencilla fácil de manipular, tal como por ejemplo la representada en la figura única del dibujo anejo.

15 La instalación de detección y determinación de los compuestos oxigenados del nitrógeno comprende una batería de depuración del gas analizado, el dispositivo de reducción, y los medios de medición y de control.

20 La batería de depuración, destinada a eliminar los compuestos ácidos y alcalinos del gas analizado, comprende un frasco 1 que contiene sosa al 20%, un frasco 2 que contiene ácido sulfúrico, seguidos de un separador 3, seguido de un tubo testigo 4 que contiene agua pura, ligeramente acidificada (20 cm^3 de agua y 1 cm^3 de solución de ácido sulfúrico decinormal).

25 El gas purificado en esta batería 1-4 pasa al dispositivo de reducción que consiste en un tubo de cuarzo 5 lleno de catalizador, dispuesto en un horno eléctrico 6 calentado por resistencia a una temperatura de aproximadamente 450°C .

30 El tubo 5, independiente del horno del tipo llamado tubo de KNORRE, está constituido de una sola pieza de cuarzo y no tiene tapones. Está conectado directamente en 7 y 8 a la llegada y a la evacuación del gas. En la parte central del tubo 6 está dispuesto el catalizador 9 que consiste, por ejemplo, en una mesa

283113



de cobre en alambre, desechos o virutas. Esta masa es mantenida en su sitio por filtros convenientes, de lana de vidrio por ejemplo. Esta masa es llevada a la temperatura de reacción por el horno 6.

5 La temperatura está regulada por un termostato y controlada por un termopar 10 dispuesto entre el tubo de cuarzo 5 y el horno propiamente dicho.

10 El tubo 5 esta unido en 8 al tubo de evacuación 11 que se sumerge en un tubo de determinación 12 que contiene la misma solución que el tubo testigo 4. Esta solución retiene el amonisco formado en el tubo 5. La aspiración y la evacuación del gas estan aseguradas por el tubo 14 despues de haber atravesado el contador 13.

15 Como se ve, en el tubo 5 se produce la reducción del gas depurado por el hidrógeno que el gas tratado contiene en cantidad importante, transformando la totalidad del óxido de nitrógeno en amoniaco. Esta transformación es complete. En efecto, el paso del gas tratado a otro aparato idéntico no revela ya ninguna transformación.

20 Al licor del tubo 4 y del tubo de determinación 12, se le añaden algunas gotas de reactivo llamado de NESSLER, que es yodomercuriato de potasio.

25 En contacto con los productos amoniacales, este reactivo provoca un color herrumbre caracteristico que se compara con el de una solución patron. Una medición colorimétrica diferencial proporciona el valor de la cantidad de amoníaco obtenido, de donde se deduce el del óxido de nitrógeno contenido en el gas estudiado.

30 Se han efectuado pruebas con gas de hornos de coque desembarazado de su óxido de nitrógeno y al cual se han añadido

283113 44F



cantidades conocidas de NO puro, del orden de 4 mg. por m³. Estas cantidades se han hallado en el aparato descrito mas arriba con una precisión suficiente para asegurar que el modo operativo citado permite dar en valor absoluto el contenido en NO del gas de
5 horno de coque.

Se sobreentiende que el procedimiento descrito mas arriba se aplica a cualquier gas industrial que no sea el gas de hornos de coque. Puede ser utilizado incluso con un gas no reductor, a condicion de que a este se le añada previamente la cantidad de
10 hidrógeno necesaria para la transformacion en amoniaco de los compuestos oxigenados del nitrógeno.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el dia 7 de diciembre de 1.961, bajo el nº PV. 881.250 se scoje a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-
15 Ley de Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento de dosificación del óxido nítrico en los gases industriales, caracterizado porque se reduce a amoniaco por hidrógeno el óxido nítrico contenido en el gas y porque se dosifica el amoniaco formado con ayuda de un reactivo apropiado.

30 2.- Un procedimiento según el punto 1 caracterizado por que se hace pasar el gas industrial que contiene un exceso de

283113



hidrógeno con relación a la cantidad necesaria para la reducción del óxido nítrico a amoniaco sobre cobre calentado a 450°C.

3.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual el amoniaco formado es dosificado por absorción en agua y medición de la conductividad eléctrica de la solución formada.

4.- Un procedimiento según el punto 1, para la dosificación del óxido nítrico presente en estado de indicios, caracterizado porque el amoniaco formado es dosificado por absorción en agua y medición colorimétrica por el reactivo de Nessler

5.- Un procedimiento de dosificación del óxido nítrico en los gases industriales.

Tal y como se ha descrito en la presente Memoria, representado en el adjunto dibujo y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

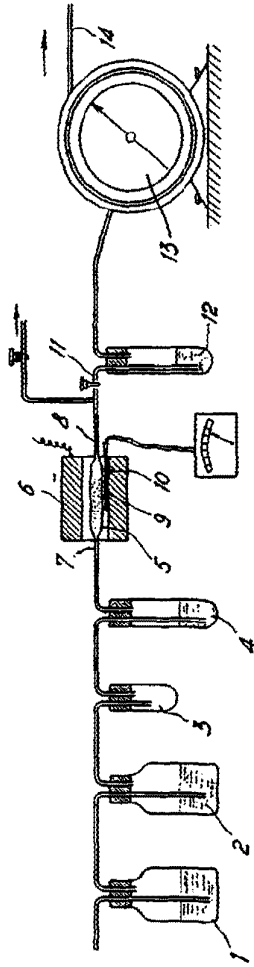
14 FEB. 1963

P. A.

Alfonso de Eizabáiz
Por Fianza

ESCALA VARIABLE L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONIME POUR L' I/I
ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE

263113



Attesté de l'exactitude
des chiffres