

337002



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en
33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION CONTINUA DEL CONTENIDO
DE AGUA DE HIDROCARBUROS CLORADOS"

=====
La presente invención se refiere a un procedimiento
perfeccionado para determinar con precisión pequeñas canti-
dades de agua presentes en los hidrocarburos clorados, por
medición de la elevación de la temperatura producida por
reacción del agua con un reactivo apropiado.

5

La aplicación de las mediciones calorimétricas a la de-
terminación del contenido de agua de diversos compuestos quí



micos es una técnica industrial bien conocida; se conocen en efecto varias realizaciones de este tipo: algunas consisten en medir el efecto térmico provocado por la absorción del agua cuando se hace pasar el producto húmedo a analizar en el seno de un medio auxiliar particularmente higroscópico tal como el ácido sulfúrico; otras consisten en medir el calor que resulta de la adsorción del agua sobre un sólido apropiado puesto en contacto con el producto húmedo. Sin embargo, los detectores de agua de este género, que recurren púés a la medición de efectos térmicos provocados por fenómenos físicos, se emplean sobre todo para la determinación del vapor de agua en las mezclas gaseosas; cuando se trata de medir el contenido de agua de productos líquidos, es preciso entonces prever una instalación de aparatos suplementaria de vaporización que complica la instalación, aumenta su volumen y entraña un costo de fabricación del aparato claramente prohibitivo.

Para las necesidades de la industria de la celulosa especialmente, se han propuesto otros dispositivos que permiten determinar directamente el contenido de agua de los reactivos líquidos de acetilación o capaces de medir la fuerza de las soluciones de ácido nítrico empleadas para la nitración. Se ha podido medir así el contenido de agua del ácido acético, midiendo la elevación de temperatura producida cuando a una mezcla de ácido acético y de anhídrido acético se añade ácido perclórico que cataliza la hidrólisis del anhídrido; este procedimiento, particularmente complicado por el hecho de que es necesario tener en cuenta el descenso de temperatura provocado por la mezcla, no funciona de manera continua, lo que lo limita por tanto a usos de laboratorio. En el



mismo marco, se ha propuesto medir la fuerza de las soluciones nítricas empleadas para la fabricación de los ésteres celulósicos, midiendo la elevación de temperatura que se produce en un capilar calorimétrico donde se introducen conjuntamente la solución nítrica en cuestión y un compuesto orgánico tal como el benceno; este dispositivo, que permite efectuar determinaciones continuas extrayendo una parte del producto a analizar para hacerlo reaccionar seguidamente con una solución-testigo, constituye ya un perfeccionamiento, pero su aplicación queda a pesar de todo limitada por el hecho de que se destruye necesariamente la muestra extraída, y también por el hecho de que es preciso ajustar cuidadosamente el caudal de producto a analizar, especialmente por medio de una válvula de distribución rotativa, si se desea mantener constantes las condiciones de la reacción.

La solicitante ha puesto a punto un medio simple, eficaz, económico y preciso que permite la determinación directa y continua del agua contenida en líquidos orgánicos y particularmente en los hidrocarburos clorados.

La invención consiste en determinar de manera continua el contenido de agua de una fase líquida, que puede estar constituida por uno o varios hidrocarburos clorados, por medición de la elevación de temperatura que se produce en una zona calorimétrica cuando se mezclan y reaccionan en ella dos corrientes líquidas llevadas previamente a la misma temperatura, caracterizado porque una de las dos corrientes líquidas o líquido principal está constituida por el producto cargado de agua a analizar, estando la segunda o líquido auxiliar constituida por ese mismo producto, pero anhidro, al cual se han añadido uno o varios reactivos elegidos entre los deriva-

337002



dos halogenados de los metaloides o los halogenuros de ácidos.

La invención se refiere además a una instalación de aparatos para la puesta en práctica industrial de este procedimiento. Esta instalación de aparatos se representa esquemáticamente en la figura adjunta.

La invención se aplica a las dosificaciones de agua en los reactivos y en los productos líquidos en el ciclo de una fabricación, y encuentra una aplicación particularmente interesante para la estimación continua de las trazas de agua en los hidrocarburos clorados, especialmente en el 1.2 dicloroetano.

Entre los derivados halogenados de los metaloides utilizables se emplean de preferencia los cloruros de fósforo con concentraciones que pueden ir hasta la saturación, y entre los halogenuros de ácidos se puede emplear especialmente el cloruro de acetilo. La cantidad mínima de reactivo necesaria dependerá de la importancia del contenido de agua, pero se prefiere a pesar de todo utilizar un exceso notable que se puede recuperar fácilmente a continuación. Para la detección de contenidos de agua comprendidos entre 0 y 100 ppm. en el 1.2 dicloroetano, se han obtenido buenos resultados empleando como líquido auxiliar una solución que contiene de 5 a 50, y de preferencia 10 g de PCl_5 por litro de 1.2 dicloroetano anhidro.

La elevación de temperatura debida a la reacción $\text{H}_2\text{O} +$ reactivo en la zona calorimétrica puede evaluarse por diferencia de las temperaturas observadas, a la entrada y a la salida de esta zona, por cualquier medio conocido especialmente por medio de termistancias montadas en puente de Wheatstone,



o también por medio de termómetros de cuarzo, o de termopares en serie.

5 La diferencia en las temperaturas así observadas corresponde a la elevación de temperatura debida a la reacción siempre, sin embargo, que los dos líquidos hayan sido llevados previamente a la misma temperatura ; esto es prácticamente el caso cuando se les asegura un tiempo de permanencia previa suficiente en un baño controlado termostáticamente. Este tiempo de permanencia previa, impuesto a los dos líquidos antes de su unión, dependerá naturalmente de la diferencia de 10 las temperaturas existentes entre estos dos líquidos antes de su entrada en el aparato. Cuando esta diferencia inicial es demasiado elevada, es preferible prever un acondicionamiento intenso de los dos líquidos antes de su entrada en el 15 aparato con el fin de que su tiempo de permanencia en el propio aparato sea compatible con la demora de respuesta impuesta para conocer el contenido de agua del líquido analizado. De la misma manera si se temen diferencias ocasionales de temperatura tales que el dispositivo elegido no baste ya para 20 asegurar la igualdad de las temperaturas antes de la reacción, se pueden medir las temperaturas iniciales de cada una de las corrientes líquidas justo antes de su unión en la zona calorimétrica; el empleo de termómetro de cuarzo se presta particularmente bien a esta variante.

25 Una ventaja de la invención con relación a la técnica anterior es la de ofrecer un dispositivo simple, tal como va a describirse, poco costoso, capaz de funcionar en continuo en una instalación industrial, donde un contenido de agua superior a un límite fijado de antemano puede ser así señalado 30 fácilmente acoplando el dispositivo de medida de tempe-



ratura con un sistema de alarma automático.

Además, el procedimiento no destruye el producto a analizar que se puede así recuperar después de haberlo liberado del exceso de reactivos y de sus productos de hidrólisis.

5 Como resulta de la invención, el procedimiento puede ser puesto en práctica ventajosamente empleando el dispositivo esquematizado en la figura adjunta y que está constituido así:

10 La cuba 2 está aislada térmicamente, se llena de agua en 1, que se mantiene por ejemplo a aproximadamente 40°C; otra cuba 3, cuya capacidad es aproximadamente 1/3 de la de 2, está colocada en el interior de 2; contiene por ejemplo un baño de aceite y sirve de volante térmico. En esta cuba 3 se encuentra la célula de medida 4.

15 La célula 4 está constituida por un bloque o por un tubo de materia inerte, por ejemplo Teflón, ahuecado por canales para la llegada y la salida de los líquidos y las tomas de temperatura donde terminan las termistancias 5. Estas están montadas en tubos roscados exteriormente que se atornillan en la abertura elegida para la toma de temperatura. La 20 termistancia de referencia se coloca en el circuito del producto líquido a dosificar y la de medición en el canal donde se mezclan los líquidos. La distancia entre las termistancias se ajusta de manera que la mezcla invierta, para franquearla, un tiempo suficiente para que la reacción se comple- 25 te prácticamente.

La bomba 6 se ajusta para asegurar un caudal constante de líquido auxiliar que contiene PCl_5 ; este caudal puede ser por ejemplo de aproximadamente 3 ml/min; la bomba 7 se 30 ajusta igualmente para asegurar un caudal constante del lí-

28 NOV 67



quido a analizar e igual por ejemplo a 3 ml/min. Estas bombas 6 y 7 pueden sin embargo ser reemplazadas por cualquier otro dispositivo tal como un caudalímetro de capilar para líquidos, efectuándose entonces la alimentación por gravedad. Los dos líquidos pasan, por los serpentines 8, sucesivamente a la cuba de agua, y después a la cuba 3 antes de entrar en 4.

5

Las termistancias 5 están unidas a un puente de medición no representado, pero situado en 9, donde las variaciones de temperatura son leídas, por ejemplo, sobre un milivoltímetro registrador.

10

Un aparato de este tipo ha sido utilizado con éxito para la detección de agua en el dicloretano en la gama de 0 a 100 ppm. de H₂O con una precisión de 10 ppm.

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica el 28 de Febrero de 1966, bajo el Núm. 24.576, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20

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

25

1º.- Procedimiento para la determinación continua del contenido de agua de hidrocarburos clorados por medición de la elevación de la temperatura que se produce en una

18.11.67

- 7 -

337002



28 NOV

zona calorimétrica cuando se mezclan y reaccionan en ella
 dos corrientes líquidas eventualmente llevadas previamente
 a la misma temperatura, caracterizado porque una de
 las dos corrientes líquidas o líquido principal está
 constituida por el producto, cargado de agua a analizar,
 estando la segunda o líquido auxiliar constituida por
 este mismo producto, pero anhidro, al cual se han añadi-
 do uno o varios reactivos elegidos entre los derivados
 halogenados de los metaloides y los halogenuros de áci-
 dos.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
 racterizado porque el líquido auxiliar contiene penta-
 cloruro de fósforo a razón de 5 a 50 g/L.

3º.- Procedimiento para la determinación continua
 del contenido de agua de hidrocarburos clorados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-
 de, representado en el dibujo que se acompaña y con los
 fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a má-
 quina por una sola cara.

28 NOV. 1961

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburu

337002

