

360255

P- 39.979

Nº 78.650 M.S. Serial  
684239 - Case A 47

**Memoria descriptiva**



81 DIE

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de NORTH AMERICAN ROCKWELL CORPORATION

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 2300 East Imperial Highway, El Segundo,  
California, Estados Unidos de América.

por: "EL PROCEDIMIENTO DE ELIMINAR UNA IMPUREZA DE OXIDO  
DE NITROGENO DE UNA MEZCLA GASEOSA"  
(Clase Internacional Colb)

20.12.68

- 1 -



Esta invención se refiere a un procedimiento para la separación de óxidos de nitrógeno a partir de mezclas gaseosas. Se refiere particularmente a un procedimiento en el cual el contenido de óxido nítrico de un gas de combustión caliente, por ejemplo, un gas de chimenea, se elimina por absorción en una solución que contiene carbonatos de metales alcalinos fundidos y se regenera el absorbente.

Los óxidos de nitrógeno, principalmente NO y NO<sub>2</sub>, están presentes en los gases residuales que se descargan a la atmósfera en muchas instalaciones de refinamiento de metales e instalaciones químicas tales como las instalaciones de producción de ácido nítrico, en los gases de chimenea procedentes de centrales termoeléctricas que generan electricidad por la combustión de combustibles fósiles, y en el gas de escape de los motores de combustión interna. El control de la contaminación del aire resultante de la descarga a la atmósfera de gases residuales que contienen estos óxidos de nitrógeno se ha hecho cada vez más urgente. Un incentivo adicional para la separación de óxidos de nitrógeno a partir de gases residuales es la recuperación de cantidades de nitrógeno que de otro modo se pierden por descarga de los gases a la atmósfera.

Las concentraciones típicas de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en gases residuales son 200-500 ppm a partir de centrales generadoras de electricidad, 100-5000 ppm a partir de los automóviles, y 1000-4000 ppm a partir de las instalaciones de fertilizantes. La separación de estos compuestos de nitrógeno a partir de los gases residuales



les es difícil y costosa debido a los grandes volúmenes de los gases residuales en relación con la cantidad de óxidos de nitrógeno que contienen. Además, los posibles sub-productos que podrían obtenerse a partir de los valores de nitrógeno recuperables, si bien tienen mercados extensos como materias primas básicas, se venden a precios relativamente bajos. En consecuencia, se requieren procedimientos de recuperación de bajo coste.

Se han propuesto e investigado varios procedimientos para la separación de óxidos de nitrógeno a partir de gases residuales, en particular a partir de gases residuales de chimenea. En los típicos procedimientos de absorción por vía húmeda, se utilizan soluciones acuosas o flúidos orgánicos para lavar los gases residuales y eliminar así los óxidos de nitrógeno presentes. Si bien los diversos procedimientos húmedos poseen algunas características ventajosas, todos ellos presentan la desventaja común de que el gas residual se enfría apreciablemente y llega a saturarse con vapor de agua de la torre de absorción. Este enfriamiento del gas hace que disminuya la eficiencia global del procedimiento debido a los requisitos de energía adicionales para la dispersión del gas de chimenea en la atmósfera. Por otra parte, la condensación y precipitación asociadas del agua evaporada que contiene contaminantes en el ambiente de los alrededores crea problemas importantes. También surgen dificultades operativas debidas a la corrosión del equipo utilizado.

En diversos procedimientos en seco, el gas residual impuro se hace pasar sobre o a través de un me-



5 dio de absorción sólido o pulverizado. En general, la reacción entre un sólido y un gas es relativamente lenta e ineficiente, limitándose a la superficie disponible del sólido. Además, los productos resultantes generalmente no se prestan con facilidad por sí mismos a la regeneración del material de partida o a la recuperación de las cantidades de nitrógeno separadas.

10 La presente invención se refiere al procedimiento de separar una impureza de un óxido de nitrógeno a partir de una mezcla gaseosa, que comprende poner en contacto la mezcla gaseosa a una temperatura de 350°C como mínimo con una mezcla de sales fundidas que contienen carbonatos de metales alcalinos como absorbente activo para dicha impureza de óxido de nitrógeno.

15 La invención se refiere también a una unidad de silenciador adaptada para la separación auto-regenerativa del NO presente en el gas de escape que contiene CO procedente de un motor de combustión interna, donde dicha unidad de silenciador incluye medios para contener una sal absorbente que es sólida a la temperatura ambiente y que está fundida a la temperatura del motor de combustión interna, medios en derivación para calentar inicialmente dicha sal al estado de fusión mediante el paso de gas de escape caliente a través de dichos medios en derivación pero no en contacto con dicha sal, y medios de conducción para poner en contacto el gas de escape con dicha sal absorbente cuando se encuentra en el estado fundido a fin de convertir el NO en nitrógeno elemental mientras que se regenera la sal absorbente.

30 Constituye un objeto de la presente inven-



ción proporciona un método de alta eficiencia para la separación de óxidos de nitrógeno, particularmente  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  a partir de gases residuales utilizando materiales de bajo precio, y fácilmente asequibles, y evitando el uso de equipo costoso. Al mismo tiempo, este procedimiento proporciona también medios para regenerar el absorbente. Además, si se desea, las cantidades de nitrógeno pueden recuperarse en una forma fácilmente convertible en ácido nítrico y otros productos de fácil mercado.

De acuerdo con esta invención, los óxidos de nitrógeno presentes en una mezcla gaseosa, producidos generalmente al quemarse un combustible hidrocarbonado, se separa del gas poniéndolo en contacto a una temperatura de  $350^\circ\text{C}$  como mínimo con una mezcla de sales fundidas que contiene carbonatos de metales alcalinos como absorbente activo de los óxidos de nitrógeno. Una temperatura de absorción adecuada está comprendida entre  $350$  y  $500^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $400$  y  $450^\circ\text{C}$ . Constituye una característica ulterior de esta invención el hecho de que el absorbente se regenera por tratamiento de la solución absorbente fundida resultante que contiene las cantidades de nitrógeno absorbidas a una temperatura comprendida entre  $400$  y  $600^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $450$  y  $550^\circ\text{C}$ , con un agente reductor, por ejemplo, un material carbonoso o hidrógeno, siendo preferido particularmente el carbono en la purificación de los gases de chimenea industriales. En el tratamiento de los gases de escape de automóviles, el monóxido de carbono ya presente en el gas de escape actúa como el agente reductor para los compuestos de nitrógeno absorbidos, los cuales se convierten en nitrógeno elemen-



tal, y al mismo tiempo como agente regenerador para el absorbente de carbonatos de metales alcalinos fundido.

En una realización de la invención para el tratamiento de gases de chimenea, los compuestos de nitrógeno se descargan finalmente a la atmósfera como nitrógeno elemental. En otra realización, las cantidades de nitrógeno pueden recuperarse de la solución absorbente fundida en forma de una alimentación adecuada para una instalación de ácido nítrico. Tanto la etapa de absorción como la de regeneración se llevan a cabo preferiblemente a la presión atmosférica simplificándose de este modo las exigencias y el coste del equipo. Un absorbente particularmente preferido en la práctica de la invención es la eutéctica ternaria de los carbonatos de litio, sodio y potasio, que tiene un punto de fusión de  $395^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

La Figura I muestra un diagrama de flujo esquemático que ilustra la absorción y la regeneración para una realización preferida de la invención en la que no se recuperan las cantidades de nitrógeno;

La Figura II muestra un diagrama de flujo esquemático que ilustra la absorción y regeneración para una realización preferida de la invención en la que se recuperan las cantidades de nitrógeno; y

La Figura III muestra una vista en corte transversal de un silenciador para la separación de óxidos de nitrógeno de un gas de escape de automóviles.

En los aspectos más amplios de esta invención, cualquier gas que tenga cierto contenido en óxidos de nitrógeno puede ponerse en contacto eficazmente con



una mezcla de sales fundidas que contiene carbonatos de metales alcalinos como absorbente reactivo. El óxido nítrico presente en el gas se convertirá en nitrito y nitrato de metal alcalino; el dióxido de nitrógeno presente se convertirá similarmente en nitrito y nitrato de metal alcalino. Si bien estos compuestos de óxidos de nitrógeno, particularmente el NO, son los que se encuentran presentes principalmente en los gases residuales, otros óxidos de nitrógeno, por ejemplo,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ , ó  $N_2O_5$ , que pueden estar presentes en el gas residual, se absorberán y convertirán análogamente. Cuando la purificación del gas residual por eliminación de su contenido en óxido de nitrógeno es la consideración esencial, el presente procedimiento es de utilidad en este sentido, vaya o no la etapa de absorción seguida por una etapa de regeneración en la que se regenere el carbonato de metal alcalino, e independientemente de si se recuperan las cantidades de nitrógeno.

No obstante, debido a la presente necesidad de un procedimiento efectivo y económico para la eliminación de la contaminación del aire ocasionada por la emisión de óxidos de nitrógeno contenidos en los gases industriales de chimenea a la atmósfera, generalmente se requiere la recuperación del absorbente. Por tanto, la presente invención se ilustrará particularmente, como se muestra en las Figuras I y II, con respecto a la separación de óxidos de nitrógeno a partir de gases de combustión calientes obtenidos por la combustión de combustibles fósiles, particularmente en centrales de producción de energía eléctrica, utilizando etapa de absorción y re-



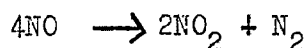
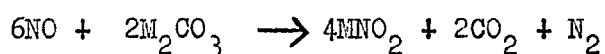
generación. El presente procedimiento tiene una ulterior  
utilidad en este sentido por el hecho de que puede coor-  
dinarse con un proceso relacionado para la separación de  
óxidos de azufre a partir de gases de combustión calien-  
tes obtenidos por la combustión de combustibles fósiles  
que contiene azufre. Por tanto, solamente se requeriría  
una única instalación de tratamiento para la separación  
de ambos tipos de contaminantes. En una central térmica  
representativa, la combustión de una tonelada métrica de  
un carbón típico que contenga 3,4% de azufre produce co-  
rrientemente alrededor de 11.300 metros cúbicos normales  
de gases de chimenea que contienen 3000 ppm de dióxido  
de azufre, 30 ppm de trióxido de azufre, y 300 ppm de óxi-  
dos de nitrógeno, principalmente óxido nítrico. En conse-  
cuencia, la separación económica y eficiente de tales can-  
tidades pequeñas de óxidos de azufre y óxidos de nitróge-  
no a partir del volumen mucho mayor de gas de chimenea  
antes de su descarga a la atmósfera, es difícil. Por otra  
parte, la eliminación final de los óxidos de azufre y de  
nitrógeno separados, por regeneración del abosrobente uti-  
lizado y conversión potencial de las cantidades absorbi-  
das de azufre y nitrógeno en subproductos aprovechables,  
requiere también la disolución de los mismos. El presente  
procedimiento dirigido a la separación de los compuestos  
de óxidos de nitrógeno presentes, cuando se coordina con  
el procedimiento relacionado para la separación de dióxi-  
do de azufre, presenta la ventaja adicional de requerir  
en tal caso una sola instalación para la separación de am-  
bos contaminantes.

En un aspecto preferido de la práctica de



esta invención, el gas de chimenea caliente se trata con una mezcla ternaria de sales fundidas constituida por los carbonatos de litio, sodio y potasio para convertir el NO y NO<sub>2</sub> presentes en una mezcla de nitrito y nitrato de metal de acuerdo con las siguientes ecuaciones ilustrativas:

5

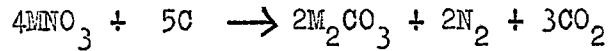
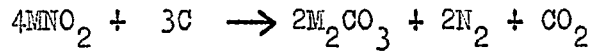


donde M denota una mezcla ternaria de Li, Na, y K, empleándose un exceso de la sal fundida M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como disolvente vehículo. Convenientemente, la reacción de absorción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 350 y 500°C, preferiblemente entre 400 y 450°C, que corresponden aproximadamente a una temperatura útil de un gas típico de chimenea de central térmica. El producto fundido de la reacción, constituido principalmente por nitrito y nitrato de metal alcalino, y que generalmente incluye sulfato y sulfato disuelto en carbonato de metal alcalino fundido se trata con un agente reductor, preferiblemente carbono, a una temperatura comprendida entre 450 y 550°C. De este modo se regenera la mezcla de carbonatos de metales alcalinos y al mismo tiempo se forman dióxido de carbono y nitrógeno elemental, esencialmente de acuerdo con las siguientes ecuaciones ilustrativas:

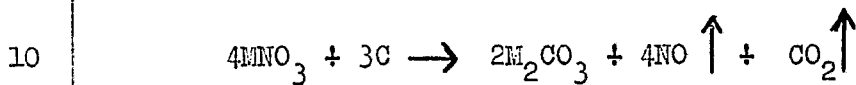
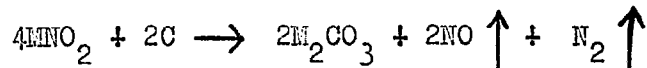
10

15

20



No obstante, cuando se desea recuperar las cantidades de nitrógeno en forma de un subproducto comercialmente utilizabile, los productos gaseosos, particularmente el NO, deben separarse con rapidez de la mezcla fundida, evitando la reabsorción del NO, de tal forma que se favorezcan las siguientes reacciones ilustrativas:



El óxido nítrico formado es fácilmente utilizabile como material de alimentación para una instalación de ácido nítrico o de fertilizantes.

Con referencia a la Figura (1), un gas de chimenea caliente obtenido por la combustión de un combustible fósil tal como carbón y a una temperatura de aproximadamente  $425 \pm 25^\circ\text{C}$  se introduce a través del conducto (1) en una unidad absorbidora (2). Para una central típica de suministro de energía eléctrica de 1000 MW (e) alimentada por carbón, se producen aproximadamente 131.750 m<sup>3</sup>/min. de gas de chimenea con un contenido de NO de aproximadamente 0,03 por ciento en volumen. El gas de chimenea se hace pasar a través de un precipitador de ce-



nizas volantes (no representado) para eliminar las partículas finas arrastradas con el mismo antes de entrar en el absorbedor. Para una central de 1000 MW(e), la unidad absorbedora 2 podría estar constituida ordinariamente por cinco torres de pulverización en ciclón, de acero inoxidable, en disposición paralela. Estas torres se aíslan convenientemente con 12,5 cm. aproximadamente de aislamiento para lata temperatura, a fin de que la caída de temperatura dentro de la unidad absorbedora sea menor de 5°C.

El gas de chimenea entra tangencialmente en la base del absorbedor 2 y se desplaza hacia arriba con una velocidad de 6,1m./seg. aproximadamente. Se pone en contacto en contracorriente con una pulverización de carbonato fundido (p.f. inferior a 400°C) que se descarga a través de un distribuidor de pulverización 3 situado aproximadamente a 4,55 m. por encima de la base de la torre absorbente. La sal fundida de carbonato está contenida en un recipiente de almacenamiento 4, que está adecuadamente aislado y equipado con un calentador para mantener la sal de carbonato en estado fundido. La sal fundida sale del recipiente 4 por un conducto 5 conectado con el distribuidor de pulverización 3 a un caudal ajustado para suministrar aproximadamente de 2 a 5 por ciento en moles de contenido en nitrito-nitrato en la corriente de sal fundida efluente que sale del fondo del absorbedor 2 por un conducto 6.

Debido a la relativa rapidez de la reacción química entre el carbonato fundido y los óxidos de nitrógeno gaseosos para formar nitrito y nitrato de metal alcal-



lino, es suficiente un tiempo de residencia del gas comprendido entre 1 y 20 segundos para una altura de pulverización de 4,55 m. En adición a los requisitos de la reacción química, el caudal del gas de chimenea viene también determinado por la necesidad de reducir al mínimo el arrastre y la caída de presión en el absorbedor, así como por la forma de distribución de la pulverización del carbonato fundido. Cualquiera de los diversos métodos y equipos de contacto que se conocen, tales como un contactor de pared húmeda, o columnas de relleno, o absorbedor que contienen platos perforados o bandejas del tipo de campanas de borboteo, puede utilizarse para asegurar una acción rápida entre los óxidos de nitrógeno gaseosos y el carbonato líquido fundido. No obstante, se prefiere en general la técnica de pulverización debido a su sencillez y eficiencia relativas.

Después que el gas de chimenea que contiene aproximadamente del 5 al 20 por ciento de su contenido original de óxidos de nitrógeno se pone en contacto con la pulverización de carbonato fundido, pasa a través del distribuidor 3 hasta un separador de alambre 7, que tiene aproximadamente 30 cm. de espesor y está situado en la sección superior de la torre absorbente a unos 61 cm. por encima del distribuidor. El separador sirve para eliminar las gotículas arrastradas que contienen sal del gas de chimenea, el cual se hace pasar seguidamente por una sección de transición cónica 8 para reducir al mínimo la caída de presión en la torre absorbente y a continuación por una pluralidad de cambiadores de calor 9, de los cuales sale a una temperatura de 150°C aproximadamente. Los cam-



biadores de calor 9 pueden servir como precalentadores para el agua y el aire utilizados en la central eléctrica. El gas de chimenea enfriado procedente de los cambiadores de calor 9 se descarga a la atmósfera a través de una chimenea de la central térmica 10. Las chimeneas convencionales de las centrales térmicas miden de 122 a 244 m. de altura, de tal manera que el mezclado en la atmósfera reducirá considerablemente la concentración al nivel del suelo de los gases nocivos ordinariamente presentes en los gases emitidos por la chimenea. Como el procedimiento presente es capaz de eliminar del 70 al 95% en volumen del contenido de óxidos de nitrógeno del gas de chimenea, la concentración resultante al nivel del suelo de óxidos de nitrógeno en condiciones ideales se reduce prácticamente a menos de 1 parte por billón.

La mezcla de sales fundidas que contiene carbonatos de metales alcalinos almacenada en el recipiente 4 sirve como el absorbente activo de la presente invención. En los casos en que están presentes sales diluyentes, en cantidades hasta del 50% en peso, el punto de fusión de la mezcla de sales que contiene el absorbente de carbonato de metal alcalino puede ser tan bajo como aproximadamente 350°C o inferior. En los casos en que la mezcla fundida está constituida esencialmente sólo por los carbonatos de metal alcalino, se utiliza una mezcla ternaria constituida por carbonato de potasio, carbonato de litio, y carbonato de sodio a una temperatura de reacción comprendida entre 400 y 600°C. Mientras que los puntos de fusión individuales de los tres carbonatos caen dentro del intervalo de 725 a 900°C, una mezcla eutéct-



tica que contiene aproximadamente cantidades iguales en peso de los carbonatos de potasio, litio y sodio tiene un punto de fusión de  $395^{\circ}\text{C}$ .

5 Los datos para la energía libre tipo de la reacción entre  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{M}_2\text{CO}_3$  para formar  $\text{MNO}_2$  y  $\text{MNO}_3$  demuestran que termodinámicamente estas reacciones se favorecen a temperaturas inferiores. Por consiguiente, la absorción del  $\text{NO}$  se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas tan próximas al punto de fusión de la mezcla eutética de carbonatos como se afactible teniendo en cuenta las consideraciones operativas de la instalación. Asimismo, para reducir al mínimo la corrosión del equipo y economizar en los gastos de combustible, se prefiere adicionalmente utilizar una mezcla fundida que contenga carbonatos cuyo punto de fusión sea lo más bajo posible.

15 El sistema ternario de carbonatos de metal alcalino ha sido descrito por G. J. Janz y M. R. Lorenz en J. Chem. Eng. Data 6, 321 (1961). Como se describe en dicho trabajo, la eutética de carbonatos de metal alcalino funde a  $397 \pm 1^{\circ}\text{C}$  y está constituida por 43,5, 31,5 y 25,0 por ciento en moles de los carbonatos de litio, sodio y potasio, respectivamente. Dado que la región de bajo punto de fusión alrededor de la temperatura eutética es bastante amplia, una variación relativamente grande

20 ( $\pm 5$  por ciento en moles) no altera acusadamente el punto de fusión. Así pues, un intervalo de composición eutética ternaria adecuada, en porcentaje en moles, está constituido por  $45 \pm 5$  de carbonato de litio,  $30 \pm 5$  de carbonato de sodio, y  $25 \pm 5$  de carbonato de potasio.

30 La mezcla de sales fundidas puede incluir



5 otras sales junto con los carbonatos de metal alcalino, los cuales sirven para rebajar el punto de fusión o incluso para mejorar la absorción de los óxidos de nitrógeno. Estas sales están presentes en cantidades que llegan hasta un 50% en peso. Por ejemplo, tales sales fundidas pueden incluir nitratos y nitritos, sulfitos, sulfuros, sulfatos y cloruros de metales alcalinos. En los casos en que sólo están presentes nitratos y nitritos con los carbonatos de metales alcalinos, éstos están presentes  
10 preferiblemente en cantidades relativamente pequeñas, inferiores al 5% en peso.

Dado que los puntos de fusión de los nitritos y nitratos puros de metales alcalinos son considerablemente inferiores a los de las mezclas de carbonatos de metales alcalinos, la formación de nitritos o nitratos en el absorbente de carbonatos de metales alcalinos hace  
15 descender el punto de fusión de la solución resultante. Por tanto, no se requiere una aportación adicional de calor para mantener fundida la sal que se recircula. Al final de la absorción, se prefiere un contenido en nitritos-nitratos de metales alcalinos de 2 a 5 por ciento en moles de la solución de sales fundidas.  
20

El carbonato fundido que contiene nitrito y nitrato resultante de la reacción rápida entre la pulverización fundida de carbonato y el gas de chimenea, se recoge en un colector caliente con fondo de plato ll que forma parte del absorbedor 2. Aproximadamente un 5 por  
25 ciento en moles del carbonato se ha convertido, sirviendo el exceso de carbonato sin reaccionar y de las otras sales fundidas presentes como disolvente para el nitrito-ni  
30



trato formado por la reacción. La mezcla nitrito-nitrato-carbonato se bombea desde el colector 11 del absorbedor 2 a través de un conducto 6 por medio de una bomba 12, y luego a través de un conducto 13 hasta un cambiador de calor 14. La mezcla nitrito-nitrato-carbonato que entra en el cambiador de calor 14 está a una temperatura de aproximadamente  $425 \pm 25^{\circ}\text{C}$ . Su temperatura se eleva en el cambiador de calor, y al mismo tiempo se reduce la temperatura de la alimentación regenerada de carbonato fundido que se recircula al recipiente de almacenamiento 4 a través de un conducto 15. La mezcla nitrito-nitrato-carbonato sale del cambiador de calor 14 por un conducto 16 y pasa a través de un calentador 17 que se utiliza opcionalmente para aumentar más la temperatura de la mezcla, en caso requerido, hasta aproximadamente  $500 \pm 50^{\circ}\text{C}$ . La mezcla sale del calentador 17 por un conducto 18, por el que se introduce en un distribuidor de lluvia 19 situado en una unidad regeneradora 20. Pueden utilizarse también otras técnicas de contacto líquido-sólido. Preferiblemente, se mantiene una capa fundida de carbonato por encima del lecho carbonoso con el fin de que reaccione ulteriormente con los productos intermedios de óxidos de nitrógeno que se desprenden. De este modo, el líquido fundido cae en forma de lluvia sobre el lecho sólido carbonoso para obtener las condiciones de contacto óptimas para la reacción de regeneración.

La reacción química global en la unidad regeneradora 20 implica la reducción simultánea del nitrito-nitrato de metal alcalino a nitrógeno elemental y la regeneración del carbonato de metal alcalino por trata-

miento de la mezcla fundida de nitrito-nitrato-carbonato de metal alcalino con un agente reductor, preferiblemente un material carbonoso en forma sólida o líquida, a fin de proporcionar un contacto máximo que proporcione efectivamente carbono reactivo, preferiblemente en la forma de carbono activado debido a su porosidad y alta superficie. El término "material carbonoso" incluye hidrocarburos que se descomponen o se disocian para proporcionar el carbono reactivo deseado. No obstante, deben evitarse en general aquellos materiales carbonosos que produzcan cantidades excesivas de productos de reacción que puedan interferir con las reacciones principales de regeneración. Por el término "carbono reactivo", se debe entender carbono en una forma adecuada para la reacción de regeneración. Se prefiere particularmente carbono activado en forma de gránulos duros o perdigones debido a su facilidad de manipulación y elevada superficie, así como el carbono elemental en forma de cok, carbón vegetal, o negro de humo. Sin embargo, desde el punto de vista de la economía del procedimiento resultan adecuados como materias primas de carbono para uso en la práctica de la presente invención materiales carbonosos de bajo precio o residuales, tales como los obtenidos a partir de los procedimientos del refinado del petróleo - y del carbón -. En los casos en que se desea una reacción más rápida, se utiliza inicialmente un tipo de carbono activado, empleándose posteriormente otras fuentes de carbono tales como cok de petróleo, asfaltos, alquitranes, breas o similares. Más del 90 por ciento del nitrito-nitrato presente es transformado por el carbono en unos 5 minutos a 500°C, siendo prácticamen



te completa la reacción en 20 minutos aproximadamente.

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 1, se emplea una fuente de carbono 21 para proporcionar un material carbonoso mediante alimentación por tornillo sin fin a un lecho soportado 23 en la unidad regeneradora 20. La mezcla fundida nitrato-nitrito-carbonato que cae en forma de lluvia desde el distribuidor 19 reacciona con el carbono en el lecho 23 a una temperatura de  $500 \pm 50^{\circ}C$  para regenerar el carbonato de metal alcalino y formar nitrógeno elemental y dióxido de carbono. El carbonato de metal alcalino fundido, incluyendo tanto el carbonato regenerado como el carbonato vehículo, se recoge en un colector 24 en la base del regenerador 20, desde donde se lleva pasando por un conducto 25 por medio de una bomba 26 al cambiador de calor 14, donde pierde calor, y seguidamente se devuelve al recipiente de almacenamiento 4 pasando por un conducto 15. El carbonato nuevamente convertido se recircula por último al absorbedor 2 pasando por un conducto 5.

La mezcla de gas producida en la reacción de regeneración está principalmente por dióxido de carbono y nitrógeno elemental. Esta mezcla gaseosa pasa a través de un separador 27, que elimina las partículas líquidas arrastradas, y sale del regenerador 20 pasando por un conducto 28, uniéndose a la corriente del gas de chimenea purificado caliente que entra en el cambiador de calor 9, a la salida del cual se descarga a la atmósfera a través de la chimenea de la central térmica 10.

Para ciertas aplicaciones puede ser económicamente deseable durante la reacción de regeneración

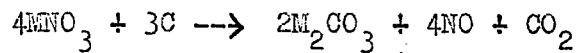
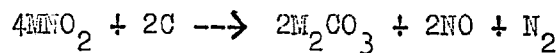


recuperar las cantidades de nitrógeno que de otra forma se pierden por decarga a la atmósfera. Esta realización de la invención para la recuperación de cantidades de nitrógeno se ilustra en la Figura 2, utilizándose números similares para las partes correspondientes a las de la Figura 1. Haciendo referencia a la Figura 2, la mezcla fundida nitrito-nitrato-carbonato que sale del calentador 17 se lleva, pasando por un conducto 29, a la base de una unidad regeneradora 30, ascendiendo a través de una capa fundida de carbonato de metal alcalino 31. Una capa de carbono 32 flota sobre la capa más pesada de carbonato fundido 31 y está limitada por un tamiz metálico 33, preferiblemente de acero inoxidable. Una capa relativamente fina de carbonato de metal alcalino 34, que pasa a través del tamiz, está constituida por carbonato regenerado y carbonato vehículo y se lleva a lo largo de un conducto 35, por medio de una bomba 36, al cambiador de calor 14, devolviéndose al recipiente de almacenamiento 4 por un conducto 15 para su nueva utilización en el procedimiento. Se utiliza una fuente de carbono 37 para proporcionar el material carbono de la capa 32 mediante una alimentación por tornillo sin fin 38.

En los casos en que se desea una conversión prácticamente completa de nitrito y nitrato de metal alcalino en nitrógeno durante la reacción de regeneración, como se ilustra en la Figura 1, la solución absorbente fundida se mantiene en un contacto relativamente prolongado con el material carbonoso, haciéndola caer en forma de lluvia a través de un lecho de este material. En cambio, en los casos en que se desea recuperar las cantidades de



nitrógeno en forma de óxidos de nitrógeno a partir del  
absorbente fundido, como se muestra en la Figura 2, se  
utiliza una capa de carbono relativamente fina en el le-  
cho de contacto, y el absorbente de carbonato fundido se  
5 aspira a su través rápidamente. En los casos en que se  
desea, puede aplicarse vacío. Asimismo, el carbonato de  
metal alcalino regenerado se elimina con relativa rapidez  
a medida que se forma a fin de impedir la absorción no  
deseada de los óxidos de nitrógeno en el mismo. En estas  
10 condiciones se favorecen las reacciones típicas siguien-  
tes, aunque las reacciones reales que se producen son más  
complejas:



La mezcla gaseosa que se forma está cons-  
tituida principalmente por óxido nítrico, nitrógeno, y  
dióxido de carbono, dependiendo las proporciones relati-  
15 vas de los gases en la mezcla de las condiciones de reac-  
ción. Puede estar presente  $\text{NO}_2$  en cantidades relativamen-  
te pequeñas. Esta mezcla de gases pasa a través de un se-  
parador 39, que elimina las partículas líquidas arrastra-  
das, y sale de la unidad regeneradora 30, pasando por un  
20 conducto 40, desde el que se bombea mediante una bomba 41  
hasta un recipiente de almacenamiento 42 de una instala-  
ción de producción de ácido nítrico. La mezcla gaseosa  
formada es una materia adecuada para su fácil conversión  
en ácido nítrico u otros nitrogenados de fácil venta me-



diante procedimientos de elaboración convencionales.

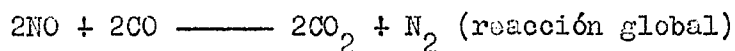
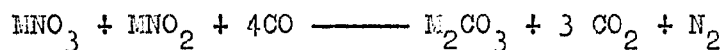
En la Figura 3 se representan medios para la purificación del gas de escape de un motor de combustión interna por absorción y regeneración simultáneas de acuerdo con la presente invención. Una unidad silenciadora 43 representada en la Figura 3 es particularmente adecuada para la purificación de los gases de escape de automóviles. El gas de escape procedente del colector de un motor de automóvil se lleva directamente a una abertura 44 del silenciador 43. Cuando el motor del automóvil se pone en marcha por primera vez, el gas de escape está frío y una válvula 45 controlada termostáticamente está inicialmente en posición cerrada (en vista translúcida en la Figura 3). El gas de escape frío se dirige entonces a través de un conducto 46 que lleva una camisa exterior 47 del silenciador, y más tarde por medio de una serie de aberturas en derivación 48 al interior del cuerpo principal del silenciador. De este modo el gas de escape, que se encuentra relativamente libre de óxidos de nitrógeno en el estado frío, se escapa de la acción absorbente del carbonato de metal alcalino contenido en el silenciador y sale a través de los conductos tabicados del silenciador a la atmósfera. Como la eutéctica ternaria de carbonatos de metales alcalinos tiene una temperatura de fusión de aproximadamente  $395^{\circ}\text{C}$ , el absorbente se encuentra en estado sólido a la temperatura ambiente.

En condiciones de funcionamiento normal del automóvil, los gases de escape pueden alcanzar una temperatura tan alta como  $800^{\circ}\text{C}$ . Por consiguiente, durante el funcionamiento del motor y la circulación de los gases



de escape por la camisa externa 47, el absorbente contenido en el silenciador alcanza fácilmente un estado fundido. Al mismo tiempo, la válvula 45, que es convenientemente una válvula de mariposa controlada termostáticamente, adquiere una posición abierta (vista en línea llena) y los gases de escape caliente que contienen óxidos de nitrógeno se desvían a través del conducto 49 al interior de un cuerpo principal de absorbente fundido 50. El silenciador tiene la forma adecuada para proporcionar un depósito adecuado de carbonato fundido para su puesta en contacto con los gases de escape calientes. Como la unidad silenciadora está, por otra parte, inclinada con respecto a una posición horizontal, los gases que pasan por los conductos tabicados de la unidad silenciadora sufren un contacto gradualmente decreciente con la mezcla de carbonatos fundida, retenida también por una serie de aletas 51 en los conductos tabicados. De este modo se reduce al mínimo la pérdida de carbonatos fundidos a partir de la unidad silenciadora. Las placas que constituyen los tabiques 52 y las aletas 51 están provistas de orificios de escurrido 53 para el retorno del absorbente al cuerpo principal de carbonato fundido 50.

Practicamente, las reacciones de absorción y regeneración transcurren al mismo tiempo, sirviendo la mezcla de carbonatos de metales alcalinos como absorbente y sirviendo el monóxido de carbono contenido en los gases de escape como regenerante para el nitrito y nitrato formado de metales alcalinos, de acuerdo con las siguientes reacciones típicas:



De este modo, los gases residuales emitidos por un conducto de salida 54 del silenciador 43 están prácticamente exentos de los nocivos óxidos de nitrógeno originalmente presentes.

5 La temperatura global de la reacción para la absorción y regeneración simultáneas se mantiene entre 400 y 600°C, bien sea por control de la temperatura del gas de entrada o de la del carbonato fundido, o por uso de medios adecuados de calentamiento o enfriamiento. Una  
10 temperatura de reacción preferida es la comprendida entre 450 y 500°C. En los casos en que se desea tener el absorbente inicialmente disponible en estado fundido, pueden incorporarse a la pared del silenciador diversos calentadores (no representados), tales como calentadores eléctricos  
15 Calrod.

Los ejemplos siguientes ilustran la práctica de la invención, pero no tienen por objeto limitar indebidamente su alcance generalmente amplio.

#### Ejemplo 1

#### Absorción del óxido nítrico

20 Una corriente de gas CO<sub>2</sub>-NO que contenía 10% en volumen de NO se hizo borbotear a través de una



capa de 2,5 cm de absorbente de carbonato fundido que contenía esencialmente una mezcla eutéctica ternaria que consistía en aproximadamente cantidades iguales en peso de los carbonatos de potasio, litio y sodio, y que tenía un punto de fusión de aproximadamente 400°C. La eutéctica fundida de carbonatos de metales alcalinos se mantuvo a unos 425°C en un recipiente de acero inoxidable previamente utilizado, y el gas se hizo borbotear a su través en un caudal de 900 c.c/min. El análisis de la corriente de gas efluente demostró que aproximadamente un 60% en volumen del NO inicialmente presente en la mezcla de gas había sido eliminado por la solución absorbente.

El empleo de un recipiente de reacción de cuarzo o de un recipiente de acero inoxidable que no hubiera sido utilizado previamente dió por resultado una disminución en la eficiencia de la separación del NO.

#### Ejemplo 2

##### Absorción del NO en un gas de chimenea simulado

Se hizo una operación simulando condiciones de instalación y utilizando una acción de lavado de pequeñas burbujas para la separación de los óxidos de nitrógeno a partir de gases de chimenea. El gas de chimenea sintético estaba constituido en porcentaje en volumen, por 80 de He, 17 de CO<sub>2</sub>, 2,6 de O<sub>2</sub> y de 0,1-1 de NO. Se utilizó helio en lugar de nitrógeno en el gas de alimentación a fin de facilitar el subsiguiente análisis cromatográfico del gas. El recipiente de reacción empleado fué similar al del ejemplo 1. En cambio, el gas se hi-



zo borbotea a través de aproximadamente 7,5 cm de eutéctica fundida de carbonatos de metales alcalinos y se hizo pasar a través de varias capas de tela metálica de acero inoxidable 304 en el procedimiento. Esta acción de purificación por la malla de acero inoxidable proporcionó una corriente de burbujas de pequeño tamaño y aumentó el contacto entre el gas y la mezcla fundida en comparación con el existente en el Ejemplo 1. Tomando como base análisis de la mezcla fundida, más del 94% en peso de los óxidos de nitrógeno originalmente presentes en la corriente de gas fué eliminado por la mezcla fundida.

### Ejemplo 3

#### Absorción de NO en ausencia de Oxígeno

Se efectuó una operación de absorción similar a la del Ejemplo 2, en la cual el gas de alimentación estaba constituido por 99% en volumen de CO<sub>2</sub> y 1% en volumen de NO, no existiendo en absoluto oxígeno. El gas se hizo borbotea a través de una capa de 7,5 cm de eutéctica fundida de carbonatos a 430°C, utilizándose una malla de acero inoxidable para aumentar el contacto entre la mezcla fundida y el gas. Tomando como base análisis del gas, un 67% en volumen del NO inicialmente presente fué separado de la corriente gaseosa.

### Ejemplo 4

#### Absorción de NO en presencia de Nitrito y Nitrato

Se utilizó el equipo de ensayo descrito en

3: DIO



5 el Ejemplo 2 para determinar la separación del NO a partir de una corriente gaseosa por la eutéctica fundida de carbonatos de metales alcalinos como función de la composición de nitrato y nitrito de la mezcla fundida. Durante la reacción de absorción podrían formarse nitritos y nitratos de metales alcalinos, los cuales estarían presentes en la mezcla fundida durante la etapa de absorción. Las condiciones de la operación y los análisis de la mezcla fundida se muestran en la Tabla I. El caudal fué de 10 100 cc/min. para todas las pruebas.



31

PASTA I

Prueba Num.	Temp. °C	Composición del gas, % en vol.			Composición de la mezcla fundida, % en peso			Porcentaje de separación de NO <sub>x</sub>	
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	455	18	79	1	2	97	2,1	1,0	73
						97	2,4	0,5	61
						97	2,6	0,5	60
						95	2,9	1,8	58
2	390-500	99	-	1	-	90	0	-	5
3	390-500	99	-	1	-	0	0	-	Nulo

TABLA I

Prueba Num.	Temp. °C	Composición del gas, % en vol.				Composición de la mezcla fu % en peso		
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
1	455	18	79	1	2	97	2,1	1,
						97	2,4	0,
						97	2,6	0,
						95	2,9	1,
2	390-500	99	-	1	-	90	0	-
3	390-500	99	-	1	-	0	0	-



Composición de la mezcla fundida % en peso		Porcentaje de separación de NO <sub>x</sub>
H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	
2,1	1,0	73
2,4	0,5	61
2,6	0,5	60
2,9	1,8	58
0	-	5
0	-	Nulo



5 Debe observarse que en el caso en que solamente estaba presente nitrito y el carbonato estaba ausente de la composición de la mezcla fundida, tuvo lugar una inversión de la reacción de absorción, produciéndose  $\text{NO}_x$  en lugar de absorberse.

#### Ejemplo 5

#### Absorción del Dióxido de Nitrógeno por Carbonato Fundido

10 Un gas portador de nitrógeno que contenía cantidades iniciales variables de dióxido de nitrógeno (5 a 20%) se hizo borbotear a través de una mezcla eutéctica ternaria fundida de carbonatos de metales alcalinos a  $450^\circ\text{C}$  a una velocidad de 60 c.c. min. en un aparato de absorción similar al descrito en el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla II.

15

TABLA II

<u>Composición del Gas de Alimentación, % en volumen de <math>\text{NO}_2</math></u>	<u><math>\text{NO}_2</math> Separado, %</u>	<u>Carbonato convertido, %</u>
20	50	1,2
18	50	2,4
13	54	3,2
9	50	3,8
5	67	4,1



Estos resultados indican que incluso con un 4 % de conversión del carbonato, la cuantía de la separación del  $\text{NO}_2$  a partir de la corriente gaseosa no se altera prácticamente.

5

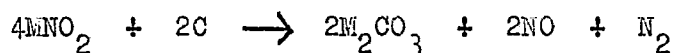
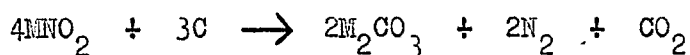
### Ejemplo 6

#### Regeneración con Carbono de una Mezcla Fundida de Carbonatos que Contiene Nitrito.

10

15

Una mezcla de 90 g. de la eutéctica ternaria de la mezcla de carbonatos de metales alcalinos y 10 g. de nitrito sódico se colocó en el extremo inferior de un tubo de reacción de acero inoxidable. Se pusieron 5 g. de carbón vegetal en el extremo superior del recipiente de reacción sobre rejillas de acero inoxidable. El recipiente de reacción se introdujo en un horno y se desgasificó mientras se llevó a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . El contenido del recipiente de reacción se mezcló seguidamente haciendo girar el horno. Se encontró que la reacción transcurría de acuerdo con las siguientes ecuaciones típicas:



20

Los resultados que se muestran a continuación en la Tabla III, indican que si bien se producen las dos reacciones anteriores, el  $\text{NO}$  inicialmente desprendido en la segunda reacción es reabsorbido y reducido si permanece en contacto con la mezcla fundida. Así pues, puede obtenerse  $\text{NO}$  ó



N<sub>2</sub> dependiendo de las condiciones de reacción que se seleccionen.

TABLA III

Tiempo (hr)	Presión (kg/cm <sup>2</sup> manom.)	<u>Composición del Gas, % en vol.</u>			
		N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NO	N <sub>2</sub> O
1,0	15,5 <del>xx</del>	65	20	15	Traza
1,7	16,9 <del>xx</del>	65	20	15	Traza
5,0	1,76 <del>xx</del>	66	33	1	Traza
24,0	0,46	77	23	0	0

5 ~~x~~ La temperatura de la mezcla fundida se elevó a 550°C cuando se pusieron en contacto sal y carbón vegetal.

10 ~~xx~~ A las presiones indicadas, se desprendió gas del recipiente hasta que se alcanzó una presión de 0 kg./cm<sup>2</sup>. manométricos antes de reanudar la prueba. Los análisis de la mezcla fundida al final del ensayo indicaron que quedaba aproximadamente 0,01% en peso de nitrato o nitrato. Así pues la reducción se completó en un 99,9%.

Ejemplo 7

15 Reducción con Carbono del Nitrato en la Mezcla Fundida de Carbonatos

Noventa gramos de la eutéctica ternaria de carbonatos de metales alcalinos y 10 g. de nitrato sódico



se pusieron en contacto con 9 g. de carbón vegetal a una temperatura de 500°C de la manera descrita en el Ejemplo 6. Después del contacto, la temperatura de la mezcla fundida y del carbón vegetal se elevó a 550°C, aumentando la presión interna del recipiente de reacción hasta 31,6 kg./cm<sup>2</sup>. manométricos al cabo de 5 minutos. La reacción fué prácticamente completa en 20 minutos, siendo la temperatura máxima alcanzada 575°C a una presión interna máxima de 36,2 kg./cm<sup>2</sup>. manométricos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV

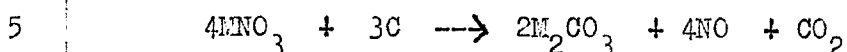
Tiempo (min.)	Temp. (°C)	Presión (kg/cm <sup>2</sup> manom.)	Composición del Gas (% vol.)		
			N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NO
0	500	0	--	--	--
5	550	32,4	--	--	--
20	575	36,2	38	59	3
90	500	33,8 <sup>z</sup>	41	57	2
180	500	2,1	42	57	1

<sup>z</sup> Disminución de la presión a 2,1 gm./cm<sup>2</sup>. antes de la reanudación de la prueba. El análisis de la mezcla fundida después de la prueba indicó que quedaba un 0,2% en peso de nitrato y nitrito; así pues, la reducción a nitrógeno elemental fué prácticamente completa (más del 97%) en 20 min.

La composición del gas indicaba que la reacción principal era como sigue:



correspondiendo esta ecuación a la relación observada  $\text{N}_2$ :  
 $\text{CO}_2$  de 2:3. La pequeña cantidad de NO presente se consi-  
dera que se ha formado por la siguiente reacción:



#### Ejemplo 8

#### Regeneración con CO de Mezclas Fundidas de Carbonato que Contienen Nitrito y Nitrato

10 Se disolvieron 5 g. de cada uno de los compuestos  $\text{NaNO}_2$   
y  $\text{NaNO}_3$  en 100 g. de carbonatos fundidos de metales alcali-  
linos. Se puso esta mezcla fundida en un recipiente de  
reacción de acero inoxidable que contenía un relleno de  
15 malla de acero inoxidable. Un gas que contenía (porcenta-  
jes en volumen) 78 de  $\text{He}$ , 20 de  $\text{CO}_2$ , 1-2 de  $\text{CO}$ , y aproxi-  
madamente 1% de aire se hizo borbotear a través de la mez-  
cla fundida anterior de carbonatos de metales alcalinos  
a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  y a una velocidad de 100 c.c./  
min, durante 4 horas. La concentración de nitrito se re-  
dujo desde 3,05 a 2,88% en peso a esta temperatura. Se  
20 continuó la reducción durante 2 horas más a una tempera-  
tura aumentada a  $550^\circ\text{C}$ . Durante este período, el conteni-  
do de nitrito de la mezcla fundida se redujo ulteriomente  
a 2,59 por ciento en peso. El contenido de nitrato de  
la mezcla fundida se redujo desde 2,97 a 2,88% en peso



durante el período en que la mezcla fundida se mantuvo a 450-550°C.

Los resultados anteriores indican que el CO es capaz de reducir el nitrito y el nitrato a 450-550°C. A 450°C se utiliza aproximadamente el 20% del CO; a 550°C se utiliza para la reducción el 50% del CO. Dado que los gases de escape de los automóviles contienen aproximadamente 0,15% de NO y 1,5% de CO, solamente se requiere aproximadamente un 10% de utilización del CO para eliminar la totalidad del NO presente en los gases de escape.

El presente procedimiento se ha ilustrado principalmente con respecto a la separación de NO a partir de mezclas gaseosas, por ser este compuesto el compuesto de óxido de nitrógeno que está predominantemente presente en los gases residuales de la industria. No obstante, otros compuestos de nitrógeno, por ejemplo, NO<sub>2</sub>, están presentes en los gases residuales, aunque ordinariamente sólo en una pequeña fracción del contenido de NO. Estos otros compuestos de óxidos de nitrógeno, así como los productos intermedios formados durante la reacción, no interfieren con la operación del procedimiento, y se separan fácilmente de la misma manera que el NO. En los casos en que existe oxígeno en los gases residuales, una parte del NO se oxida ordinariamente a NO<sub>2</sub>. Por tanto, esta invención está destinada a la separación y recuperación de óxidos de nitrógeno en general, representados como NO<sub>x</sub>. Si bien esta invención es de utilidad para la separación de los óxidos de nitrógeno presentes en mezclas gaseosas en proporciones tan altas como un 50% en volumen,



es de una particular utilidad para eliminar pequeñas cantidades de impurezas de óxidos de nitrógeno presentes en los gases residuales industriales, que van desde cantidades traza (varias partes por millón) a aproximadamente 1% en volumen.

La selección del agente reductor utilizado en la etapa de regeneración es una función de muchos factores, entre los que se incluyen la facilidad de adquisición, la facilidad de reacción, el grado de conversión, y otros análogos. Si bien pueden utilizarse materiales carbonosos en general, con inclusión de hidrocarburos, asfaltos, y similares, el carbono activado, particularmente carbón vegetal, es de fácil adquisición y se prefiere para la regeneración del absorbente de carbonato en el tratamiento de gases de chimenea debido a su bajo precio y su rapidez de actuación. Sin embargo, se pueden utilizar también otros agentes reductores, por ejemplo, gas de generador, gas de hulla, o gas de agua, en los cuales  $H_2$  y  $CO$  actúan como agentes reductores activos.

En el tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna tiene lugar un procedimiento auto-regenerativo. El  $NO$  en el gas de escape que contiene  $CO$  se absorbe en primer lugar en el carbonato fundido, el cual se regenera simultáneamente por contacto con el material reductor regenerante, principalmente monóxido de carbono, presente en el gas de escape.

Se comprenderá, por supuesto, que pueden hacerse muchas modificaciones en las condiciones de reacción en la práctica de esta invención, dependiendo en parte del contenido de óxidos de nitrógeno así como del ori-



31 DAS

gen del gas residual, es decir, de si el gas residual es un gas de combustión de chimenea, un gas de escape de automóviles, o el obtenido en una instalación de fabrica-  
ción de ácido nítrico o en una fábrica de fertilizantes.  
5 En los casos en que se obtiene un gas de chimenea por  
combustión de un combustible hidrocarbonado o fósil, es-  
te último término en sentido amplio incluye combustibles  
carbonosos tales como carbón, pizarra bituminosa, produc-  
tos de petróleo, gas natural, y productos residuales aso-  
10 ciados tales como barros ácidos y alquitranes.

Si bien se han descrito ciertas reacciones  
ilustrativas para las etapas de absorción y regeneración,  
se ha encontrado que el mecanismo real de reacción que  
tiene lugar en estas etapas es muy complejo y pueden ve-  
15 rificarse simultáneamente varias reacciones en competen-  
cia. Por otra parte, en los casos en que este procedimien-  
to está también coordinado con un procedimiento concurren-  
te para la separación de óxidos de azufre, el mecanismo  
real de la reacción se convierte en un mecanismo mixto,  
20 complicado. Por tanto, debe entenderse que para optimizar  
las etapas de absorción y regeneración pueden emplearse  
temperaturas y presiones de reacción variables, así como  
la utilización de catalizadores y medios para proporcio-  
nar una mayor superficie de contacto entre las sustancias  
25 reaccionantes en las etapas de absorción y regeneración.  
Así, se ha observado en la etapa de absorción, que el  
uso de un recipiente de reacción metálico, por ejemplo,  
de acero inoxidable, que tenga las superficies de su pa-  
red metálica previamente adicionadas, proporciona resul-  
30 tados superiores comparado con la reacción en un recipien-



te de cuarzo o en un recipiente metálico que no se haya utilizado previamente.

En la práctica de esta invención se puede emplear un procedimiento por cargas o un procedimiento continuo, preferiblemente el último, con las disposiciones usuales para la recirculación de diversos componentes de mezcla sin reaccionar o que hayan reaccionado previamente parcialmente. Por otra parte, aún en los casos en que las reacciones deseadas no lleguen a ser completas y estén también presentes productos obtenidos por reacciones secundarias en competencia o no deseadas, los productos que no han reaccionado o que no se desean se pueden recircular en el procedimiento sin interferencia fundamental con las etapas básicas de absorción y regeneración. Así, si bien los ejemplos que ilustran esta invención se han descrito con respecto a valores específicos de concentraciones, tiempos de reacción, temperaturas y otras condiciones de reacción, la invención puede llevarse a la práctica de otro modo, como resultará accidentalmente evidente para los expertos en la técnica. De acuerdo con ello esta invención no debe limitarse a las realizaciones ilustrativas y específicas de la misma, sino que su alcance deberá determinarse en conformidad con las reivindicaciones que le son propias.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 20 de Noviembre de 1967, con el número 684.239, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



## REIVINDICACIONES

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:

1.- El procedimiento de eliminar una impureza de óxido de nitrógeno en una mezcla gaseosa, que comprende poner en contacto la mezcla gaseosa, a una temperatura de al menos  $350^{\circ}\text{C}$  con una mezcla de sales fundidas que contienen carbonatos de metales alcalinos como absorbente activo para dicha impureza de óxido de nitrógeno.

2.- El procedimiento de eliminar óxido de nitrógeno de gas de combustión producido quemando un combustible hidrocarburado, que comprende poner en contacto el gas de combustión que contiene óxido de nitrógeno, a una temperatura de al menos  $350^{\circ}\text{C}$ , con una mezcla de sales fundidas que contiene carbonatos de metales alcalinos como absorbente activo, para convertir dichos óxidos de nitrógeno en los nitritos y nitratos de dichos metales alcalinos, y hacer reaccionar dichos nitritos y nitratos de metales alcalinos con dicha sal fundida, a una temperatura comprendida entre  $400$  y  $600^{\circ}\text{C}$ , con un agente de reducción seleccionado de la clase que consiste en hidrógeno, monóxido de carbono y materiales carburados, para regenerar los carbonatos de metales alcalinos con el fin de recircularlos en el procedimiento.



3.- El procedimiento según la reivindicación 2, en el cual el agente de reducción es carbón activado.

5 4.- Un procedimiento auto-regenerativo para la eliminación de NO presente en un gas de salida que contiene CO, de un motor de combustión interna que comprende poner en contacto a dicho gas de salida que contiene CO con una sal fundida que contiene una mezcla ternaria de carbonatos de metales alcalinos como absorbente activo para convertir dicho NO en nitrógeno elemental, mientras se regenera dicho absorbente de carbonatos de metales alcalinos, y se proporciona un gas de salida purificado que tiene un contenido de NO sustancialmente reducido.

15 5.- El procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que dicha mezcla gaseosa es puesta en contacto, a una temperatura comprendida entre 350 y 500°C, con dicha mezcla de sales fundidas que contienen al menos 50% en peso de dicho absorbente activo que consiste en una mezcla ternaria de los carbonatos de litio, sodio y potasio.

20 6.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la temperatura de reacción está comprendida entre 400 y 450°C y la mezcla de sales fundidas consiste esencialmente, en moles por ciento, en: 45 más o menos 5 de carbonato de litio, 30 más o menos 5 de carbonato de sodio y 25 más o menos 5 de carbonato de potasio.

25 7.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el contenido

10 A



de nitrógeno de la mezcla gaseosa resultante consiste principalmente en nitrógeno elemental.

5 8.- El procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la mezcla gaseosa resultante incluye óxidos de nitrógeno regenerados como un producto recuperable.

9.- El procedimiento de eliminar una impureza de óxido de nitrógeno de una mezcla gaseosa.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

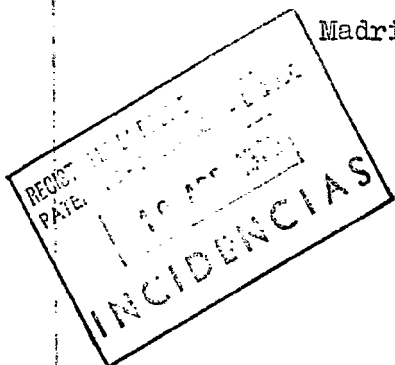
Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 Abr. 1970

P.A.

Alberto de Llanusa  
Por Poder



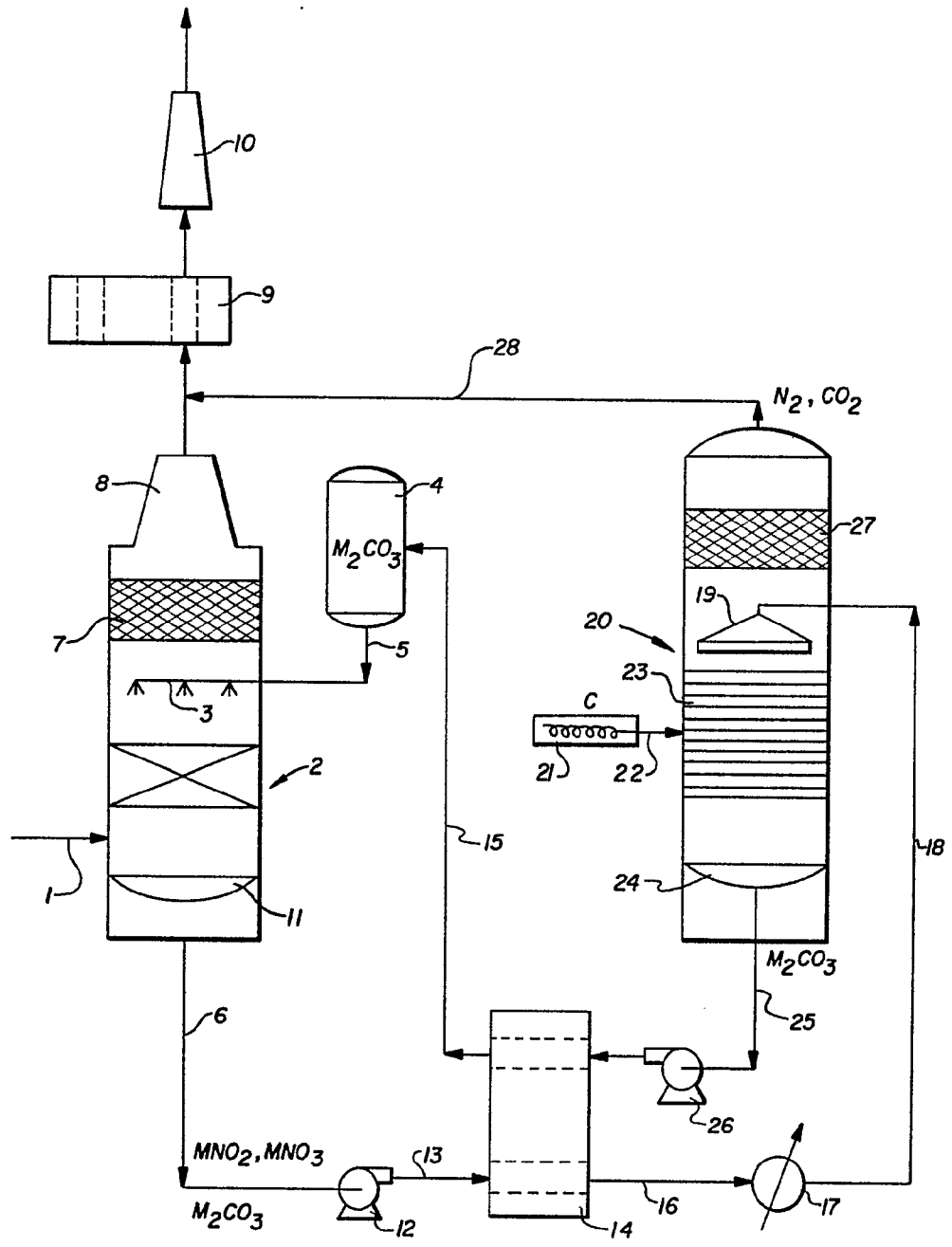


FIG. 1

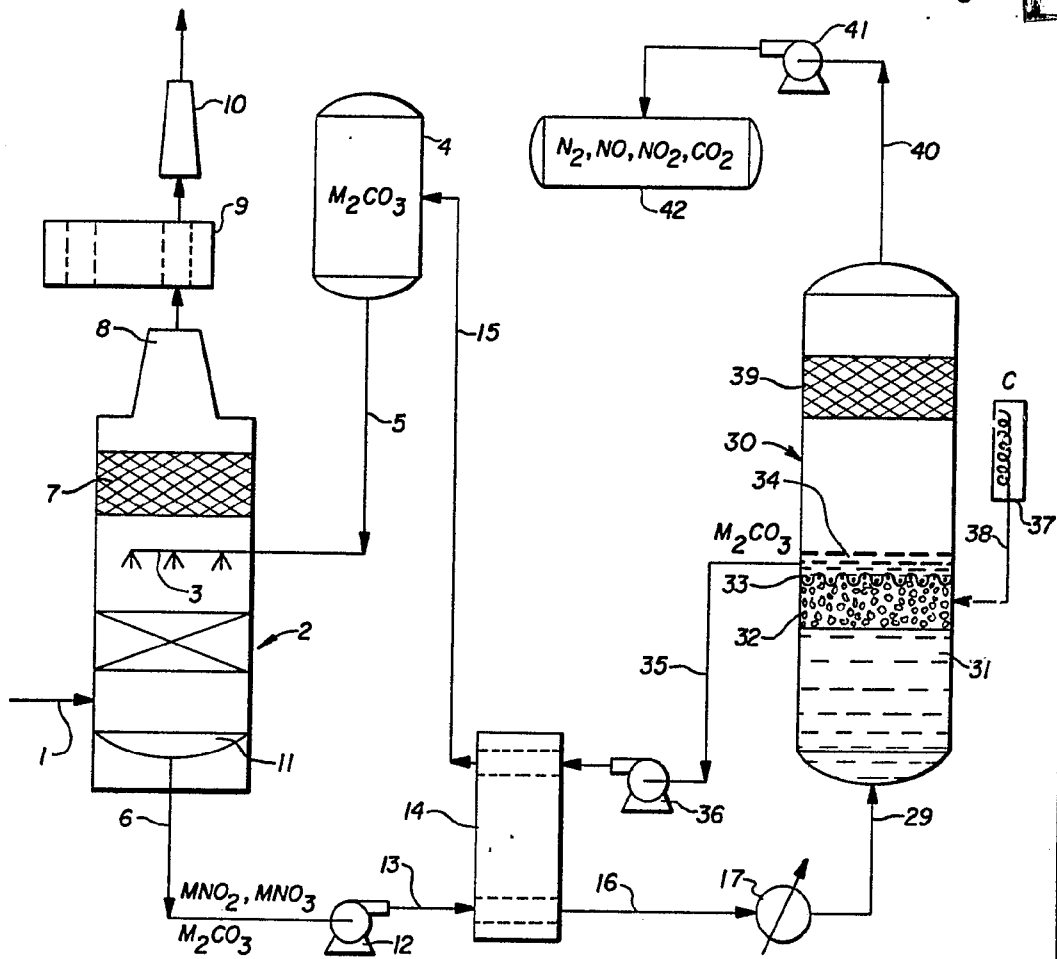


FIG. 2

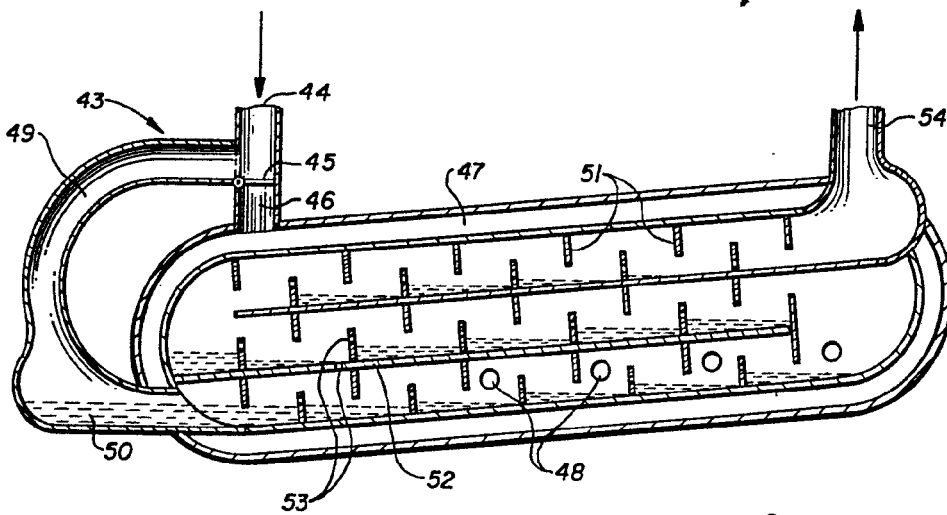


FIG. 3

*Alberto de C. ...*