

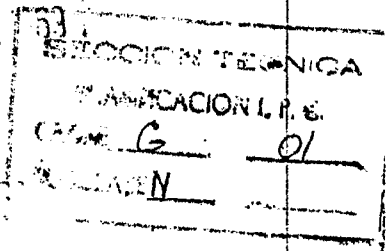
P.- 40.825

Gas S.67/49

364427

G 01N 13/00, 25/18, B 01D 53/22

Memoria descriptiva



18 MAR.

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / de nacionalidad belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles, Bruselas,
Bélgica

por: "UN APARATO PARA LA DETERMINACION EN CONTINUO DEL HI
DROGENO PRESENTE EN UNA MEZCLA DE GAS"

(Clase Internacional G01n)



El invento concierne a un aparato, basado en el principio de la difusión selectiva del hidrógeno a través de una barrera apropiada, apto para asegurar una determinación continua de la cantidad de hidrógeno presente en una mezcla gaseosa y, particularmente, en las mezclas gaseosas corrosivas que contienen cloro y/u oxígeno.

Se conocen, ciertamente, numerosos dispositivos que utilizan, para separar el hidrógeno, el poder de difusión selectiva que poseen los metales del grupo VIII, principalmente el paladio y sus aleaciones; en la patente norteamericana 2.456.163, a nombre de Charles C. Watson, se muestra, en particular, un aparato, según el cual se determina el contenido en hidrógeno de un gas por la relación de las medidas de dos presiones, siendo una la del hidrógeno recogido en un recinto que rodea un manguito de paladio atravesado por el gas a analizar, siendo la otra la presión del gas a su entrada en el manguito; según un dispositivo similar descrito por V.P. Ryabov (Zavodskaya Laboratorija, en 1963, vol 29, número 7, p.824-825), el hidrógeno del gas a analizar se difunde hacia el interior de un tubo de paladio en el cual se ha establecido un vacío previo, indicando entonces la presión manifestada en el interior del tubo, una vez que el equilibrio de difusión es alcanzado, la concentración del gas en hidrógeno. En la práctica, tales dispositivos de determinación del hidrógeno tienen, sin embargo, grandes inconvenientes: exigen, en efecto, que el hidrógeno se difunda en su totalidad y lo más rápidamente posible para que la medida de la presión de hidrógeno difundido



constituya una medida exacta y rápida de la cantidad de hidrógeno inicialmente presente en el gas; para llegar a esto, es necesario entonces elevar la presión del gas a analizar, o, por lo menos, llevarla a temperaturas --
5 próximas a 400°C, con objeto de aumentar la velocidad de difusión; aparte de las complicaciones operativas que se derivan de esto, la puesta en equilibrio sigue siendo -- larga, del orden de 10 a 15 min (J.R.Young, Rev. of Scientific Instruments, 1960, octubre, p.1112-1114); además a
10 estas temperaturas, la superficie del elemento de difusión corre el riesgo entonces de ser contaminada por cloruros volátiles que se forman por reacción entre el hierro presente en la envolvente exterior del aparato y el cloro, cuando la mezcla a analizar lo contiene, y el cloro
15 puede reaccionar también con el hidrógeno. Además, las barreras de difusión tubulares de paladio utilizadas gravan pesadamente el precio de coste de estos aparatos.

Para disminuir el coste total, se ha propuesto reducir la cantidad de metal precioso necesario utilizándolo en forma de finas membranas depositadas sobre un soporte poroso, estando destinado el soporte a evitar deformaciones que puede sufrir la membrana sometida a una presión diferente en cada una de sus caras; tales dispositivos con membrana de difusión de paladio o de aleación de paladio, se utilizan industrialmente para la separación del hidrógeno como muestra A.J. de Rosset en la patente norteamericana 2.958.391 e Ind.Eng.Chem. 1960, -
20 vol 52, número 6, p. 525-528. Como quiera que sea, tales sistemas no se utilizan más que para procedimientos de
25 separación del hidrógeno, y su aplicación a la determina-
30

18



ción del hidrógeno en los gases sigue siendo tributaria de los inconvenientes citados más arriba.

5 El presente invento concierne precisamente a un aparato determinador de hidrógeno por difusión que permite evitar todos los inconvenientes citados.

El aparato según el invento permite mediciones continuas de la concentración de un gas en hidrógeno y se adapta particularmente bien en el ciclo de una fabricación industrial.

10 Se aplica a la determinación del hidrógeno en mezcla con gases tales como el cloro, considerados hasta ahora como perjudiciales en los procedimientos de difusión.

15 El aparato determinador según el invento utiliza membranas de difusión particularmente resistentes y poco costosas en comparación con las membranas clásicas a base de metales del grupo VIII.

20 Otra ventaja del invento es ofrecer un determinador de hidrógeno capaz de proporcionar una medida cuantitativa en plazos muy breves, sin que sea necesario elevar la temperatura del gas a analizar, pudiendo ser ésta muy bien la temperatura ambiente.

25 El aparato según el invento halla una aplicación particularmente interesante en la industria de la licuación del cloro electrolítico.

30 El invento concierne a un aparato para la determinación continua del hidrógeno presente en una mezcla de gas, en particular en las mezclas a base de cloro, por difusión selectiva del hidrógeno a través de una membrana semipermeable depositada sobre un soporte poroso -



y medida de la cantidad de hidrógeno así difundida: caracterizado porque incluye:

5 - Una célula de difusión constituida, esencialmente, por una membrana semipermeable de una materia polímera sintética, la cual comprende uno o varios copolímeros que contienen, cada uno, por lo menos dos comonomeros elegidos entre el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el nitrilo acrílico y el acrilato de metilo, estando esta membrana adosada, por una parte, a una zona
10 de introducción en que la mezcla gaseosa, cuya cantidad de hidrógeno se quiere determinar, circula a presión y caudal constantes y, por otra parte, a una zona de recogida del hidrógeno difundido a través de la membrana, estando barrida constantemente esta zona de recogida por
15 un gas portador, exento de hidrógeno, que circula allí a presión y caudal constantes.

 - Una célula de medición catarométrica, exterior a la célula de difusión, alimentada simultáneamente por el gas portador tal como entra en la zona de recogida citada y por el gas portador cargado de hidrógeno tal
20 como sale de dicha zona de recogida, constituyendo la diferencia de las conductibilidades térmicas de los dos gases indicada por dicha célula catarométrica una medida de la cantidad de hidrógeno inicialmente presente en la
25 mezcla gaseosa a determinar.

 La medida de la cantidad de hidrógeno difundido podría hacerse, en principio, por medio de otros detectores de hidrógeno tales como, por ejemplo, un detector de espuma de platino cuando la mezcla gaseosa no
30 tiene gas combustible distinto del H_2 ; se prefiere, sin



embargo, utilizar según el invento un detector cataromé-
trico, porque se ha podido comprobar que, con este tipo
de detector, asociado a las membranas de difusión según
el invento, la indicación proporcionada no dependía prac-
ticamente de otros constituyentes del gas a analizar y
representaba realmente la cantidad de hidrógeno a deter-
minar.

Aunque las propiedades de difusión de las mem-
branas de materia plástica sean bien conocidas, la soli-
citante ha podido comprobar que, para buen número de e-
llas, la indicación proporcionada por la célula cataro-
métrica no es representativa de la cantidad de hidrógeno
a determinar, porque además del hidrógeno estas membranas
dejan difundir cantidades importantes de otros gases ta-
les como el oxígeno, el nitrógeno, el cloro o el gas car-
bónico, especialmente.

La tabla que sigue resume las cualidades de -
las membranas probadas; el signo + indica que la medida
catarométrica final está influenciada por el gas bajo -
el cual está colocado este signo; el signo - indica, --
por el contraio, que la medida catarométrica final no -
depende practicamente del gas al cual se atribuye este -
signo.

Se puede seleccionar así una clase de membra-
nas selectivas frente al hidrógeno en el marco del apar-
to según el invento.



Número y naturaleza de las membranas probadas	H ₂	O ₂	N ₂	Cl ₂	CO ₂	CO	C ₂ H ₄
1 - papel metalizado	-		-				
2 - politetrafluoretileno 100 /u	+	+			+		
3 - politetrafluoretileno 50 /u	+	+	+		+		
4 - polietileno de baja densidad	+	+	+		+		
5 - polietileno de alta densidad	+	+	+		+		
6 - poli(cloruro de vinilo) 23 /u	+	+	-	-	+		
7 - copolímero cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo acrilato de alfol 20 /u	+	-	-	-	-	-	-
8 - copolímero: cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno-metacrilato de glicidilo 20 /u	+	-	-	-	-	-	-
9 - papel revestido de un copolímero cloruro de vinil-cloruro de vinilideno 35 /u	+	-	+		+		
10 - celulosa revestida por las dos caras con un copolímero cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno-nitrilo acrílico 30 /u	-						
11 - poli(cloruro de vinilo) (12 /u) revestido por una cara por un copolímero cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno (8 /u)	+	-	-	-	-	-	-
12 - polipropileno (20 /u) revestido por sus dos caras por un copolímero cloruro de vinilideno	+	-	-	-	-	-	-
13 - polipropileno (20-30 /u) revestido por las dos caras, por un copolímero cloruro de vinilideno-acrilato de metilo (2/u) (60/40).	+	-	-	-	-	-	-

Con las membranas 7, 8, 11, 12 y 13 se ha podido comprobar también que la presencia en el gas a analizar de hidrocarburos tales como el acetileno, el etileno y el propileno, especialmente, no tenían ninguna influen-



cia sobre la medida de la cantidad de hidrógeno presente en este gas.

5 La selectividad de las membranas de polímeros sintéticos que comprenden copolímeros que contienen por lo menos dos comonomeros elegidos entre el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el nitrilo acrílico y el acrilato de metilo, es manifiesta.

10 En esta clase, se prefieren, sin embargo, las membranas a base de polipropileno revestido por las dos caras por un copolímero con 60% de cloruro de vinilideno y 40% de acrilato de metilo, a causa de su mayor velocidad de difusión del hidrógeno, como muestra la tabla siguiente: (condiciones normales de temperatura y de diferencia de presión de H₂).

15

Número de la membrana	Velocidad de difusión
8	1.10^{-9} molg./min x cm ²
11	1.10^{-9} molg./min x cm ²
12	3.10^{-9} molg./min x cm ²
13	5.10^{-9} molg./min x cm ²

20 Aunque la velocidad de difusión a través de estas membranas de materia polímera sea netamente menor que la que se observa a través de las membranas metálicas --
25 clásicas de paladio puestas a alta temperatura, las membranas seleccionadas por la solicitante se han mostrado --
ampliamente satisfactorias para el aparato determinador según el invento, porque permiten determinar el hidrógeno
30 en menos de treinta segundos con una precisión próxima a



18A

cien por cien. Ofrecen la ventaja de poder ser utilizadas facilmente y son de un precio de coste despreciable frente al coste de las membranas habituales de metales - preciosos; pero, sobre todo, se han revelado muy resis-
5 tentes al cloro y no originan reacción.

Ventajosamente, y con objeto de evitar las de-
formaciones posibles de la membrana bajo el efecto de -
eventuales diferencias de presión, ésta es depositada so-
bre una placa de soporte de material poroso, tal como, -
10 por ejemplo, la porcelana, el alundún o el acero fritado.

Otra ventaja del aparato según el invento es -
poder ser alimentado en continuo, circulando la mezcla -
gaseosa así como el gas portador en sus zonas respectivas
bajo presión atmosférica y a temperatura ambiente; como
15 el régimen de difusión del hidrógeno no depende más que
de la presión parcial del hidrógeno a uno y otro lado de
la membrana, la temperatura, la presión y el caudal de -
las dos corrientes gaseosas importan poco en sí mismas, -
siempre que estas magnitudes permanezcan constantes a to-
20 do lo largo de la medición.

Gracias al hecho de que las dos corrientes ga-
seosas circulan a temperatura, presión y caudales cons-
tantes, la cantidad de hidrógeno difundida a través de -
la membrana representa una fracción, eventualmente peque-
25 ña, pero constante, de la cantidad de hidrógeno a deter-
minar; en estas condiciones, un simple calibrado del apa-
rato permite convertir las indicaciones de la célula cata-
rométrica directamente en concentraciones en hidrógeno -
en la mezcla a analizar.

30 Como gas portador, se utiliza habitualmente el

18 MA



5 nitrógeno o el aire, pero otros gases como CO_2 y el meta-
no, cuya conductibilidad térmica difiere netamente de la
del hidrógeno, convienen muy bien. De preferencia, el gas
portador circula en el aparato bajo la presión atmosféri-
ca, y en la célula de difusión circula, de preferencia,
en sentido opuesto al del gas a analizar, con objeto de -
favorecer el arrastre del hidrógeno difundido.

10 Para aumentar la precisión de las mediciones -
catarométricas, importa también que el hidrógeno difundi-
do no sea demasiado diluído por el gas portador; para ha-
cer esto, se reduce al mínimo el volumen de la zona de -
recogida, limitando su altura al grosor de una junta de
0,2 mm a lo sumo, intercalada entre la membrana y la tapa
15 metálica de la célula de difusión. Ventajosamente, la zo-
na de introducción y de recogida tienen la forma de un -
paralelepípedo alargado con objeto de asegurar una renova-
ción rápida y completa del gas a analizar en la zona de -
introducción y un arrastre igualmente rápido y completo -
por el gas portador, del hidrógeno difundido en la zona -
20 de recogida; estas dos ventajas, que resultan de la forma
alargada de la célula de difusión, reducen considerable-
mente el tiempo de respuesta.

25 Con el fin de comprender mejor el conjunto que
constituye el invento, se puede hacer referencia a la fi-
gura 1, donde se ha representado una manera particular, -
pero no limitativa, de realizar el invento: A representa
la célula de difusión y B la célula catarométrica; el gas
a analizar circula a temperatura, presión y caudal cons-
tantes por las vías 8 y 8'. El gas portador que circula, -
30 a su vez, también a temperatura, presión y caudal constan-



18

tes, entra por 9 en la célula catarométrica B, antes de
atravesar la zona de recogida de la célula A por las vías
7-7'. En la célula de difusión, los gases circulan a con-
tracorriente, con objeto de favorecer el arrastre del hi-
5 drógeno difundido.

Los elementos de la célula A representados en
la figura I están recogidos en detalle en la figura II y
representan:

10 1 - Una tapa de acero inoxidable de 50 x 8 x 1,5
cm, provista lateralmente de los conductos 7 y 7' citados
en que circula nitrógeno a razón de 50 cm³/min bajo pre-
sión atmosférica y a la temperatura de 30°C.

15 2 - Una junta de poco espesor, a lo sumo 0,2 -
mm, de preferencia 0,1 mm, que delimita la altura de la -
zona de recogida; puede estar constituida por simple papel
filtro de laboratorio

3 - La membrana de difusión propiamente dicha,
cuyo espesor varía de 0,01 a 0,1 mm

20 4 - El soporte poroso destinado a mantener la
membrana plana; puede estar constituido, por ejemplo, de
porcelana o de acero inoxidable de la marca "PORAL"

5 - Una junta de caucho o de teflon, de aproxi-
madamente 1 mm de grosor

25 6 - La zapata de acero inoxidable provista de
los conductos 8-8' para el gas a analizar, que desemboca
en una cavidad interna, con un caudal que varía de 20 a -
200 cc/min.

La figura II b, representa la célula A en estado
de funcionamiento.

30 Otra realización posible de la célula de difusión

18 MAR 1969



está representada en la figura IIIa, en la cual se ha podido suprimir la junta 5 encajando el soporte poroso - 4 en la zapata metálica 6, en el interior de la cual se ha formado una zona de introducción de, aproximadamente, 0,5 mm de altura.

5

La figura IIIb representa una vista en corte de esta variante. En una garganta formada en el contorno de la cara anterior de la tapa 1, se ha dispuesto una junta tórica 9' destinada a perfeccionar la estanqueidad.

10

Es evidente que varios elementos de célula pueden ser combinados entre sí sin salir para ello del marco del invento; por ejemplo, el gas a analizar puede circular a uno y otro lado de dos membranas entre las cuales el hidrógeno difundido es arrastrado por el gas portador.

15

De una manera general, el aparato según el invento se presta fácilmente a la determinación del hidrógeno en mezclas gaseosas que contienen uno o varios gases tales como el oxígeno, el nitrógeno, el cloro, los óxidos de carbono o los hidrocarburos como el metano, el acetileno, el etileno y el propileno, especialmente. En cada caso, el tiempo de respuesta no excede de treinta segundos y la precisión es próxima al cien por cien.

20

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, con fecha 7 de Marzo de 1.968, bajo el número 55.458, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

30

15-3-69



- 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:

- 5 1.- Un aparato para la determinación en contínuo del hidrógeno presente en una mezcla de gas, en particular en una mezcla a base de cloro, por difusión selectiva del hidrógeno a través de una membrana semipermeable depositada sobre un soporte poroso y medición de
- 10 la cantidad de hidrógeno así difundida, caracterizado porque incluye: una célula de difusión constituida esencialmente por una membrana semipermeable de materia polímera sintética, que comprende uno o varios copolímeros que contienen, cada uno, por lo menos dos comónómeros -
- 15 elegidos entre el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el nitrilo acrílico y el acrilato de metilo, estando esta membrana adosada, por una parte, a una zona -
- 20 donde se introduce a temperatura, presión y caudal constantes, la mezcla gaseosa cuya cantidad de hidrógeno se quiere determinar y, por otra parte, a una zona donde se recoge el hidrógeno difundido a través de la membrana, -
- estando esta zona constantemente barrida por un gas por-

15-3-69



5 tador exento de hidrógeno y que circula a temperatura, -
presión y caudal constantes; una célula de medición catarométrica, exterior a la célula de difusión, alimentada simultáneamente por el gas portador inerte tal como -
entra en la zona de recogida de hidrógeno citada y por -
10 el gas portador cargado de hidrógeno tal como sales de dicha zona de recogida, constituyendo la diferencia de las conductividades térmicas de los dos gases indicada por dicha célula catarométrica una medida de la cantidad de hidrógeno inicialmente presente en la mezcla gaseosa a -
determinar.

15 2.- Aparato según la reivindicación 1, caracterizado porque la membrana semipermeable está constituida por una película de polipropileno de 10 a 30 μ de espesor revestida por las dos caras por una capa de 2 μ de un copolímero que contiene 60% de cloruro de vinilideno y 40% de acrilato de metilo.

20 3.- Aparato según una u otra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el gas portador exento de hidrógeno que circula en la zona de recogida - se elige entre el nitrógeno, el aire, el metano y el anhídrido carbónico.

25 4.- Aparato según una u otra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la zona de introducción está constituida por un espacio libre formado en el interior de una zapata metálica de forma paralelepédica, que forma un bloque y provista de conductos de - llevada y de salida para el gas a analizar, estando constituida la parte de la zapata metálica colocada en contacto
30 con la membrana y que recubre dicha zona de introducción,



por una placa de material poroso encajada y soldada en la zapata.

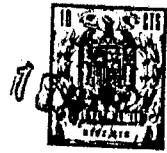
5 5.- Aparato según una u otra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la zona de recogida está delimitada por la membrana, por una tapa metálica que incluye conductos de llevada y de salida para el gas portador y lateralmente por una junta de un grosor - a lo sumo igual a 0,2 mm, dispuesta entre la membrana y el zócalo.

10 6.- Aparato según una u otra de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el gas a analizar circula a uno y otro lado de dos membranas entre las cuales el hidrógeno difundido es arrastrado por el gas portador.

15 7.- Aparato según una u otra de las reivindicaciones precedentes, aplicado a la determinación continua del hidrógeno en mezclas gaseosas que contienen uno o varios gases tales como el nitrógeno, el cloro, el oxígeno, los óxidos de carbono e hidrocarburos como el metano, el acetileno, el etileno y el propileno, especialmente.

20 8.- UN APARATO PARA LA DETERMINACION EN CONTINUO DEL HIDROGENO PRESENTE EN UNA MEZCLA DE GAS.

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



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

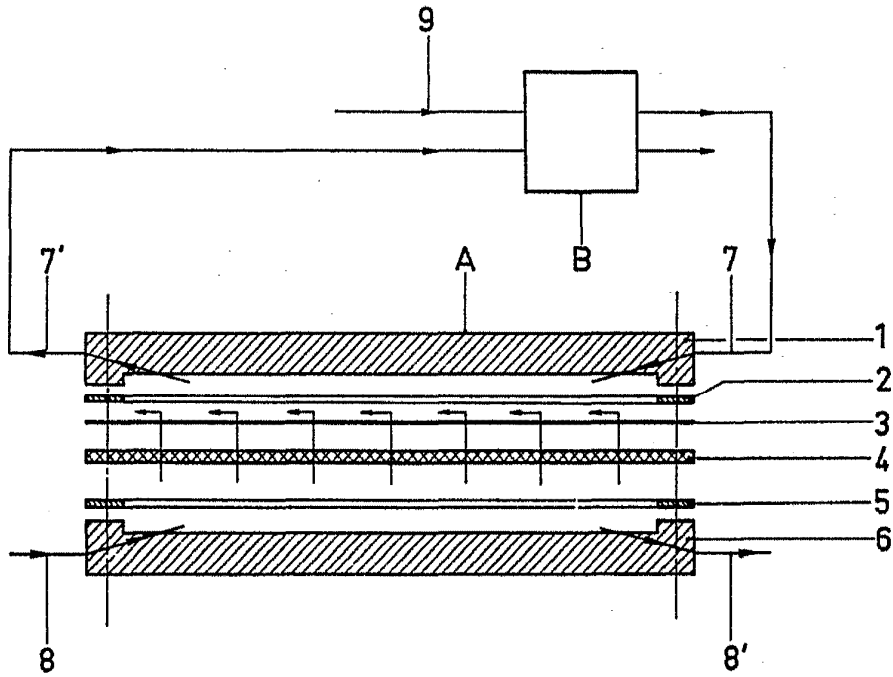
Madrid, 18 MAR. 1969

P.A. Alberto de Lizaburu
Por Poder. *Alto*

15-3-69/RTA.-



Fig. I



For Power. *[Signature]*

**POOR
QUALITY**



Fig II a

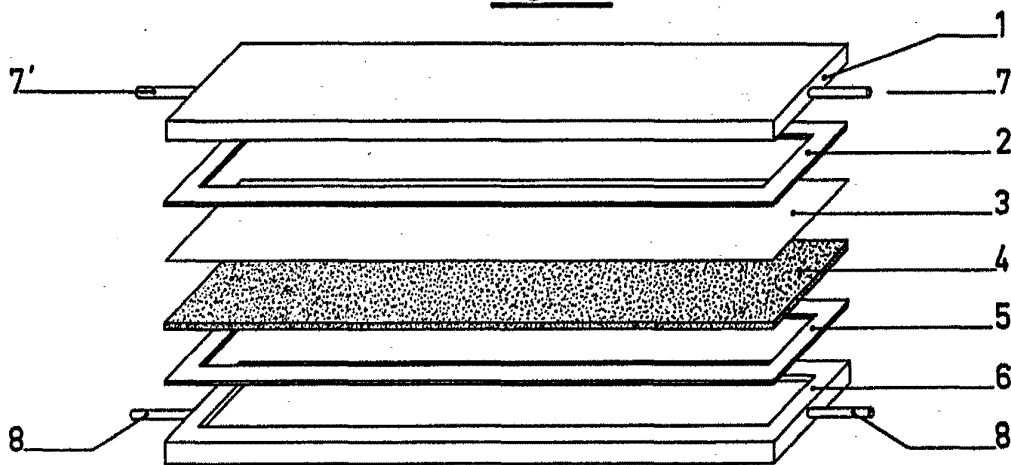
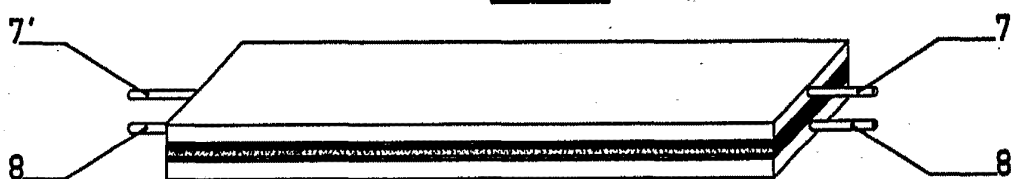


Fig II b



Américo De Alzaburu
Por Poder.

**POOR
QUALITY**



Fig. III a

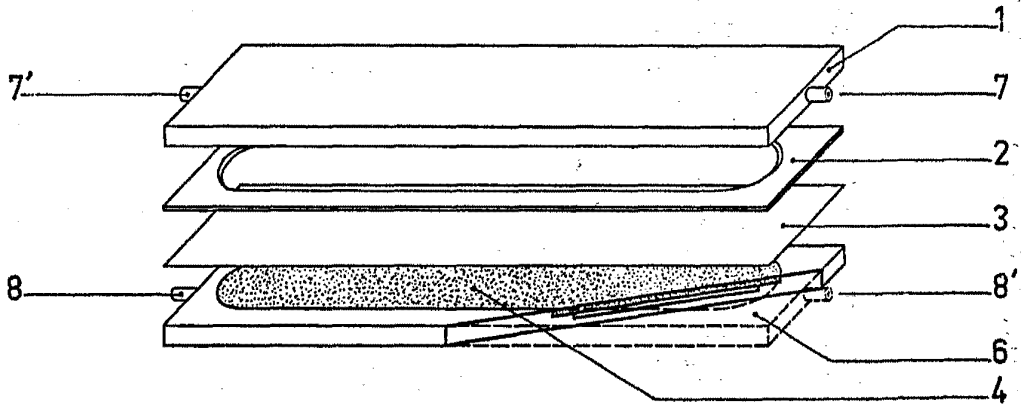
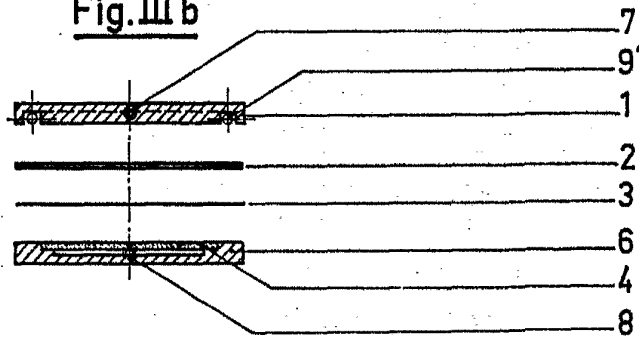


Fig. III b



Alberto de Alzburu
Por Poder.

**POOR
QUALITY**