

P.- 43.448

Serie 1.633

Memoria descriptiva

374863

374863

REGISTRACION
CLASE INTERNACIONAL C
CLASE 01
GRUPO B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por años

a nombre de L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE

entidad / de nacionalidad francesa

con domicilio en 75, Quai d'Orsay, París, Francia

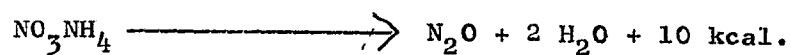
por:

" PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE MEZCLAS DE
GASES QUE NO TIENEN CARACTER OXIDANTE EN
LAS CONDICIONES A LAS QUE TIENE LUGAR LA
DEPURACION "

(Clase Internacional C10k C01b)

El presente invento tiene como objeto un procedimiento mejorado de depuración de mezclas de gases que no tienen un carácter oxidante en las condiciones a las que tiene lugar la depuración y que contienen especialmente como impureza óxido nítrico o bióxido de nitrógeno NO. Conciérne igualmente a cualquier tipo de instalación para la realización de este procedimiento.

Con más precisión, el presente invento concierne a un procedimiento de depuración de óxido nitroso o protóxico de nitrógeno N₂O que contiene como impureza, especialmente, óxido nítrico, o bióxido de nitrógeno NO. Este invento tiene igualmente como objeto cualquier instalación así como cualquier masa adsorbente que permita la realización de este procedimiento de depuración. Se sabe, en efecto, que el protóxico de nitrógeno N₂O es preparado, preferentemente, por descomposición de nitrato de amonio a una temperatura del orden de 250°C aproximadamente. Esta reacción de descomposición es muy compleja; se forma especialmente protóxico de nitrógeno N₂O y agua según la reacción exotérmica;



pero se obtienen igualmente, en pequeñas cantidades, impurezas tales como óxido nítrico NO, peróxido de nitrógeno NO₂ + N₂O₄, amoníaco NH₃, así como ácido nítrico y aerosoles de nitratos. Estas impurezas están presentes en proporciones extremadamente pequeñas, inferiores a 300 Vpm y son tanto más molestas cuanto que un cierto número entre ellas son móviles y fácilmente transformables.

La depuración se efectúa en general por la-

vados sucesivos después de enfriamiento y condensación. Los lavados consisten, en general, en un lavado con agua - en el curso del cual se eliminan el peróxido de nitrógeno $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$, el amoníaco y los nitratos -, seguido por un lavado con sosa - que permite eliminar el peróxido de nitrógeno residual y por un nuevo lavado con agua - o lavado de neutralización.

El bióxido de nitrógeno u óxido nítrico NO no es detenido más que en pequeñas proporciones por esta serie de lavados; con el fin de facilitar su eliminación, se añade, en general, a la solución de sosa, una solución de permanganato de potasio la cual, por oxidación, permite transformar NO en NO_2 y eliminarlo de esta manera "in situ".

Estos procedimientos conocidos de depuración, que proceden por lavados sucesivos, presentan numerosos inconvenientes. No solamente no permiten obtener una perfecta depuración, sino que también exigen inversiones importantes de material y de materias primas y exigen instalaciones de volumen importante. La utilización de soluciones de lavado con sosa crea, además, problemas en cuanto a la elección de los dispositivos de bombeo. Se sabe que es posible eliminar la humedad con la que está saturado el gas de salida, así como los vestigios de NO , NO_2 y N_2O_4 con los que está cargado, por medio de masas de adsorción, en general alúmina, dispuestas después de las torres de lavado; no obstante, por causa de la formación de ácidos, la duración de la alúmina es relativamente pequeña y el precio de costo de la depuración, ya elevado, es aumentado todavía más.

374863

Desde hace mucho tiempo se busca disminuir el precio de costo de estos tratamientos del N_2O obtenido por descomposición del NO_3NH_4 ; se han efectuado numerosos ensayos con la ayuda de tamices moleculares y especialmente con la ayuda de zeolitas naturales o artificiales. Estos ensayos no han sido apenas concluyentes.

En efecto, los tamices moleculares clásicos no permiten adsorber preferentemente NO con relación al N_2O , de manera que, para eliminar completamente el NO , es necesario arrastrar simultáneamente una gran proporción de N_2O , lo cual disminuye de manera muy importante el rendimiento de producción de N_2O ; no obstante la pureza del N_2O deja todavía que desear.

Las investigaciones que han dado lugar al presente invento han conducido a la sorprendente comprobación, absolutamente imprevisible, de que era posible, con la ayuda de ciertos tamices moleculares, obtener la eliminación del óxido nítrico NO contenido en el óxido nitroso N_2O , y esto con menor coste, sin inmovilización ni inversiones considerables, y sin degradación rápida de los tamices moleculares empleados. Los tratamientos de regeneración de dichos tamices son extremadamente fáciles y la capacidad de adsorción residual, aunque ligeramente menor que en la primera depuración es todavía constante después de varios ciclos.

El presente invento tiene como objeto un procedimiento de depuración de mezclas de gases que no tienen un carácter oxidante en las condiciones a las que tiene lugar la depuración y que contienen, especialmente, como impureza, óxido nítrico NO , en el cual la mezcla de gases

es puesta en contacto con una masa de depuración constituida por un tamiz molecular, tal como una zeolita natural, artificial o sintética, caracterizado por que dicho tamiz está cargado con un metal bajo la forma metálica.

5 Preferentemente, dicha mezcla de gases está compuesta, en su mayor parte, por óxido nitroso o protóxido de nitrógeno N_2O .

10 Estas masas de depuración son preparadas según procedimientos conocidos. Un ejemplo de preparación de tales masas de depuración consiste en insertar un metal de una sal metálica en una zeolita y en efectuar una reducción al estado metálico por hidrogenación a temperatura elevada. Esta reducción debe ser llevada a la temperatura máxima, pero inferior a la temperatura de destrucción de la estructura cristalina, y durante un periodo de
15 tiempo bastante largo.

20 Bien entendido, se pueden emplear otros numerosos métodos de preparación de estas masas; estos métodos deben estar adaptados a cada caso particular. Es necesario, especialmente, que el grado de acidez de la sal metálica utilizada no altere ni destruya la estructura de la zeolita empleada. Es evidente que es necesario que exista compatibilidad entre las dimensiones de los poros de la zeolita empleada y las dimensiones de los iones metálicos.
25

Según un modo de realización de este procedimiento de depuración, la zeolita es una zeolita que pertenece al grupo compuesto por las zeolitas A, X, Y, D, L, R, S o T.

30 Según otro modo de realización de este pro-

cedimiento de depuración, la zeolita es una zeolita natural.

La zeolita es, preferentemente, una morde-
nita.

5 Todavía según otro modo de realización de
este procedimiento de depuración, la zeolita es una mor-
denita sintética.

10 Según una forma de ejecución de este proce-
dimiento de depuración, el metal es un metal que pertene-
ce al grupo de los metales denominados de transición.

Según otra forma de ejecución de este pro-
cedimiento de depuración, el metal es un metal de los gru-
pos VIII A o I B.

15 Según todavía otra forma de ejecución de es-
te procedimiento de depuración, el metal es hierro, cobal-
to, níquel o cobre.

Preferentemente, pero no obligatoriamente,
el contacto entre la mezcla de gases y la masa de depura-
ción tiene lugar a la temperatura ambiente.

20 La regeneración de las masas de depuración
se efectúa por puesta bajo vacío y eventualmente por elu-
ción, preferentemente con ayuda de un gas reductor, o de
un gas inerte no oxidante, o de una mezcla constituida
por gas reductor y eventualmente por gas inerte no oxidan-
te. La regeneración de las masas de depuración se efectúa
25 por elución.

30 La temperatura a la que es llevada el adsor-
bente, en el curso de la reacción es, preferentemente, su-
perior a la temperatura de depuración. Una regeneración
con un gas de carácter oxidante, tal como aire, ha de ser

evitada; el carácter muy reactivo del metal bajo la forma metálica puede conducir, en presencia de oxígeno y a temperatura elevada, a una oxidación del metal, quitando a la masa de depuración su eficacia.

5 La masa de depuración hecha ineficaz o menos eficaz por oxidación total o parcial del metal presente puede ser llevada de nuevo al estado inicial mediante una reducción.

 La reducción de la masa de depuración se efectúa, en general, a 350°C. No obstante, es posible, según los casos, trabajar a temperatura inferior, por ejemplo a 250°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo más largo. El gas utilizado es preferentemente hidrógeno puro. No obstante, puede ser cualquier mezcla reductora tal como por ejemplo una mezcla de gases inertes que contiene 5% de hidrógeno.

10

15

 El presente invento tiene igualmente como objeto un procedimiento de purificación de óxido nitroso N_2O , que contiene diversas impurezas tales como NO , NO_2 , N_2O_4 , NH_3 , H_2O , etc., estando caracterizado este procedimiento por que la mezcla de gases es sometida a uno o varios tratamientos preliminares con vistas a eliminar las impurezas, tales como NO_2 , N_2O_4 , NH_3 , H_2O , etc., y es depurada a continuación, especialmente de los vestigios de NO residuales, por medio de la masa de depuración antes citada constituida por un tamiz molecular, tal como una zeolita natural, artificial o sintética, cargada con un metal bajo la forma metálica.

20

25

 Según un modo de realización de este procedimiento de purificación, el o los tratamientos preliminare

30

res son precedidos especialmente por lavados con agua y eventualmente por lavados con sosa.

5 Según otro modo de realización de este procedimiento de purificación, el o los tratamientos preliminares consisten, al menos en parte, en lavados con agua y eventualmente con sosa.

10 Todavía según otro modo de realización de este procedimiento de purificación, dichos tratamientos preliminares consisten, al menos en parte, en una o varias pasadas sobre una o varias masas de adsorción clásicas, preferentemente insensibles a la acción de medios ácidos, y susceptibles de ser regeneradas.

15 Estas masas de adsorción están constituidas, por ejemplo, por una zeolita natural, artificial o sintética, preferentemente con carácter ácido.

Según una forma de ejecución de este procedimiento de purificación, la regeneración de las masas de depuración y de las masas de adsorción es efectuada por un mismo gas.

20 Según otra forma de ejecución de este procedimiento de purificación, la regeneración de las diferentes masas antes citadas se efectúa con ayuda de varios gases diferentes.

25 El invento tiene igualmente como objeto cualquier instalación para la realización de los procedimientos de purificación y de los procedimientos de depuración antes citados.

30 El invento tiene también como objeto las masas de depuración constituidas por tamices moleculares, tales como zeolitas naturales o artificiales, cargadas

con uno o varios metales bajo su forma metálica, siendo empleadas dichas masas de depuración en los procedimientos de purificación o de depuración conformes al invento.

Otros detalles característicos del presente invento se desprenderán de la lectura de la descripción si siguiente, y de los dibujos anejos, dados a título de ejemplos no limitativos, de modos de realización del presente invento.

La figura 1 representa una serie de curvas 1A, 1B, 1C y 1D que dan, en función del tiempo, t en horas, llevado a la abscisas, para diferentes masas de depuración, el contenido de NO, expresado en Vpm. llevado a las ordenadas, de una corriente de N_2O , tratada previamente sobre dichas masas cargadas con diferentes metales. Así es posible juzgar sobre la mayor o menor eficacia de los tamices cargados diferentemente de esta manera.

Los análisis de NO y NO_2 del gas a depurar y del gas depurado, después de paso sobre la masa de depuración, se efectúan por colorimetría con ayuda del reactivo que tiene la composición siguiente: 0,5 g de sulfamida y 0,25 g de N-naftil-etilen-diamina-diclorhidrato para 1 litro de SO_4H_2 N/10. La concentración del NO es determinada; después de eliminación del NO_2 , por transformación del NO en NO_2 sobre un oxidante, seguido por un borboteo en el reactivo.

En los ejemplos 1 a 4 siguientes se trabaja por paso del óxido nitroso N_2O que contiene 100 V.p.m. de NO en una microcolumna de aproximadamente 20 cm de longitud y 6 cm de diámetro interno, de los cuales 5 cm³ están llenos efectivamente por la masa de depuración. Esta masa

de depuración está compuesta por una zeolita en la cual, por ejemplo, está insertado, según los procedimientos clásicos, el ión metal de una sal metálica; este ión metal es reducido a continuación al estado metálico por hidrogenación a temperatura elevada. Este tratamiento con hidrógeno debe ser llevado a la temperatura máxima pero inferior a la temperatura de destrucción de la estructura cristalina, y esto durante un periodo de tiempo bastante largo.

10 El óxido nitroso a depurar circula a 2 barías absolutas con un caudal de 100 litros/hora a 18-19°C.

EJEMPLO 1.-

La masa de depuración está compuesta por mordenita, en la cual se inserta hierro al estado férrico por intercambios en baños con una solución de cloruro férrico. Se procede a continuación a una reducción con la ayuda de una corriente de hidrógeno, bajo 300°C, durante 2 horas.

20 Esta masa está compuesta por partículas de granulometría comprendida entre 0,5 y 0,63 mm; contiene 2,0% en peso de hierro.

La curva 1A da el contenido del N_2O en NO a la salida de la columna después de paso sobre dicha masa de depuración, en función del tiempo en horas. Los tiempos en abscisas son contados después de deducir el tiempo de respuesta del detector del NO .

EJEMPLO 2.-

Se prepara una masa de depuración con níquel. Esta masa se obtiene por intercambios en columna con circulación forzada de cloruro de níquel sobre granulados de mordenita (el grado de intercambio es de 67% aproximada-

mente). Se procede a continuación a la reducción con la ayuda de una corriente de hidrógeno a 300°C durante 2 horas.

5 La granulometría utilizada está comprendida entre 0,5 y 0,63 mm.

La curva 1B da el contenido del N₂O en NO a la salida de la columna después de paso sobre dicha masa de depuración, en función del tiempo en horas. Los tiempos en abscisas son contados después de deducir el tiempo de respuesta del detector del NO.

10

EJEMPLO 3.-

Se prepara una masa de depuración con cobre por intercambio en baños con cloruro cúprico sobre mordénita. (El grado de intercambio es de 75% aproximadamente).

15 Se procede a continuación a la reducción con la ayuda de una corriente de hidrógeno a 300°C durante 2 horas.

La granulometría es menos fina que la de los Ejemplos 1 y 2 anteriores.

La curva 1C da el contenido del N₂O en NO después de pasar sobre dicha masa de depuración, en función del tiempo en horas. Los tiempos en abscisas son contados después de deducir el tiempo de respuesta del detector del NO.

20

EJEMPLO 4.-

25 Se prepara una masa de depuración con cobalto que contiene 2% aproximadamente de cobalto bajo su forma intercambiada.

La curva 1D da el contenido del N₂O en NO después de pasar sobre dicha masa de depuración, en función del tiempo en horas. Los tiempos en abscisas son

30

contados después de deducir el tiempo de respuesta del detector del NO.

En la tabla siguiente están reunidas las concentraciones en el desprendimiento o separación y las concentraciones en la saturación de NO sobre las diversas zeolitas utilizadas.

Por concentración en la separación, se entiende la cantidad de NO fijada en el momento de la aparición del frente, a la salida de la columna. Está expresada en peso de impureza por unidad de volumen de la masa de depuración. Depende, entre otros parámetros, de la longitud de la columna; esta concentración no tiene más que un valor relativo y está dada como valor de comparación entre los ensayos efectuados sobre un mismo aparato.

Por concentración en la saturación, se entiende la cantidad de NO fijada por unidad de la masa de depuración (volumen o peso) en la zona en que la impureza está en equilibrio de adsorción con la concentración inicial del gas a depurar. Es expresada aquí en gramos de impureza por dm³ de masa de depuración.

Zeolitas	τ_d g/dm ³	τ_s g/dm ³
Mordenita con níquel	0,375	0,93
Mordenita con cobre	0,72	0,80
Mordenita con hierro	2,52	3
Mordenita con cobalto	1,27	3,47

30

374863

La comparación de las curvas 1A, 1B, 1C y 1D entre si permite juzgar sobre la mayor o menor eficacia de los tamices cargados para la depuración del N_2O conforme al invento.

5 Esta eficacia depende a la vez de la concentración en la saturación y del volumen de frente. Por volumen del frente de adsorción se entiende el volumen de columna, en el cual está alojado el frente de adsorción, en régimen establecido. Este volumen depende, entre otras
10 cosas, de la granulometría del adsorbente, granulometría muy pequeña en los ejemplos de la presente descripción. Si bien la mordenita con cobalto tiene la concentración de saturación más elevada, tiene por el contrario un volumen de frente más de cinco veces superior al de la mordenita
15 con hierro.

Es necesario, no obstante, recordar que los valores de concentración en saturación dependen de la cantidad de metal con el que está cargada la zeolita. Asi es como una mordenita con 3,3% en peso de hierro fija hasta
20 5,6 g/cm³ de NO. Paralelamente, la mordenita con cobalto se puede obtener con aproximadamente 4% en peso de metal depositado, o sea casi un porcentaje doble del de la muestra ensayada.

A partir de los resultados obtenidos en los
25 ejemplos 1 a 4 siguientes se desprende que masas de depuración que consisten en zeolitas cargadas con metal metálico son susceptibles de depurar eficazmente en NO el protóxido de nitrógeno N_2O .

Aunque los ejemplos dados no conciernen más
30 que a zeolitas cargadas con hierro, cobalto, níquel y co-

374003

bre, se han obtenido excelentes resultados con otros metales que pertenecen especialmente al grupo de los metales de transición.

5 Bien entendido, la zeolita cargada con metal metálico debe ser conservada al abrigo de cualquier gas que, a la temperatura de contacto, posea un carácter oxidante.

EJEMPLO 5.-

10 Se trabaja, como en el Ejemplo 1, sobre una nueva masa de adsorbente constituida por mordenita que contiene 2,0% en peso de hierro, y se realizan una serie de ciclos que consisten en una depuración de una corriente de N_2O con 100 Vpm de NO , seguida por una regeneración.

15 Los valores de las concentraciones en la separación, determinados después de ciertos ciclos son los siguientes:

1º ciclo : 2,8 g/dm³

8º ciclo : 2,8 g/dm³

14º ciclo : 2,7 g/dm³

20 17º ciclo : 2,76 g/dm³

Se comprueba de esta manera la estabilidad del producto que ha mantenido toda su eficacia en el curso de ciclos repetidos.

25 En los Ejemplos 6 y 7 siguientes, se trabaja en la instalación de la figura 2.

30 Se descompone por el calor, a 250°C, nitrato de amonio NO_3NH_4 en un reactor 1. Los gases obtenidos son llevados por una conducción 2 a una columna de lavado con agua 3, y después por la conducción 4 a la columna de lavado con sosa 5 y después abandonan esta última columna por

la conducción 6. Los gases de la conducción 6 tienen aproximadamente la composición siguiente:

- 5
- N_2O : constituyente principal
 - H_2O : saturación a la temperatura ambiente
 - $NO_2 + N_2O_4$: 12 a 25 V.p.m.
 - NO : 5 a 10 V.p.m.
 - N_2 : algunos millares de V.p.m.
 - O_2 : vestigios posibles.

10 Se deriva desde la conducción 4, por la conducción 7, después de pasar por la columna de lavado 3, un gas que tiene la composición aproximada siguiente:

- 15
- N_2O : constituyente principal
 - H_2O : saturación a la temperatura ambiente
 - $NO_2 + N_2O_4$: 60 a 110 V.p.m.
 - NO : 30 a 55 V.p.m.
 - N_2 : algunos millares de V.p.m.
 - O_2 : vestigios posibles

Este gas está disponible prácticamente bajo la presión atmosférica.

20 La instalación de la figura 2 comprende dos columnas 10 y 10' que trabajan alternativamente en fase de depuración y en fase de regeneración. El ciclo completo previsto es de 16 horas con inversión de las fases cada 8 horas.

25 Cada columna de 120 cm de altura, 8 cm de diámetro y 6 dm³ de volumen se compone de dos lechos 11-12 y 11'-12'.

30 a) los lechos 11 y 11' contienen 5 dm³ de mordenita ácida con granulación de 3 mm, a la entrada del gas a depurar.

b) los lechos 12 y 12' de 1 dm³, sobre una altura de 20 cm, contienen mordenita cargada con 2% de hierro, de granulaci3n 3 mm.

5 El lecho de mordenita 3cida est3 destinado, tal como es conocido, para detener el agua, NO₂ y N₂O₄. El lecho de mordenita cargada con hierro es utilizado para depurar en NO el prot3xido de nitr3geno.

10 Una toma de an3lisis 16-16' del gas que circula a trav3s de las columnas est3 fijada a 2/3 del lecho de mordenita 3cida. Permite detectar esencialmente la aparici3n del frente de humedad (en la c3lula detectora de humedad 18) en este nivel de la columna, y eventualmente la aparici3n del NO₂ o del NO (por un aparato no representado). 19 es una bomba de vacio que toma el gas a trav3s de un tubo capilar.

15 En el modo de realizaci3n representado, a t3tulo no limitativo, la columna 10 funciona como columna de depuraci3n y la columna 10' funciona en el sentido de la regeneraci3n.

20 Llevado por la conducci3n 7, el gas a depurar es llevado a la columna 10 por las conducciones 8 y 9, estando abiertas las v3lvulas 21 y 22 y estando cerradas las v3lvulas 21', 22' y 23.

25 Por las conducciones 13, 14 y 15, el gas depurado es aspirado por medio de un compresor 17, (circula sensiblemente a la presi3n atmosf3rica, a la temperatura ambiente y con un caudal de 0,5 m³/hora) y es llevado por la conducci3n 20 hacia un dispositivo de medici3n del NO, no representado.

30 La v3lvula 25 est3 abierta y la v3lvula 25'

está cerrada.

Después del comienzo de los ensayos, el adsorbente de cada columna es llevado a 300-350°C bajo corriente de hidrógeno (llevada por la conducción 27) con un caudal de aproximadamente 9 m³/hora y durante 8 horas. Esta operación permite regenerar la mordenita ácida, así como la mordenita cargada con hierro, y reducir además el hierro contenido en este último al estado metálico.

Las regeneraciones siguientes, que intervienen en el ciclo normal, después de una depuración, se efectúan en contracorriente de la depuración por medio de nitrógeno, llevado por la conducción 26 con un caudal de 9 m³/hora. El calentamiento dura 5 horas, las temperaturas máximas alcanzadas son de 320°C en la entrada y de 210°C en la salida de la columna. El tiempo de enfriamiento es de 3 horas y la temperatura alcanzada al cabo de este tiempo es de aproximadamente 35 a 40°C.

El gas de regeneración es recalentado, antes de su introducción en la columna 10', en el intercambiador 29 por medio de una resistencia calefactora 28 y después por las conducciones 30, 31', 13', estando abierta la válvula 24' y estando cerrada la válvula 24, es llevado a esta columna 10', a la que abandona por las conducciones 9', 32', 33' y 34, estando cerrada la válvula 22' y estando abierta la válvula 23'.

Se somete a las masas de depuración a un cierto número de ciclos completos de depuración y de regeneración con vistas a comprobar la eficacia de los dos lechos de adsorbente colocados, con relación a las impurezas que se intenta detener.

374863

EJEMPLO 6.-

La depuración en H_2O , NO_2 , N_2O_4 y NO del protóxido de nitrógeno se ha llevado a cabo durante 10 ciclos. En el décimo ciclo, la duración normal de 8 horas es prolongada con el fin de obtener la aparición del frente de NO a la salida de la columna, al mismo tiempo que se vigila una eventual aparición de agua o de NO_2 en los $2/3$ del adsorbente de mordenita ácida.

Las condiciones de depuración son las siguientes: temperatura ambiente $17^{\circ}C$ durante las 5 últimas horas; caudal: $0,535 \text{ m}^3/\text{hora}$ aproximadamente medido en las condiciones de presión y temperatura ambientes. El ensayo se prosigue durante 25 horas.

Los contenidos en NO de la mezcla a depurar, medidos en las últimas horas del ciclo son:

Después de 19 horas de depuración : 54 Vpm.

Después de 20 horas de depuración : 51 Vpm.

Después de 21 horas 30 minutos de depuración : 52,5 Vpm.

Después de 23 horas de depuración : 55 Vpm.
es decir un contenido medio para las 5 últimas horas de 53 Vpm.

Se comprueba que no hay aparición de NO_2 , N_2O_4 ni de H_2O en los $2/3$ de la columna de mordenita ácida.

A la salida de la masa de mordenita cargada con hierro metálico se comprueba que la aparición del frente de NO tiene lugar en 17 horas 15 minutos. El contenido de NO después de 23 horas 50 minutos es de 8,25 Vpm.

EJEMPLO 7.-

En el 150 ciclo se trabaja como en el Ejemplo 6, es decir se prolonga la duración normal de la operación de depuración con vistas a proceder a las mismas mediciones. Las condiciones de depuración son: temperatura ambiente: 19°C durante las 8 últimas horas; caudal: 0480 m³/hora; la duración del ensayo es de 24 horas.

Los contenidos en NO a la entrada son:

Después de 17 horas : 33 Vpm.
Después de 18 horas 30 minutos : 41 Vpm.
Después de 19 horas 30 minutos : 41,5 Vpm.
Después de 22 horas 30 minutos : 56 Vpm.
Después de 23 horas 30 minutos : 48,5 Vpm.

o sea un contenido medio de 44 Vpm. para las 8 últimas horas.

Se comprueba que no hay aparición de NO₂, N₂O₄ ni de H₂O en los 2/3 de la columna de mordenita ácida. La aparición del frente de NO, en los 2/3 de la columna de mordenita ácida, tiene lugar al cabo de 6 horas aproximadamente.

A la salida de la masa de mordenita cargada con hierro metálico, la aparición del frente tiene lugar al cabo de 20 horas y 35 minutos. El contenido en NO después de 24 horas es de 6,2 Vpm.

De la comparación de los Ejemplos 6 y 7 se comprueba que la mordenita ácida detiene igualmente el NO durante un cierto tiempo; las cantidades fijadas no son muy grandes, pero suficientes para retardar durante algunas horas la aparición del NO al nivel del lecho de mordenita cargada con hierro. El NO es por lo demás verosimil

mente desplazado de modo progresivo por H_2O y $NO_2 + N_2O_4$.

La mordenita cargada con hierro se muestra bastante más eficaz en la detención de NO que la mordenita ácida.

5 Para los Ejemplos 6 y 7, en las condiciones de trabajo escogidas, el volumen de gas que contiene NO depurado sobre 1 dm^3 de mordenita cargada con hierro es del orden de 5 m^3 .

10 Los Ejemplos 6 y 7, realizados en condiciones bastante similares, proporcionan volúmenes comparables de gases enteramente depurados: $9,3 \text{ m}^3$ y $9,9 \text{ m}^3$ respectivamente. La diferencia puede ser explicada por el contenido medio en NO en el Ejemplo 7 ligeramente más pequeño que en el Ejemplo 6. La masa cargada con hierro ha conservado prácticamente toda su eficacia desde el 10º ciclo al 15º ciclo.

15 Las proporciones de los volúmenes de mordenita ácida y de mordenita cargada con hierro así como las granulometrías utilizadas, pueden ser muy diversos. En el caso de los Ejemplos 6 y 7, para obtener protóxido de nitrógeno, totalmente exento de impurezas, la proporción de los volúmenes mejor adaptada sería una proporción 2/1. Sería igualmente preferible utilizar una granulometría más fina que la de los ensayos, por ejemplo 1,5 mm en lugar de 3, particularmente para la mordenita cargada con hierro.

25

EJEMPLOS 8 y 9.-

30 Ejemplos comparativos efectuados sobre mordenitas cargadas respectivamente con 2% y 3,3% de hierro muestran que las concentraciones en saturación obtenidas después de reducción con hidrógeno sobre la muestra con

4 MAR 1972

2% de hierro son más pequeñas que estas mismas concentraciones obtenidas sobre muestras con 3,3% de hierro.

Esta disminución es por lo demás muy sensiblemente proporcional a la disminución del porcentaje en hierro.

5

Bien entendido, el invento no está limitado al modo de realización representado, sino que es susceptible de numerosas variantes accesibles al técnico en la materia, según las aplicaciones consideradas, sin apartarse del espíritu del invento. Aunque la presente descripción ha estado limitada a un número relativamente restringido de ejemplos, es evidente que otros metales distintos de hierro, cobalto, níquel y cobre, permiten obtener la masa de depuración cargada con metal que tenga la propiedad de retener NO de una corriente de gas. No es más que en gracia a la claridad y a la concisión que la presente descripción ha sido limitada a un número tan restringido de ejemplos.

10

15

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 27 de Diciembre de 1968, bajo el número - P.V. 180.879, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

REIVINDICACIONES

30

Los puntos de invención propia y nueva que se

presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-
ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento de depuración de mezclas de gases que no tienen carácter oxidante en las condiciones a las que tiene lugar la depuración, y que contienen, es-
pecialmente, como impureza, óxido nítrico NO, en el cual la mezcla de gases es puesta en contacto con una masa de depuración constituida por un tamiz molecular, tal como una zeolita, caracterizado por que dicho tamiz molecular
10 está cargado con un metal bajo la forma metálica.

2.- Procedimiento de depuración según la reivin-
dicación 1, caracterizado por que la mezcla de gases an-
tes citada está compuesta en su mayor parte por óxido ni-
troso o protóxido de nitrógeno N₂O.

15 3.- Procedimiento de depuración según la reivin-
dicación 1, caracterizado por que la zeolita es una zeoli-
ta que pertenece al grupo compuesto por las zeolitas A, X,
Y, D, L, R, S o T.

20 4.- Procedimiento de depuración según la reivin-
dicación 1, caracterizado por que la zeolita es una zeoli-
ta natural.

5.- Procedimiento de depuración según la reivin-
dicación 1, caracterizado por que la zeolita es una morde-
nita.

25 6.- Procedimiento de depuración según la reivin-
dicación 1, caracterizado por que la zeolita es una morde-
nita sintética.

30 7.- Procedimiento de depuración según la reivin-
dicación 1, caracterizado por que el metal es un metal que
pertenece al grupo de los metales denominados de transición,



de los grupos VIII A e I B, tales como hierro, cobre, cobalto e níquel.

5 8.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 1, caracterizado por que el contacto entre la mezcla de gases y la masa de depuración tiene lugar a la temperatura ambiente.

10 9.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 1, caracterizado por que la regeneración de las masas de depuración se efectúa a una temperatura preferentemente superior a la temperatura de depuración, por puesta bajo vacío y, eventualmente, por elución con ayuda de un gas reductor, de un gas inerte no oxidante, o de una mezcla constituida por gas reductor y por gas inerte no oxidante.

15 10.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 1, caracterizado por que la masa de depuración hecha ineficaz e menos eficaz por oxidación total e parcial del metal presente, es vuelta a llevar al estado inicial mediante una reducción.

20 11.- Procedimiento de depuración de mezclas de gases que no tienen carácter oxidante en las condiciones a las que tiene lugar la depuración, aplicado en particular a la purificación de óxido nitroso N_2O , que contiene diversas impurezas tales como NO , N_2 , N_2O_4 , NH_3 , H_2O , etc.,
25 caracterizado porque la mezcla de gases es sometida al menos a un tratamiento preliminar con vistas a eliminar las impurezas, tales como NO_2 , N_2O_4 , NH_3 , H_2O , etc, y es depurada a continuación, especialmente de los vestigios de NO residuales, por medio de la masa de depuración antes -
30 citada constituida por un tamiz molecular, tal como una

zeolita, cargado con un metal bajo la forma metálica.

5 12.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 11, caracterizado por que el tratamiento preliminar es precedido especialmente por lavados con agua y eventualmente por lavados con sosa.

13.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 11, caracterizado por que el tratamiento preliminar consiste, al menos en parte, en lavados con agua y eventualmente con sosa.

10 14.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 11, caracterizado por que dicho tratamiento preliminar consiste, al menos en parte, en al menos varias pasadas sobre al menos una masa de adsorción clásica, preferentemente insensible a la acción de medios ácidos y -
15 susceptibles de ser regenerados.

15.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 11, caracterizado por que las masas de adsorción antes citadas están constituidos por una zeolita, - preferentemente de carácter ácido.

20 16.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 11, caracterizado por que la regeneración de las masas de depuración y de las masas de adsorción se - efectúa por un mismo gas.

25 17.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 11, caracterizado por que la regeneración de las diferentes masas antes citadas se efectúa con la ayuda de varios gases diferentes.

30 18.- Procedimiento de depuración de mezclas de gases que no tienen carácter oxidante en las condiciones a las que tiene lugar la depuración.



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

5 Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 MAR 1972

P.A. Alberto de Ezaburu
Por Foder.

374863

374863

374863

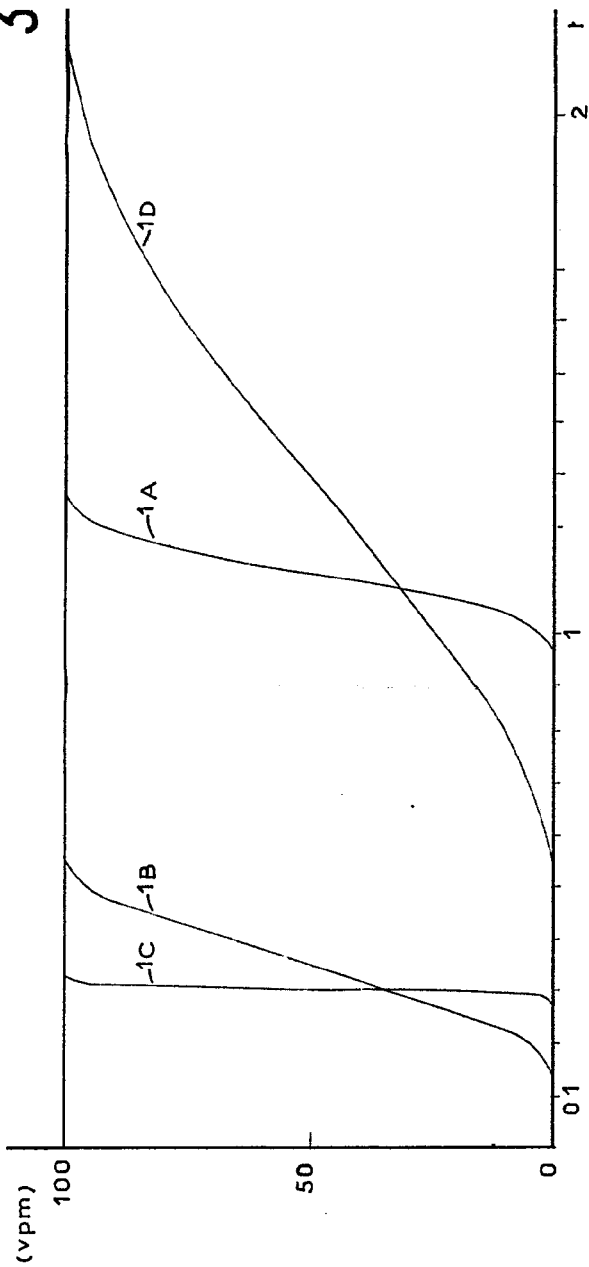


FIG. 1

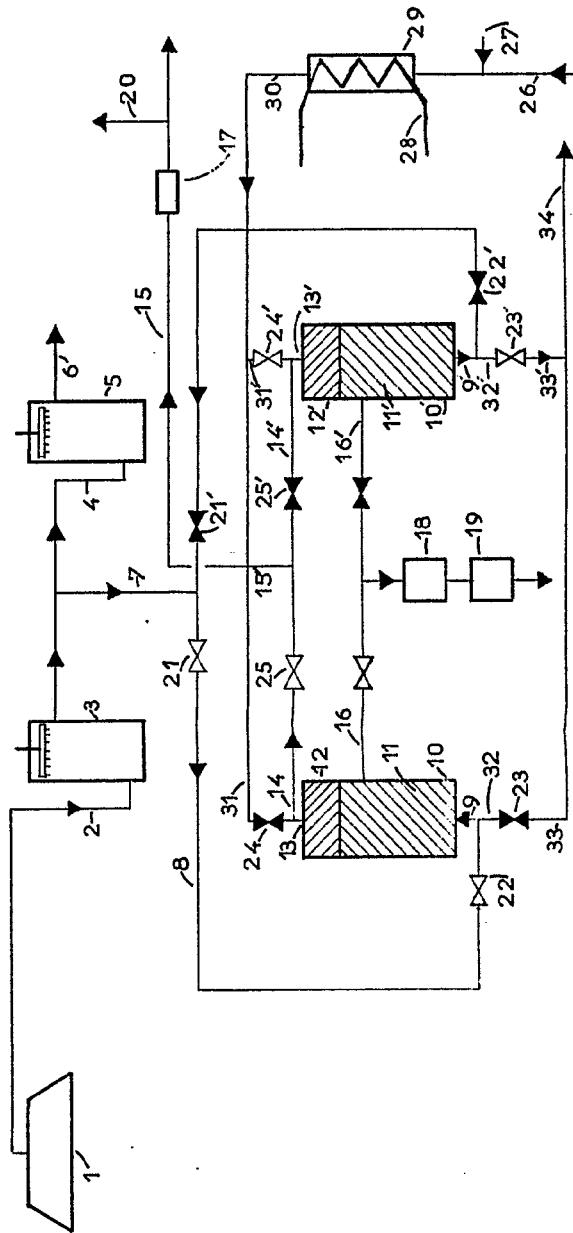


FIG. 2

Alberto de Luján
 Ingeniero

374863

FIG. 1

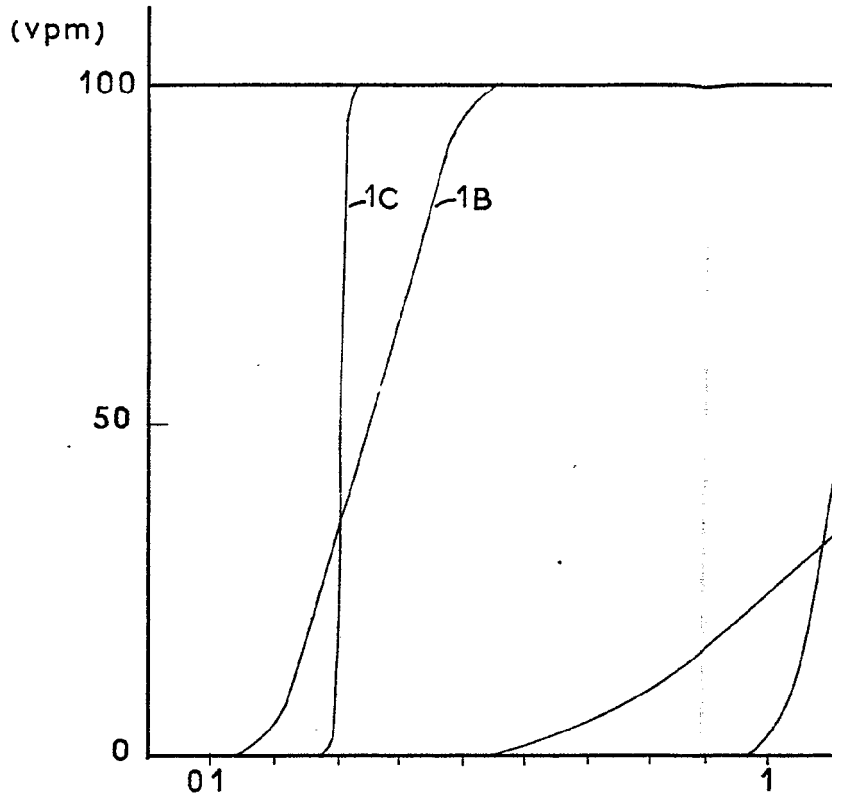
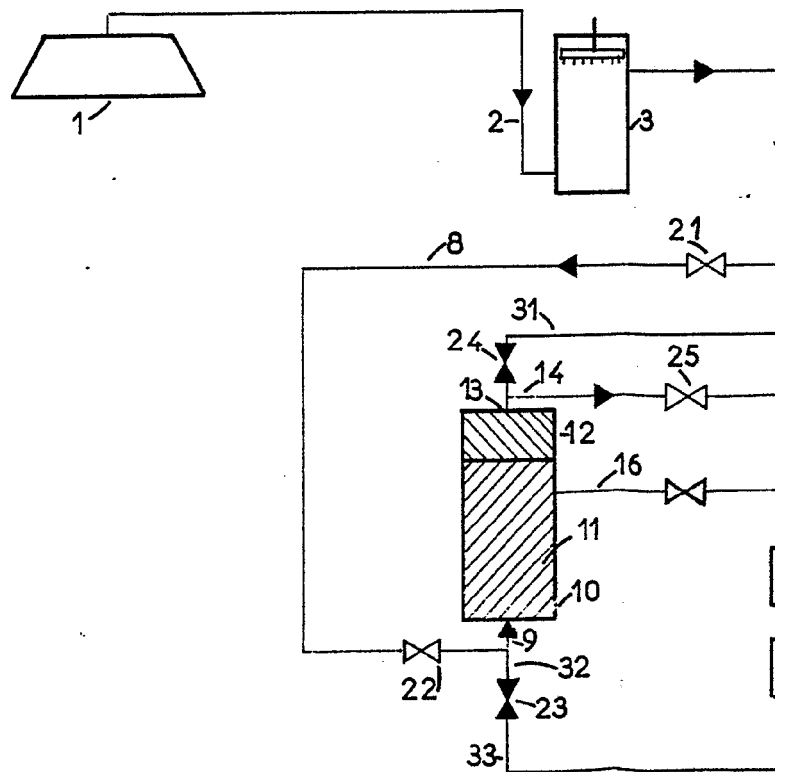
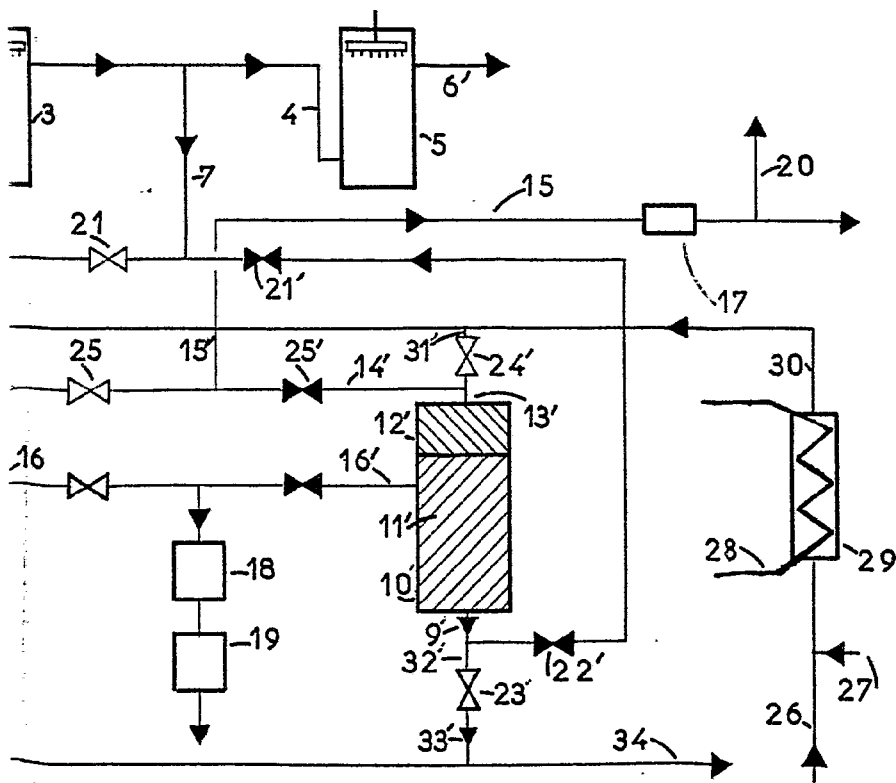
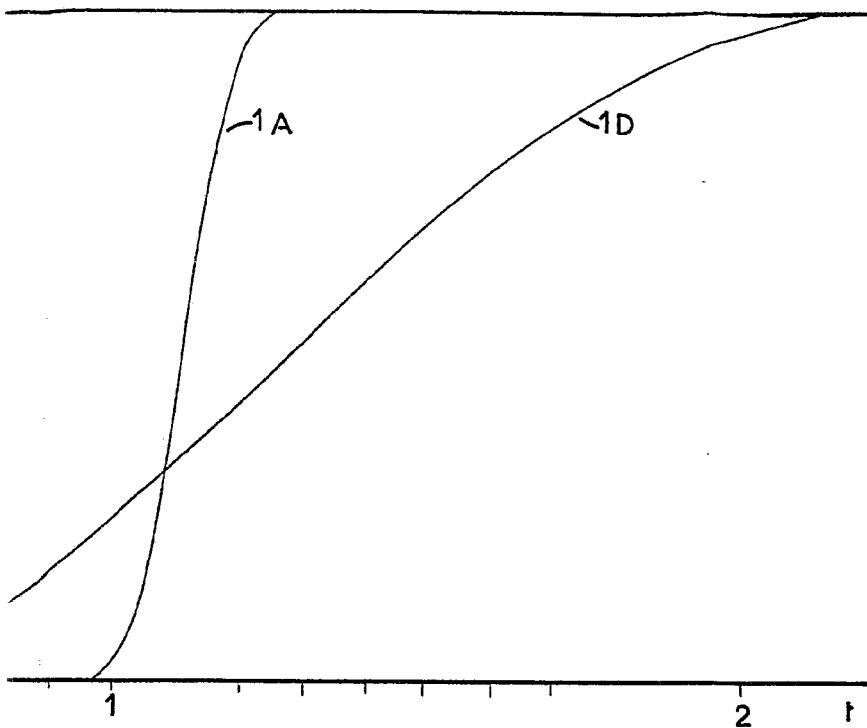


FIG. 2



374863



Alberto de Lencastre
Por Favor.