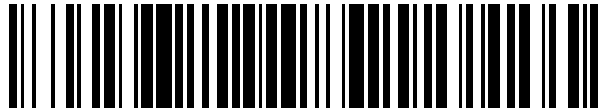


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 096**

51 Int. Cl.:

G01N 31/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2005 E 05103013 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 1586895**

54 Título: **Analizador automático para determinar el contenido de nitrógeno de compuestos orgánicos**

30 Prioridad:

15.04.2004 IT MI20040740

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.03.2013

73 Titular/es:

**FOSS ANALYTICAL A/S (100.0%)
Slangerupgade 69
3400 Hilleroed, DK**

72 Inventor/es:

**ITALIANO, PIETRO y
LAVETTRE, BRUNO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 096 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Analizador automático para determinar el contenido de nitrógeno de compuestos orgánicos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un analizador automático, por medio de combustión, para determinar el nitrógeno contenido en los compuestos orgánicos presentes en alimentos, piensos para animales, polímeros, combustibles, etc.

Estado de la técnica

La determinación del contenido de nitrógeno basada en la reducción a amoníaco y posterior valoración fue aplicada por primera vez por Kjeldahl a finales del siglo diecinueve.

10 Este método presenta un número de inconvenientes operativos relacionados con el uso de ácido sulfúrico y catalizadores contaminantes, con los consiguientes problemas de evacuación de los residuos tóxicos, especialmente en los casos en los que el análisis mencionado anteriormente debe realizarse a diario sobre un gran número de muestras.

15 El otro método para determinar nitrógeno ideado por Dumas está basado en la técnica de combustión u oxidación del nitrógeno contenido en el compuesto orgánico usando oxígeno para formar los diversos óxidos de nitrógeno, que posteriormente se reducen a nitrógeno.

Este método se usa en la industria alimentaria puesto que es rápido, da una medición precisa y también se automatiza más fácilmente.

20 Sin embargo, esta técnica implica una serie de problemas relacionados con la propia combustión y con el hecho de que, durante la combustión, además de la formación de nitrógeno, se forman también grandes cantidades de dióxido de carbono y agua que tienen que eliminarse, por inserción de trampas o adsorbentes, antes de la mezcla gaseosa pase al instrumento de medición de nitrógeno.

Inicialmente, se usó combustión homogénea en fase gas que, sin embargo, es más lenta e implica la presencia de un soporte de combustión bastante por encima de la cantidad estequiométrica.

25 Además, con este tipo de combustión, se forman cantidades masivas de residuos de pirólisis en forma de polvo. Los productos de combustión y la mezcla con un gran exceso de soporte de combustión tienen que recogerse y homogeneizarse para continuar con el análisis, y de éstos solo una pequeña fracción pasa al analizador. La combustión en fase heterogénea en presencia de un catalizador en fase sólida tiene la ventaja de ser capaz de acelerar la combustión usando una menor cantidad de soporte de combustión. De hecho, en este tipo de combustión
30 0,3 g de sustancia orgánica pueden quemarse usando 400 ml de oxígeno en 30 segundos en lugar de los 8 litros en más de 1 minuto usados en la combustión homogénea.

Los analizadores de este tipo ya están disponibles en el mercado, usando combustión en fase heterogénea, y se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos 4.285.699 y 5.612.225.

35 Por ejemplo, con el 1112-Thermo Quest de Flash EA®, la muestra a analizar se añade gota a gota al reactor de combustión heterogénea en presencia de oxígeno. En esta fase, la temperatura del reactor de oxidación pasa de 900 a 1800°C como consecuencia de la admisión de oxígeno, y el carbono y el hidrógeno contenidos en la sustancia orgánica se oxida a dióxido de carbono y agua. En esta fase, el nitrógeno se oxida a N_xO_y . La mezcla gaseosa que contiene dióxido de carbono, agua y N_xO_y se transporta al reactor de reducción, donde los óxidos de nitrógeno mencionados anteriormente se reducen a nitrógeno. Posteriormente los gases que salen del reactor de reducción se
40 transportan a las trampas dióxido de carbono y agua mediante el gas portador de helio. El gas que sale de la trampa de agua, que consiste principalmente en nitrógeno, se alimenta al propio analizador que consiste en una columna de cromatografía de gas y un detector de conductividad térmica (TCD o HWD - detector de hilo caliente).

El detector se conecta entonces a una unidad lógica para el procesamiento de los datos.

45 Aunque estos instrumentos demuestran ventajas considerables en tanto que son sistemas completamente automatizados presentan también un número de inconvenientes.

Por ejemplo, las trampas de dióxido de carbono, generalmente de zeolita, deben reemplazarse frecuentemente para ser regeneradas, puesto que se saturan con carbono dióxido a largo plazo.

50 Para superar estos tipos de problema, se usan grandes trampas que claramente tienen periodos de saturación mucho mayores. Sin embargo, el uso de grandes trampas implica pérdidas de presión considerables en el flujo de gas, puesto que el flujo de gas tiene que pasar a través de ellas, lo que conduce a errores en la medición final de nitrógeno.

Otra fuente de pérdida de presión en el sistema está provocada por la presencia de trampas de agua que generalmente consisten en compuestos inorgánicos capaces de absorberla selectivamente, a través de los cuales tiene que pasar el fluido gaseoso. Este tipo de trampa tiende también a saturarse fácilmente conduciendo de esta manera a una sustitución frecuente, con detención del analizador.

- 5 Además, son incapaces de eliminar completamente el agua, lo que se refleja negativamente sobre la medición final de nitrógeno. Además, la combustión heterogénea muy rápida no permite que el carbono se oxide completamente a CO₂ sino solo a CO, lo que, cuando llega al detector, puede dar como resultado valoraciones erróneas del contenido real de nitrógeno en la muestra a analizar.

Hay por tanto una necesidad de un analizador que no presente los inconvenientes mencionados anteriormente.

10 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un analizador automático, por medio de combustión, para la determinación de nitrógeno en compuestos orgánicos, en particular proteínas presentes en alimentos, piensos para animales, polímeros, combustible etc., según la reivindicación 1.

- 15 Por lo tanto, se evita el uso de grandes adsorbentes que conducen a pérdidas de presión considerables en el fluido gaseoso a analizar y, en lugar de ello, pueden usarse pequeños adsorbentes que se regeneran después de cada análisis y que, por lo tanto, no requieren sustitución, con detención del análisis.

- 20 Un aspecto adicional de la presente invención es el analizador mencionado anteriormente, caracterizado adicionalmente por que el reactor de combustión catalítica es en tres fases, siendo la primera fase una cámara de combustión y una zona de recogida para las cenizas que pueden eliminarse fácilmente mediante el uso de una inserción de cuarzo retráctil; la segunda etapa es un lecho catalítico para combustión a alta temperatura de vapor orgánico; la tercera fase es un lecho catalítico adecuado para oxidación a menores temperaturas, que posibilita la combustión completa de posibles trazas que solo se hubieran quemado parcialmente.

Un aspecto adicional de la presente invención es uno de los analizadores mencionados anteriormente, caracterizado adicionalmente por que:

- 25 el reactor de reducción es en dos fases, con lo que en la primera fase el lecho catalítico consiste en cobre metálico para posibilitar la reducción de NO_x a nitrógeno y absorber el exceso de oxígeno, y la segunda fase contiene un lecho catalítico de óxido de cobre para posibilitar la oxidación de trazas de CO a CO₂. Con el reactor de combustión heterogénea de tres fases, preferiblemente situado en serie con el reactor de reducción de dos fases, la presencia del producto de oxidación parcial de carbono, es decir, monóxido de carbono, casi se elimina completamente y, al mismo tiempo, el pequeño exceso de oxígeno dentro de las tuberías de gas de dicho analizador también se reduce.

Un aspecto adicional de la presente invención es uno de los analizadores de nitrógeno mencionados anteriormente, caracterizado por que el absorbente de agua comprende:

- 35 - un intercambiador de humedad hacia el exterior, que consiste en un tubo de un polímero adecuado empalmado en una dirección contra-corriente por los gases secos transportados desde todas las emisiones que salen del instrumento,
- un micro-filtro de una sustancia capaz de adsorber posibles trazas de agua sin evaporar.

Este sistema evita de nuevo el uso de trampas que contienen grandes cantidades de sustancias adsorbentes de agua, que pueden provocar pérdidas de presión considerables en el fluido gaseoso a analizar.

Descripción de las figuras

- 40 La Figura 1 representa un diagrama de flujo de una realización preferida del analizador de la presente invención.
- La Figura 2 muestra una vista lateral esquemática del dispositivo de adsorción de CO₂ del analizador de la presente invención.
- La Figura 2A muestra una vista esquemática del dispositivo de adsorción de CO₂ de la presente invención tomada desde arriba.
- 45 La Figura 3 muestra una vista en sección lateral esquemática de un ejemplo de una válvula distribuidora del fluido gaseoso contenido en el dispositivo de adsorción CO₂ en el analizador de nitrógeno de la presente invención.
- La Figura 3A muestra una vista en planta esquemática del cuerpo superior de la válvula de la figura 3.
- La Figura 3B muestra una vista lateral esquemática del cuerpo superior de la válvula de la figura 3.
- La Figura 4A muestra una vista en planta esquemática del cuerpo inferior de la válvula de la figura 3.

La Figura 4B muestra una vista lateral esquemática del cuerpo inferior de la válvula de la figura 3.

La Figura 5 muestra una vista en planta esquemática de la arandela para válvula de la figura 2.

La Figura 5A muestra una vista lateral esquemática en sección diametral de la arandela para válvula de la figura 2.

La Figura 6 muestra una vista en planta esquemática de la junta para válvula de la figura 2.

- 5 La Figura 6A muestra una vista lateral esquemática parcialmente en sección de un tubo 8 de la válvula de la figura 3.

Descripción detallada de la invención

Otras ventajas que pueden conseguirse con el analizador de nitrógeno de la presente invención serán más evidentes para el experto en la materia a partir de la siguiente descripción detallada de una realización particular de la misma mostrada en dichas figuras.

- 10 La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una realización preferida del analizador de nitrógeno de la presente invención.

En esta figura A indica las tuberías de gas a través de las que el helio y el oxígeno pasan aguas arriba del reactor de combustión heterogénea, mientras que el CO₂, N₂, agua y helio, es decir, el gas portador, pasan aguas abajo del reactor de reducción, pasando solo nitrógeno y helio aguas arriba del detector.

- 15 En dicha figura, B indica un tomamuestras automático preferiblemente de 120 posiciones, que consiste en tres carruseles superpuestos cada uno de los cuales comprende 40 posiciones.

El tomamuestras funciona mediante un dispositivo neumático que, mientras permite que una muestra caiga en el reactor de combustión, simultáneamente carga la siguiente muestra en un porta-objetos que funciona mediante pistón en el interior del tomamuestras. También se alimenta oxígeno y helio al sistema a través del tomamuestras.

- 20 En dicha Figura 1 el reactor de combustión heterogénea está indicado por C, consistiendo su primera fase en una cámara de combustión y una zona de acumulación de ceniza está indicada por C1, y el tubo de cuarzo extraíble contenido en C1 está indicado por C1T. La segunda fase que contiene un lecho catalítico adecuado en el que tiene lugar la reacción de oxidación rápida a alta temperatura está indicada por C2. Finalmente, la tercera fase, es decir la de la reacción de oxidación más lenta, está indicada por C3.

- 25 Los catalizadores usados para los lechos catalíticos de la primera fase y la segunda fase generalmente son aquellos que ya son conocidos y que se usan habitualmente en las reacciones de oxidación heterogéneas en fase gas, rápida y lenta, respectivamente.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, ambas fases usan espinelas de óxido mixto (bomba de oxígeno) basadas preferiblemente en Cr/Co para la primera fase y basadas preferiblemente en Cr/Cu para la segunda fase, ambas soportadas sobre soportes idénticos que consisten preferiblemente en alúmina pero de diferente área superficial, preferiblemente aproximadamente 6 m²/g para la primera fase y aproximadamente 50 m²/g para la segunda fase.

- 30 El reactor de reducción está indicado por la letra D, indicando D1 la primera fase en la que el NO_x se reduce a nitrógeno, realizándose esta fase en presencia de cobre metálico de elevada área superficial (aproximadamente 0,4 m²/g) que posibilita que tanto el exceso oxígeno como las impurezas que consisten en S o halógenos sean retenidas, consistiendo la segunda fase D2 en un lecho catalítico de óxido de cobre que se usa para oxidar las trazas de CO a CO₂.

- 35 El absorbente de agua está indicado por la letra E, como se ha señalado anteriormente, y comprende un intercambiador de humedad hacia el exterior, que consiste en un tubo empalmado en flujo en contra-corriente por los gases secos transportados desde todas las emisiones de salida del instrumento.

Preferiblemente, en el analizador de la presente invención, el dispositivo de adsorción de agua usa intercambiadores de humedad de la serie ME® fabricados por Permapure, siendo estos tubos de membrana de NAFION®.

El microfiltro, de una sustancia capaz de adsorber cualquier traza de agua sin evaporar y situado en la salida del adsorbente de agua, preferiblemente consiste en perclorato de magnesio.

- 45 F indica el dispositivo adsorbente de CO₂, que se examinará en detalle durante el transcurso de la presente descripción, y G indica el detector, que es preferiblemente un detector de electro-conductividad absoluto, que por lo tanto no requiere un flujo de gas de referencia, aunque está basado en la energía desarrollada por un filamento mantenido a temperatura constante al ser empalmado por un gas de caudal constante.

H indica la unidad lógica para el procesamiento de datos.

- 50 Dicha realización preferida comprende también un dispositivo para verificar la estabilidad del flujo principal, que está

indicado por I en la Figura 1 y que consiste en un detector de flujo y una válvula dosificadora para controlar cualquier aumento de presión dentro de la tubería A situada aguas arriba del reactor de combustión mientras se dosifica oxígeno durante la fase de combustión actual.

5 La misma realización preferida comprende también un dispositivo para verificar la estabilidad del flujo secundario, que está situado aguas abajo del absorbente de CO₂ e indicado por L en la Figura 1. Este dispositivo consiste también en un detector de flujo y una válvula dosificadora para controlar cualquier caída de presión dentro de la tubería A provocada por la eliminación del exceso de oxígeno, dióxido de carbono y finalmente agua, para estabilizar el detector G.

10 En la realización preferida mostrada en la Figura 1, el analizador de la presente invención comprende tanto el dispositivo I para verificar la estabilidad del flujo principal como el dispositivo L para verificar la estabilidad del flujo secundario.

La realización preferida mostrada en la Figura 1 muestra también que un sistema de pesado de muestra M está conectado a la unidad lógica H para el procesamiento de datos.

15 La Figura 2 muestra una realización preferida del dispositivo de absorción de CO₂ del analizador de nitrógeno de la presente invención, donde F2 indica el carrusel que consiste en una pluralidad de elementos absorbentes 1008 que contienen un material adsorbente, y F3 indica el horno de desgasificación.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, los elementos 1008 son tubos de vidrio con forma de U.

20 La válvula distribuidora indicada por F1 en la Figura 2 comprende, como puede verse a partir de la Figura 3, un árbol 4, un cuerpo superior 1 y un cuerpo inferior 2, ambos de los cuales pivotan en el árbol 4. Una arandela 3, preferiblemente de politetrafluoroetileno, y una junta de recubrimiento 7, preferiblemente de caucho de silicona, están interpuestas entre el cuerpo inferior 2 y el cuerpo superior 1.

Un muelle de compresión y ajuste 11, una arandela 6, una tuerca de ajuste 12, una tuerca de refuerzo 12A y una arandela de adaptación 5, interpuesta entre la tuerca de ajuste 12 y el muelle de compresión 11, están montados también en el árbol 4.

25 La junta 7 y la arandela 3 están insertadas parcialmente en un asiento 103 - Figura 3A - proporcionado en la cara plana interna del cuerpo superior 1; la junta 7 se apoya también contra una superficie de apoyo en el anillo circular 203 - Figura 4A - proporcionado sobre la cara plana interna del cuerpo inferior 2 y sustancialmente concéntrico con el árbol 4, de manera que no hay contacto directo entre el cuerpo inferior 2 y el cuerpo superior 1, y la fuerza de compresión del muelle 11 se transmite entre el cuerpo inferior 2 y el cuerpo superior 1 sustancialmente solo a través de la junta 7 y la arandela 3.

30 El muelle de compresión 11 y la arandela 6 posibilitan que el cuerpo inferior 2 y el cuerpo superior 1 descarguen sobre la arandela 3 y la junta 7 la fuerza de compresión ejercida por dicho muelle 11, para empaquetar y comprimir juntos esos cuatro elementos.

35 La fuerza de compresión del muelle 11 se ajusta mediante la tuerca 12, mientras que la arandela 5 distribuye correctamente la fuerza de reacción de la tuerca 12 sobre el muelle 11.

Como se muestra en las Figuras 2, 2A, 3, 3A y 3B, dentro del cuerpo superior 1 hay excavados una pluralidad de conductos 100 y 100A conectados a través de una abertura 101 y 101a respectivamente, a los tubos de entrada y salida T1, T2, T3 y T4 para el gas portador de helio que, en el momento apropiado, transporta los productos de combustión al detector, y el CO₂ durante la desgasificación.

40 Los conductos 100 presentan también una abertura 102 y 102A en el asiento 103 proporcionado en la cara plana interna del cuerpo superior 1.

45 De una manera similar, en la realización de las Figuras 3, 4A, 4B, dentro del cuerpo inferior 2 cada uno de los conductos 200, 200A presenta una primera abertura 201, 201A en la pared del lado cilíndrico del cuerpo inferior 2. Cada par de conductos 200 y 200A están conectados a través de dichas aberturas 201 y 201A al elemento adsorbente 1008 que forma parte del carrusel F2. Los conductos 200 y 200A presentan también una abertura 202 y 202A en el anillo circular conformada al asiento de apoyo 203 proporcionado en la cara plana interna 203 del cuerpo inferior 2.

50 Los conductos 200, 200A proporcionados en el cuerpo inferior 2 son preferiblemente 12 en número, equidistantes entre sí a un ángulo de 30° respecto al eje del árbol 4: de esta manera, al rotar 30° el cuerpo inferior 2 alrededor del cuerpo superior 1, el conducto 100 se pone en comunicación con el conducto 200, y el conducto 100A se pone en comunicación con el conducto 200A, como se muestra en la Figura 3.

En cada abertura 102, 102A, entre la arandela 3, la junta 7 y el cuerpo superior 1 hay interpuesto un tubo 8, mostrado en las Figuras 3 y 5A.

ES 2 399 096 T3

Cada tubo 8 se inserta con una ligera holgura, preferiblemente con un hueco radial variable entre 0,2 mm y 0,4 mm, en una abertura 102 o 102A del cuerpo superior 1 y en cada orificio 71, 71A de la junta de caucho 7 (Figura 6). Cada tubo se inserta también con una ligera interferencia radial, por ejemplo 0-0,05 mm, en cada orificio 302, 302A de la arandela 3 (Figuras 5 y 5A).

- 5 Un pequeño saliente 303 (Figura 5A) sobre la arandela 3 mantiene cada tubo 8 separado y a una cierta distancia del cuerpo inferior 2, de manera que no se deslice contra éste durante la rotación de la válvula. Además de hacer a la junta 7 y la arandela 3 rígidas con el cuerpo superior 1, para evitar el deslizamiento indeseable entre dichos componentes, los tubos 8 proporcionan un buen sello para la válvula distribuidora contra la filtración de gas y, de hecho, evitan la filtración entre las diferentes trayectorias de gas definidas por los diferentes pares de conductos
- 10 100, 200, 100A, 200A: en este sentido la junta 7 de caucho de silicona suficientemente blanda, cuando es comprimida por el muelle 11, se ensancha lateralmente y sujeta la superficie externa de los tubos 8, para asegurar un buen sellado contra las filtraciones.

REIVINDICACIONES

1. Un analizador automático, por medio de combustión, para la determinación de nitrógeno en compuestos orgánicos, en particular de proteínas presentes en alimentos, piensos para animales, polímeros, combustible, que comprende:

- 5 - tuberías para fluidos gaseosos (A), entre las cuales está la tubería a través de la que pasan helio y oxígeno aguas arriba del reactor de combustión catalítica;
- porta-muestras para análisis (B) en los que se alimentan oxígeno y helio a través de dicha tubería;
- reactor de combustión catalítica (C);
- aguas abajo del reactor de combustión catalítica, un reactor de reducción (D);
- 10 - aguas abajo del reactor de reducción, un adsorbente de agua (E);
- aguas abajo del adsorbente de agua, un dispositivo para la absorción de dióxido de carbono (F);
- aguas abajo del dispositivo para la absorción de dióxido de carbono, un detector de nitrógeno (G);
- una unidad lógica para procesar los datos determinados (H);

caracterizado por que el dispositivo para la absorción de dióxido de carbono localizado aguas arriba del detector de nitrógeno, es auto-renovable y comprende:

- 15 - un carrusel (F2) que consiste en una pluralidad de elementos adsorbentes (1008) dentro de los cuales está situado un material adsorbente, para presentar cada uno de los elementos mencionados anteriormente, a su vez, para cada análisis,
- una válvula distribuidora (F1) formada por un cuerpo superior (1) y un cuerpo inferior (2), presentando el cuerpo superior una pluralidad de conductos (100, 100A) conectados a los tubos de entrada y salida (T1), (T2), (T3) y (T4) que permiten la salida del gas portador de helio que transporta los productos de combustión al detector y el CO₂ de salida durante la desgasificación, presentando adicionalmente dichos conductos en dicho cuerpo superior una abertura (102, 102A) en un asiento (103) proporcionado en una cara plana interna del cuerpo superior (1), presentando dicho cuerpo inferior conductos (200, 200A) conectados a los elementos adsorbentes (1008), presentando dichos conductos en dicho cuerpo inferior aberturas (202, 202A) proporcionadas sobre una cara plana interna (203) del cuerpo inferior (2) de manera que, rotando el cuerpo inferior alrededor del cuerpo superior, dichos conductos en dicho cuerpo superior se ponen en comunicación con dichos conductos en dicho cuerpo inferior sin contaminaciones ni pérdidas de un gas de un conducto a otro,
- 20 - un horno (F3) capaz de regenerar, por medio de desgasificación, cada uno de los elementos adsorbentes mencionados anteriormente, a su vez, siendo éstos transportados a su interior al final de dicho análisis.
- 25
- 30

2. Un analizador según la reivindicación 1, caracterizado por que el reactor de combustión (C), es de tres fases, de las cuales la primera fase (C1) consiste en una cámara de combustión y una zona de acumulación de ceniza mediante el uso de una inserción de cuarzo extraíble (C1T), la segunda fase (C2) consiste en un lecho catalítico para combustión a alta temperatura de vapores orgánicos, la tercera fase (C3) consiste en un lecho catalítico adecuado para oxidación a menor temperatura y posibilita que se complete la combustión de posibles trazas, que solo se han quemado parcialmente.

3. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado por que el reactor de reducción (D) es de dos fases, en el que en la primera fase (D1) el lecho catalítico consiste en cobre metálico para posibilitar la reducción de NO_x a nitrógeno y absorber el exceso de oxígeno, mientras que la segunda fase (D2) contiene un lecho catalítico de óxido de cobre para posibilitar la oxidación de trazas de CO a CO₂.

4. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que el adsorbente de agua (E) comprende:

- 45 - un intercambiador de humedad hacia el exterior que consiste en un tubo de polímero adecuado empalmado en flujo en contracorriente mediante los gases secos transportados desde todas las emisiones de salida del instrumento.
- un microfiltro de una sustancia capaz de adsorber cualquier traza de agua sin evaporar.

5. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que el porta-muestra es un tomamuestras automático de 120 posiciones, que consiste en tres carruseles superpuestos cada uno de los cuales comprende 40 posiciones y funciona mediante un dispositivo neumático que, mientras permite que una muestra caiga en el reactor de combustión, carga simultáneamente la siguiente muestra sobre un porta-objetos que funciona

mediante pistón en el interior del tomamuestras.

- 5 6. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 2-5, caracterizado por que para ambas fases de combustión heterogénea del reactor (C) se usan espinelas de óxido mixto basadas en Cr/Co para la primera fase y basadas en Cr/Cu para la segunda fase, ambas soportadas sobre alúmina con un área superficial de aproximadamente $6 \text{ m}^2/\text{g}$ para la primera fase y de aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$ para la segunda fase.
7. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 3-6, caracterizado por que la primera fase (D1) del reactor de reducción (D) posibilita también retener impurezas que consisten en S y halógenos.
8. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que el detector (G) es de tipo de electroconductividad absoluta.
- 10 9. Un analizador de nitrógeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por que también comprende un dispositivo (I) para verificar la estabilidad del flujo principal, que consiste en un detector de flujo y una válvula dosificadora para controlar cualquier aumento de presión dentro de la tubería (A) situada aguas arriba del reactor de combustión en la etapa de dosificación de oxígeno y durante la etapa de combustión.
- 15 10. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por que también comprende un dispositivo para verificar la estabilidad del flujo secundario (L) situado aguas abajo del absorbente de CO_2 , que consiste en un detector de flujo y una válvula dosificadora para controlar cualquier vacío dentro de la tubería (A), provocado por la eliminación del exceso de oxígeno y dióxido de carbono, con el objetivo de estabilizar el detector (G).
- 20 11. Un analizador según la reivindicación 9, caracterizado por que también comprende un dispositivo para verificar la estabilidad del flujo secundario (L) situado aguas abajo del absorbente de CO_2 , que consiste en un detector de flujo y una válvula dosificadora para controlar cualquier pérdida de presión dentro de la tubería (A), provocada por la eliminación del exceso de oxígeno y dióxido de carbono, con el objetivo de estabilizar el detector (G).
12. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado por que el sistema de pesado de muestra (M) está conectado a la unidad lógica (H) para el procesamiento de datos.
- 25 13. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, caracterizado por que los elementos (1008) son tubos de vidrio con forma de U.
14. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, caracterizado por que la válvula (F1) comprende un árbol (4), un cuerpo superior (1) y un cuerpo inferior (2) ambos de los cuales pivotan sobre el árbol (4), con una junta (7) y una arandela (3) interpuestas, respectivamente.
- 30 15. Un analizador según la reivindicación 14, caracterizado por que la arandela (3) es de PTFE.
16. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado por que la junta (7) es de caucho de silicona.
17. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 14-16, caracterizado por que están montados también en el árbol (4) un muelle de compresión y ajuste (11), una arandela (6), una tuerca de ajuste (12), una tuerca de refuerzo (12A) y una arandela de adaptación (5), interpuesta entre la tuerca de ajuste (12) y el muelle de compresión (11).
- 35 18. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 14-17, caracterizado por que dentro del cuerpo superior (1) hay excavados una pluralidad de conductos (100) y (100A) conectados a través de una abertura (101) y (101A) respectivamente, a los tubos de entrada y salida (T1), (T2), (T3) y (T4) para el gas portador de helio, que en el momento apropiado transportan los productos de combustión al detector y el CO_2 durante la desgasificación, presentando también dichos conductos (100) y (100A) una abertura (102) y (102A) en el asiento (103) proporcionado en la cara plana interna del cuerpo superior (1).
- 40 19. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 14-18, caracterizado por que dentro del cuerpo inferior (2) cada uno de los conductos (200) y (200A) presenta una primera abertura (201), (201A) en la pared del lado cilíndrico del cuerpo inferior (2), estando conectado cada par de conductos (200) y (200A) a través de dichas aberturas (201) y (201A) al elemento adsorbente (1008) que forma parte del carrusel (F2), presentando también dichos conductos (200) y (200A) una abertura (202) y (202A) en el asiento de apoyo (203) conformado al anillo circular proporcionado sobre la cara plana interna (203) del cuerpo inferior (2).
- 45 20. Un analizador de nitrógeno según la reivindicación 19 caracterizado por que los conductos (200) y (200A) proporcionados en el cuerpo inferior (2) son preferiblemente 12 en número, equidistantes entre sí a un ángulo de 30° respecto al eje del árbol (4): de esta manera al hacer rotar 30° el cuerpo inferior (2) alrededor del cuerpo superior (1), el conducto (100) se pone en comunicación con el conducto (200), y el conducto (100A) se pone en comunicación con el conducto (200A).
- 50

21. Un analizador según una cualquiera de las reivindicaciones 17-20, caracterizado por que en cada abertura (102), (102A), un tubo (8) está interpuesto entre la arandela (3), la junta (7) y el cuerpo superior (1).

22. Un analizador de nitrógeno según la reivindicación 20, caracterizado por que un pequeño saliente (303) en la arandela (3) mantiene cada tubo (8) separado y a una cierta distancia del cuerpo inferior (2), de modo que no se deslice contra éste durante la rotación de la válvula.

5

FIG. 1

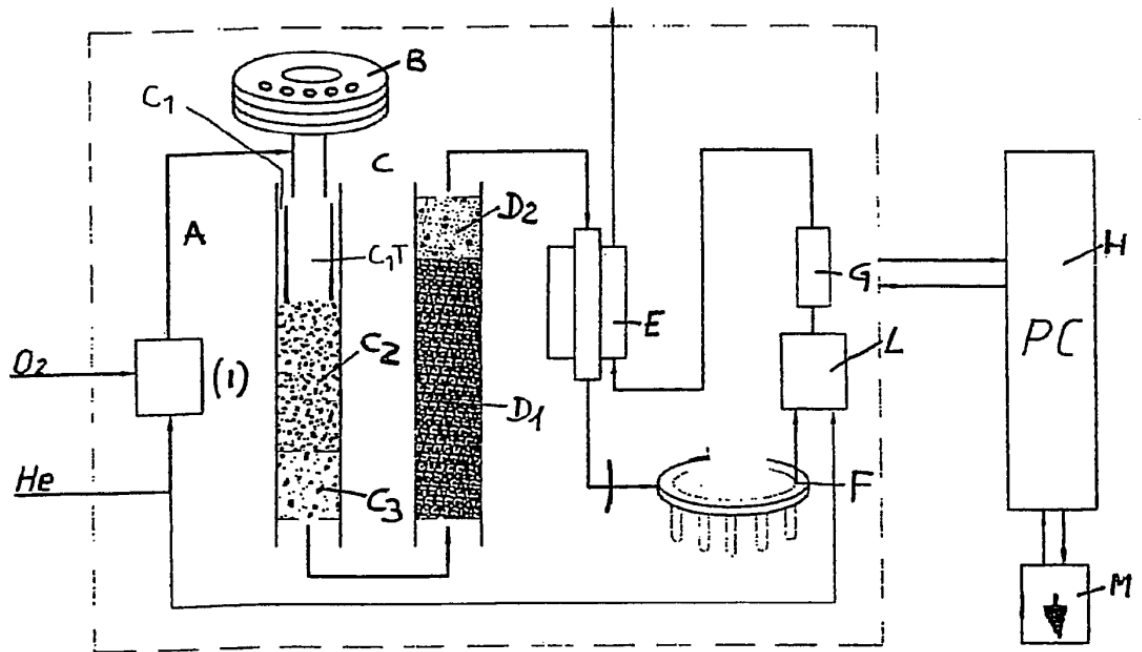


FIG. 2

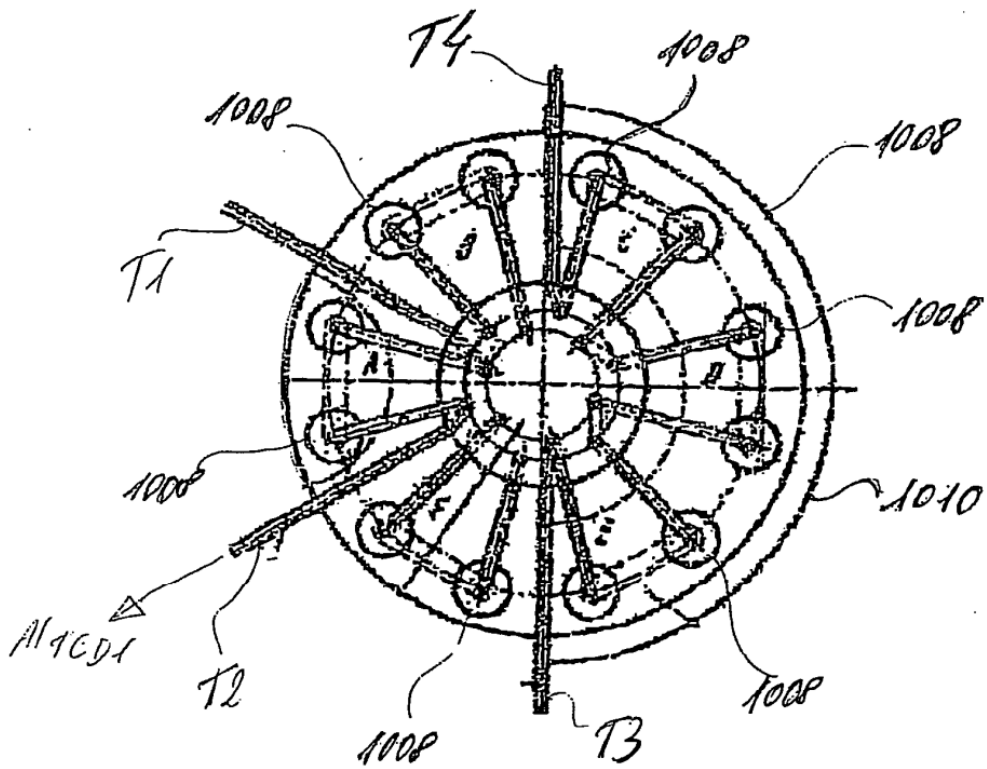
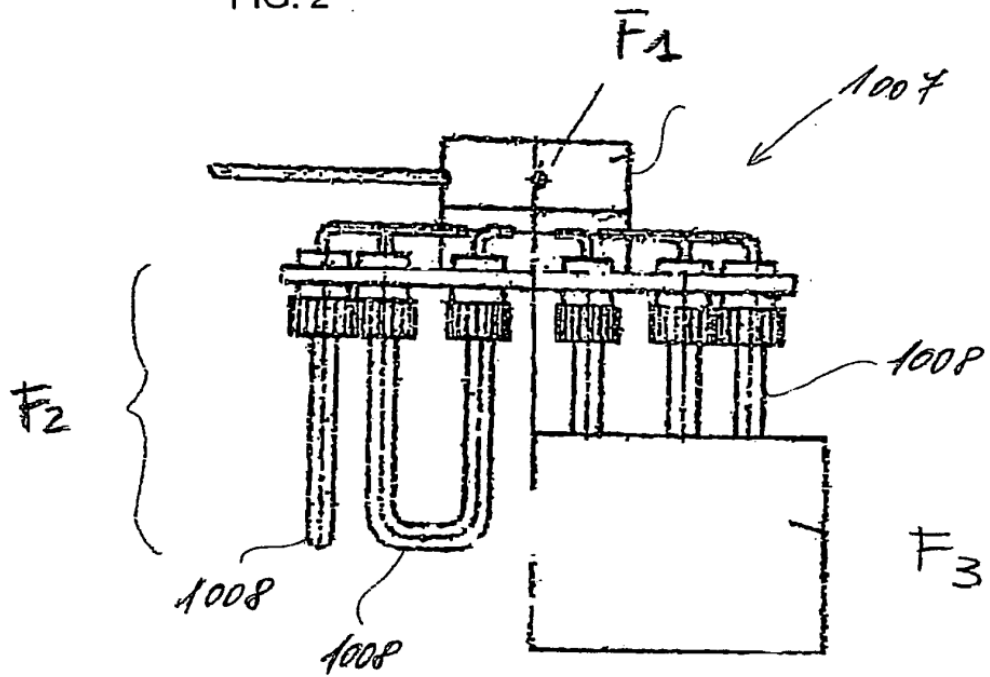


FIG. 2A

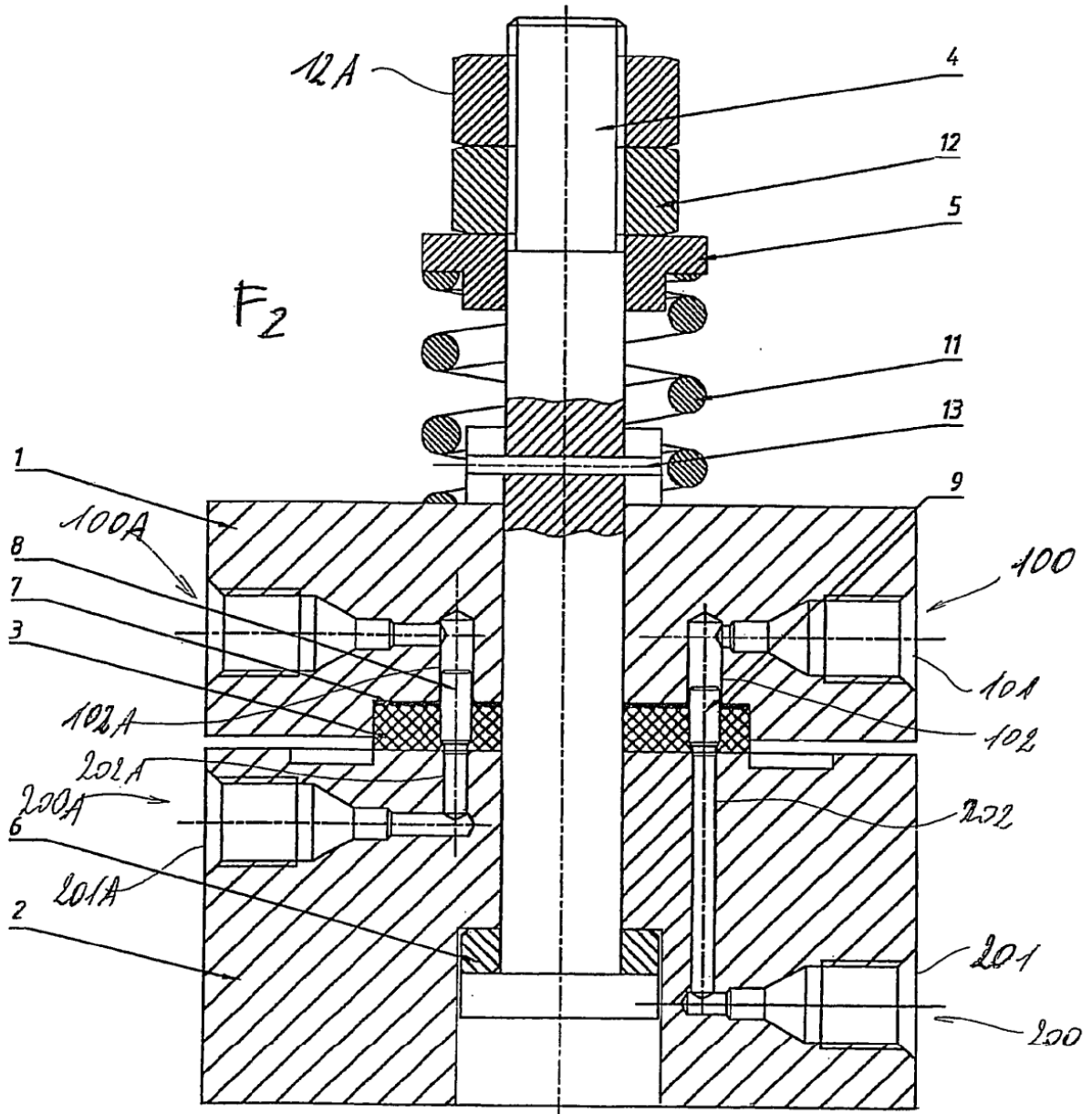


FIG. 3

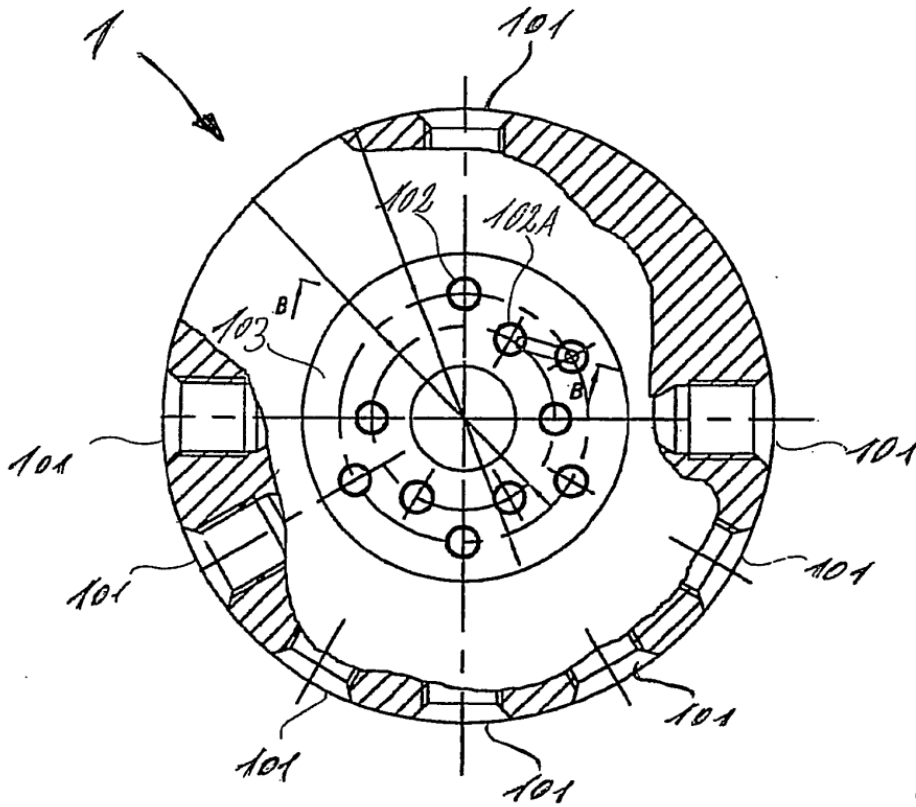


FIG. 3A

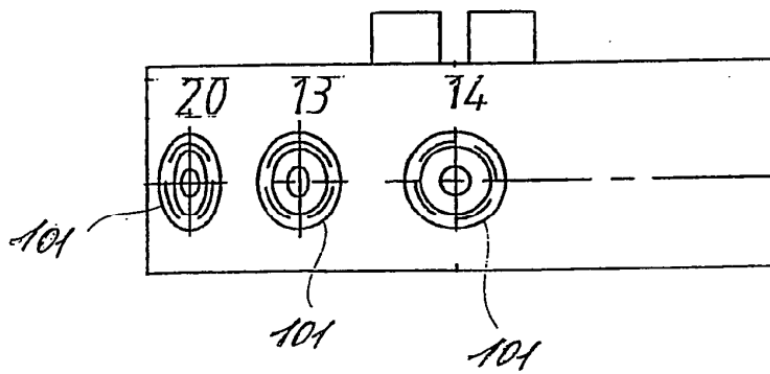


FIG 3B

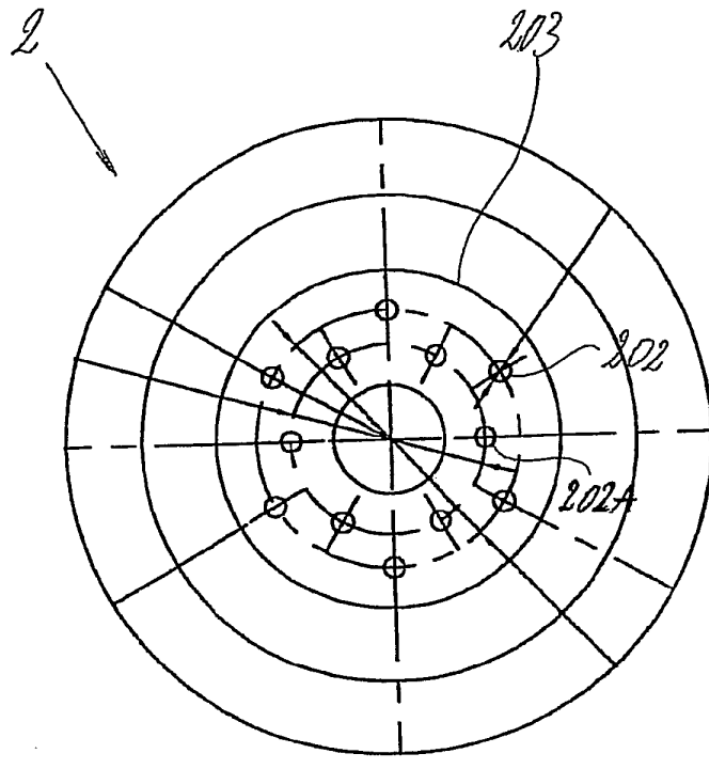


FIG. 4A

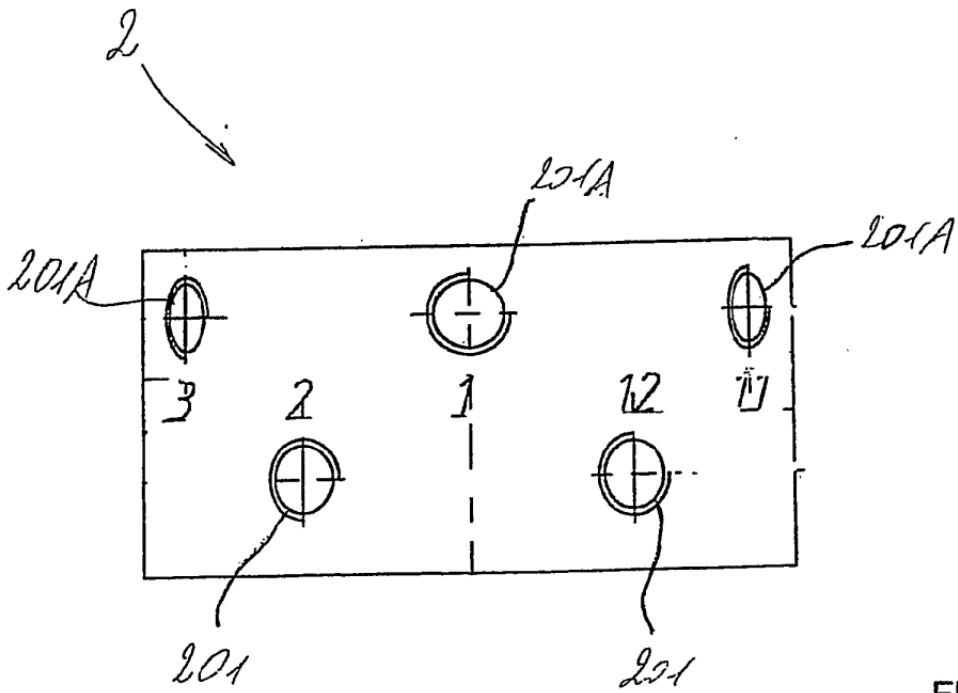


FIG. 4B

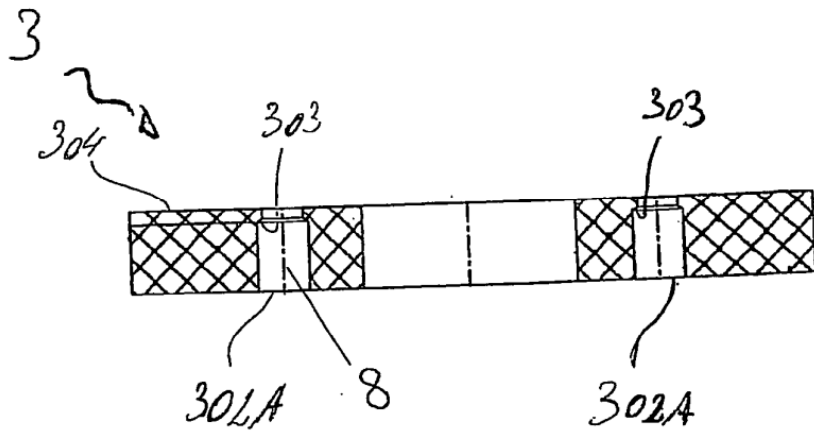


FIG. 5A

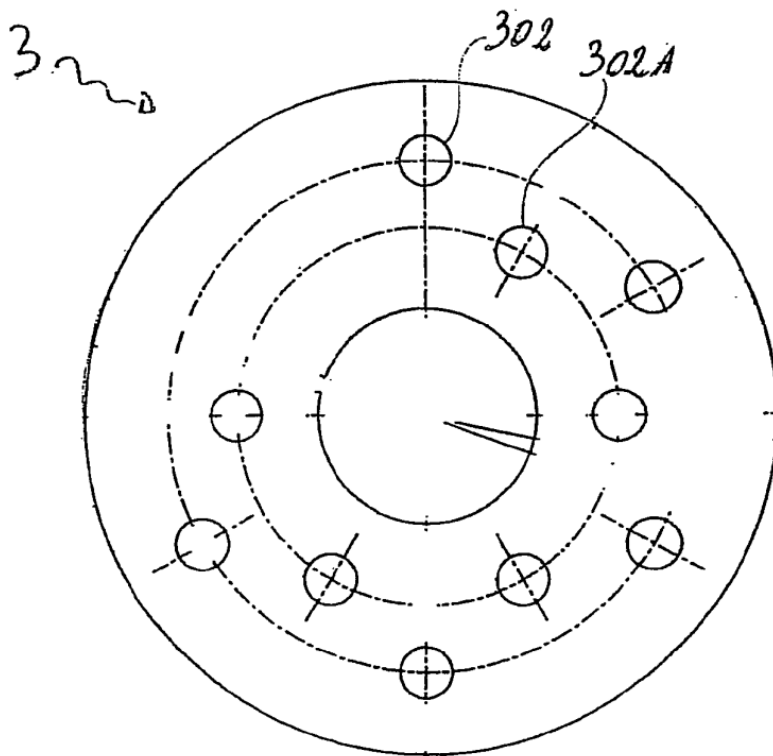


FIG. 5

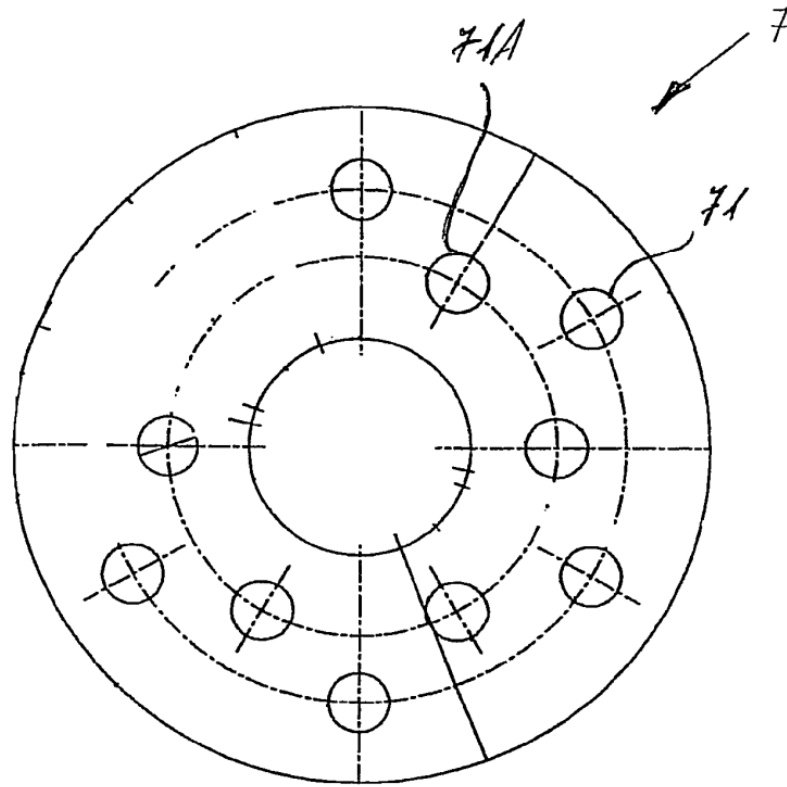


FIG. 6

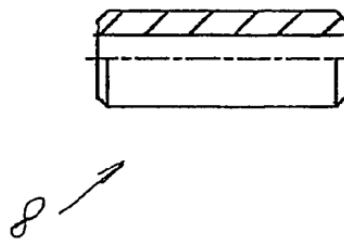


FIG. 6A