

52 OCT 1964

P.- 27.564

N P.V. 948.347
Serie 1132



304207

304207

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de

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

formulada el 19 de septiembre de 1.964, con el nº 304.207

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, entidad -
francesa, establecida en 75, Quai d' Orsay, París, Fran
cia, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE CONSERVACION DEL OZONO "

El invento que constituye el objeto de la paten
te francesa número 1.246.273 del 6 de septiembre de 1960,
a nombre de la solicitante, se refiere a un procedimiento
de conservación del ozono bajo una forma relativamente -
estable y eventualmente bastante concentrada, por disolu
ción a baja temperatura, por ejemplo inferior a -100°C ,
en un hidrocarburo fluorado líquido, de preferencia un -
fluoroclorometano.

5

-20-



El ozono así disuelto puede ser conservado a con-
tinuación en su solución a baja temperatura no descomponiéndose más que muy lentamente; en el momento del empleo, se deja evaporar el ozono a la presión atmosférica, por calentamiento progresivo de su solución. Esta manera de proceder está limitada por inconvenientes importantes. Durante la -
5 evaporación se corre el riesgo de obtener una fase gaseosa explosiva, si la presión parcial del ozono en esta fase gaseosa es superior o igual a su presión límite explosiva; -
10 de donde se deriva la exigencia de observar reglas estrictas de índice de llenado, de velocidad y de temperaturas - límites de evaporación con ciertos sistemas ozono-hidrocarburo fluorado. Por lo demás la concentración en ozono vaporizado no es constante, sino que varía en el curso de la -
15 evaporación.

Según el primer certificado de adición francés número 78.509 del 10 de octubre de 1960 y el tercer certificado de adición francés número 81.196 del 22 de febrero de 1962 a la patente francesa número 1.246.273, la solución
20 de ozono a baja temperatura se introduce en un recipiente resistente a la presión, que se cierra antes de dejar subir su temperatura a la ambiente. El ascenso de temperatura produce una vaporización, por lo menos parcial, del ozono fuera de su disolvente. En este caso de la evaporación bajo
25 presión a temperatura dada, en botella, el ozono liberado no es completamente estable; aunque muy lentamente, el ozono continúa descomponiéndose. Se trata de evitar esta descomposición por la naturaleza de los recipientes, y manteniendo una baja temperatura de conservación. Sin embargo,
30 la inhibición así obtenida no es más que parcial, y la -

30427



concentración del ozono varía a la salida de la botella.

El presente perfeccionamiento permite eliminar los diferentes inconvenientes de los dos procedimientos - precedentes.

5 Este perfeccionamiento se caracteriza por que el ozono concentrado es liberado a una concentración constante por vaporización total de dosis sucesivas de la solución de ozono a baja temperatura, en un aparato de vaporización bajo presión y caudal controlados.

10 El dispositivo de vaporización del ozono conforme al procedimiento del nuevo perfeccionamiento, comprende un recipiente calorifugado que contiene la solución de ozono mantenida a baja temperatura y un vaporizador provisto de un tubo de utilización. La característica esencial del principio de este dispositivo de vaporización de ozono es el -
15 empleo de un sifón con tubo sumergido, que une el recipiente de almacenaje del ozono en solución y el vaporizador, - en el cual la solución fría de ozono es arrastrada por una sobrepresión de gas ejercida en la fase gaseosa, en forma de pequeñas inyecciones de solución fría que caen en el va-
20 porizador dejado a temperatura ambiente, se evaporan allí y escapan por el tubo de utilización; siendo anulada la - sobrepresión cuando una dosis de solución de ozono penetra en el vaporizador.

25 El empleo de este dispositivo de vaporización - permite eliminar la descomposición catalítica del ozono, - pudiendo durar la conservación de las soluciones concentra- das de ozono a baja temperatura un tiempo ilimitado en el nitrógeno o el oxígeno líquido.

30 Una ventaja importante del procedimiento según



el presente perfeccionamiento reside en la obtención, a la salida del vaporizador, de una fase gaseosa a concentración constante, sensiblemente igual a la concentración del ozono en solución. Por este hecho, se puede considerar un aumento de la concentración de las soluciones de ozono. Además, se aumentan las condiciones de seguridad por que el riesgo de explosión durante la evaporación, debido a la mayor volatilidad del ozono, puede ser totalmente eliminado, y más particularmente todavía en el caso en que la presión y el caudal de ozono liberado, por vaporización, son controlados automáticamente, según una de las variantes del invento.

Conforme al presente perfeccionamiento, según un modo preferido del invento, el dispositivo de vaporización se caracteriza entonces por un circuito eléctrico mandado por la sobrepresión en el vaporizador, y unido a una electroválvula que regula la inyección de gas en la fase gaseosa del recipiente calorifugado que contiene la solución de ozono.

Una vez que una gota de solución se vaporiza en el vaporizador, resulta una ligera sobrepresión. Esta sobrepresión manda un circuito eléctrico por medio de un interruptor neumático o de un tubo en forma de U con nivel de mercurio, con contactores eléctricos, que corresponde a una sobrepresión fija. Se puede regular así una gota a gota controlado automáticamente.

Los gases que permiten ejercer una sobrepresión en la fase gaseosa del recipiente que contiene la solución de ozono son todos los gases no reactivos con el ozono en las condiciones del invento, y en particular el oxígeno



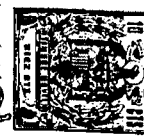
y el nitrógeno,

El aparato de vaporización según un modo preferido del presente perfeccionamiento se utiliza a una presión próxima a la presión atmosférica, por que los dispositivos de vidrio soportan difícilmente presiones más elevadas. Se podrían imaginar montajes metálicos que resistan a una cierta presión. Sin embargo, la visibilidad en ellos sería nula y la descomposición catalítica más importante que en el vidrio.

Este vaporizador tiene la posibilidad teórica de funcionar con todas las soluciones de ozono y de fluoroclorometano. De hecho, según un modo preferido del perfeccionamiento, se ha elegido por razones de comodidad efectuar la refrigeración con el oxígeno o con el nitrógeno líquido. En este caso preciso, solo el trifluoromonoclorometano conviene como disolvente. Previendo un dispositivo de refrigeración externa más complicado, sería posible utilizar otros hidrocarburos fluorados, y en particular el difluorodichlorometano. Sin embargo, el sistema tricloromonoclorometano-ozono presenta un cierto número de ventajas apreciables, tales como la estabilidad mayor que presenta frente a explosiones y su muy pequeña reactividad en las reacciones químicas a elevadas temperaturas, lo que no es el caso de otros hidrocarburos fluorados, tales como el difluorodichlorometano.

Se describe a continuación, a título de ejemplo no limitativo, un dispositivo de vaporización del ozono, que puede ser realizado según formas de puesta en práctica diferentes.

Según el esquema I del dibujo anejo, el aparato

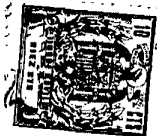


comprende un recipiente calorifugado 1 que contiene la fase líquida fría 2, constituida por la solución de ozono - en un hidrocarburo fluorado, mantenida a baja temperatura por un fluido criógeno 3, y la fase gaseosa 4 formada por el hidrocarburo fluorado y el ozono en equilibrio con el ozono que ha permanecido disuelto, un inyector de gas de presión 5 unido a la parte superior del recipiente calorifugado, por ejemplo por un tapón esmerilado, y un vaporizador de vidrio 6 mantenido a la temperatura ambiente, de forma esférica, de una cabida de 100 ml aproximadamente, provisto de un tubo de utilización 7, por el cual se escapa el ozono liberado por vaporización a concentración constante en el hidrocarburo fluorado gaseoso. El dispositivo de vaporización del ozono, comprende además un sifón con tubo sumergido 8, constituido por un capilar, que pone en comunicación la solución fría de ozono contenida en el recipiente calorifugado 1 y el vaporizador 6.

La forma de la cabeza del vaporizador está condicionada por la vaporización, que se desea completa, de las gotitas líquidas de solución fría. Estas son inyectadas en la esfera de vaporización y siguen allí una trayectoria circular, en que el contacto suficientemente largo con la pared favorece la vaporización total. En otro caso, el líquido frío amenaza con acumularse, originando numerosos inconvenientes.

El vaporizador está en comunicación con el interruptor neumático de membrana 9 unido a su vez a la electroválvula EV_2 10 y a la electroválvula EV_1 11. La inyección de gas de presión en la fase gaseosa 4 está mandada por la electroválvula EV_1 11, y el tubo de inyección 5 -

304207

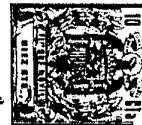


está en relación por medio de las tubuladuras 12 y 13 con las dos electroválvulas 10 y 11. Además, la electroválvula EV₁ 11 está unida directamente, por una parte, a la botella de gas comprimido, que proporciona el gas de presión y, por otra parte, al mando automático de inyección de gas 14.

Una vez que una gota de solución, ya más o menos vaporizada en el tubo de transferencia del sifón, se vaporiza en el vaporizador, la sobre-presión que resulta es suficiente para disparar el circuito eléctrico por medio del interruptor neumático 9 o de un tubo con nivel de mercurio, con contactores eléctricos, por ejemplo de tungsteno, fijados con un cierto desnivel de presión.

El circuito eléctrico del interruptor neumático manda la electroválvula EV₂ y la electroválvula EV₁, Tiene por misión permutar la apertura de las válvulas. La válvula de admisión 11 está cerrada entonces, y la de escape 10 está abierta por puesta en comunicación con el aire. Existe al mismo tiempo que anulación de la sobrepresión en la fase gaseosa 4 y cese de la inyección de solución fría en el tubo sifón, corte del sistema neumático, creando una reinyección de gas inerte de sobrepresión y así sucesivamente. Se puede regular así fácilmente un gota a gota controlado automáticamente.

El esquema del circuito eléctrico, conjunto de cables, esta indicado en la figura 2 del dibujo anejo. Este circuito comprende un sector de 110 voltios 15, de alterna, unido a los interruptores manuales constituidos por el interruptor de circuito de marcha 16 con manómetro de mercurio de contacto 17, el interruptor de circuito de



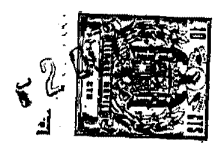
marcha 20, con el interruptor neumático 9 y el interruptor de escape 18; comprende además la electroválvula de escape 10 y la electroválvula de admisión 11, y un relé termostático inversor 19 que permite regular la inyección de gas de presión por medio del interruptor neumático de membrana o bien por medio del tubo en U de nivel de mercurio.

El interruptor de circuito neumático no permite un buen funcionamiento del aparato más que a la presión atmosférica. Esta sensibilidad a la sobrepresión restringe un poco su ámbito de utilización.

Por el contrario, el interruptor con tubo en U de nivel de mercurio permite trabajar bajo una cierta sobrepresión. Se sabe que los esmerilados de vidrio, utilizados en este montaje, no soportan más que difícilmente una presión superior a 0,4 bares, o sea 30 cm. de mercurio. El tubo en U que permite esta sobrepresión debe tener, pues, aproximadamente 35 cm. de altura. En esta forma de realización del circuito de mando de la inyección de gas, la presión del ozono liberado está controlada por la altura del mercurio y los contactores.

El caudal del ozono liberado es regulable de dos maneras, para un aparato de forma dada. La presión constante, aumenta con la altura fija del nivel de mercurio. Además, aumenta con la presión del gas pulsador. Se puede así, con el mismo aparato, donde la reserva fría es de 0,5 litros de capacidad, y donde el capilar del sifón tiene 2 mm de diámetro, hacer variar el caudal medio de 25 l/h a 100 litros/hora. En estas condiciones, con un caudal medio de 66 l/h, se consumen de 55 a 60 litros de gas pulsador (nitrógeno) para vaporizar 100 ml de solución de -

304207



ozono disueltos en el trifluoromonoclorometano a -180°C ,
 siendo el coeficiente de solubilidad (S) de esta solución
 igual a 50. El consumo de gas pulsador es importante, pe-
 ro el caudal no es regular, oscila entre dos valores a ca-
 da alternancia de las electroválvulas.

5

La capacidad del aparato puede ser aumentada a
 voluntad, hasta permitir la vaporización de volúmenes muy
 importantes.

10

Siendo la concentración del ozono gaseoso libera-
 do sensiblemente igual a la concentración en fase líquida,
 el dispositivo anteriormente descrito puede servir para a-
 nálisis de la solución. En efecto, la relación entre S,
 el coeficiente de solubilidad y x, que representan la frac-
 ción molar del ozono disuelto en el disolvente, se expre-
 sa

15

$$x \neq \frac{S}{S + 400}$$

20

(Esta relación ha sido establecida de acuerdo
 con los trabajos de F. Mahieux, M. Servigne y A. Chrétien,
 publicados en el Bulletin de la Societé Chimique de France
 en 1960, 49-54).

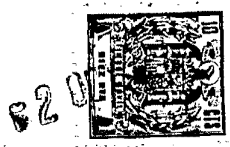
25

Si una cantidad importante de oxígeno está igual-
 mente en solución, lo que es frecuente, esta relación pasa
 a ser:

$$x \neq \frac{S}{S + 224,14 (1,78 a + 3,56 b)}$$

30

304207



donde a y b son fracciones del volúmen unitario de disolvente a -183°C

de donde: $a + b = 1$

Frecuentemente, $b \neq 0,10$

5

de donde

$$x = \frac{S}{S + 438}$$

10

Ahora bién, x es sensiblemente igual (ley de Avogadro) a la concentración X en volumen del ozono en el gas evaporado. Este método de dosificación es interesante por que las otras técnicas pueden sufrir ciertas pérdidas por evaporación durante las tomas de muestras. Con el dispositivo del invento, estas pérdidas posibles son eliminadas.

15

Para obtener una relación más precisa, es necesario corregir la aproximación de la ley de Avogadro y tener en cuenta los volúmenes moleculares reales. Si el volumen molecular del trifluoromonoclorometano $\text{V}_{\text{CF}_3\text{Cl}}$ (a 0°C , 1 bar) = 21,36 litros, se encuentra, despreciando la presencia de oxígeno

20

$$X = \frac{S}{S + 380}$$

De donde $\frac{X}{x} = \frac{S + 400}{S + 380}$

25

Teniendo en cuenta la presencia de oxígeno, con las notaciones definidas más arriba, se encontraría

$$\frac{X}{x} = \frac{S + 400 a + 800 b}{S + 380 a + 800 b}$$

30

y

304207



$$X = \frac{S}{S + 380 a + 800 b}$$

5 El dispositivo de vaporización según el presente perfeccionamiento puede ser realizado según una segunda forma de realización

10 El aparato comprende como anteriormente los mismos elementos esenciales para su marcha, es decir, el recipiente calorifugado que contiene la solución fría, unido por medio de un tapón esmerilado al inyector de gas de presión, el vaporizador y el sifón con tubo sumergido.

En esta realización, las inyecciones de gas pulsador, introducidas en la fase gaseosa, son reguladas a mano por medio de un grifo, siendo detenida la inyección cuando la gota de solución cae en el evaporador.

15 La regulación bastante delicada de la inyección de gas requiere una manipulación efectuada con cuidado. Sin embargo, este dispositivo presenta una ventaja cierta que reside en su gran sencillez.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 23 de septiembre de 1.963, bajo el número P.V. 948.347, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25 N O T A

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:

304207



1.- Un procedimiento de conservación del ozono
bajo una forma relativamente estable y eventualmente bas-
tante concentrada, por disolución a baja temperatura en -
un hidrocarburo fluorado líquido, caracterizado porque el
5 ozono concentrado es liberado, a una concentración cons-
tante, por vaporización total de dosis sucesivas en un -
aparato de vaporización bajo presión y caudal controlado.

2.- Un procedimiento de conservación del ozono
de acuerdo con el punto 1 caracterizado porque la presión
10 y el caudal de ozono liberado por vaporización son contro-
lados automáticamente.

3.- Un dispositivo de vaporización de ozono en
conformidad con el procedimiento de acuerdo con el punto
1, que comprende un recipiente calorifugado que contiene
15 la solución del ozono mantenida a baja temperatura y un -
vaporizador provisto de un tubo de utilización, caracte-
rizado porque comprende además un sifón de tubo sumergi-
do que une el recipiente de almacenamiento de la solu-
ción de ozono y el vaporizador, un inyector de gas unido
20 a la parte superior del recipiente calorifugado y que -
permite aumentar la presión en la fase gaseosa y un dis-
positivo que permite anular la sobrepresión cuando una -
dosis de solución de ozono penetra en el vaporizador.

4.- Un dispositivo de vaporización de acuerdo
25 con el punto 3 caracterizado por un circuito eléctrico -
mandado por la sobrepresión en el vaporizador y unido a
una válvula eléctrica que regula la inyección de gas.

5.- Un dispositivo de vaporización de acuerdo
con el punto 4 caracterizado porque el circuito eléctrico
30 es mandado por la sobrepresión de vaporización por medio

304207



de un interruptor neumático de membrana.

5 : 6.- Un dispositivo de vaporización de acuerdo - con el punto 5 caracterizado porque el circuito eléctrico es mandado por la sobrepresión por medio de un tubo en U de nivel de mercurio, con contactores eléctricos que corresponden a una sobrepresión fijada.

7.- Un procedimiento de conservación del ozono.

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 trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

- 2 OCT. 1964

P.A.

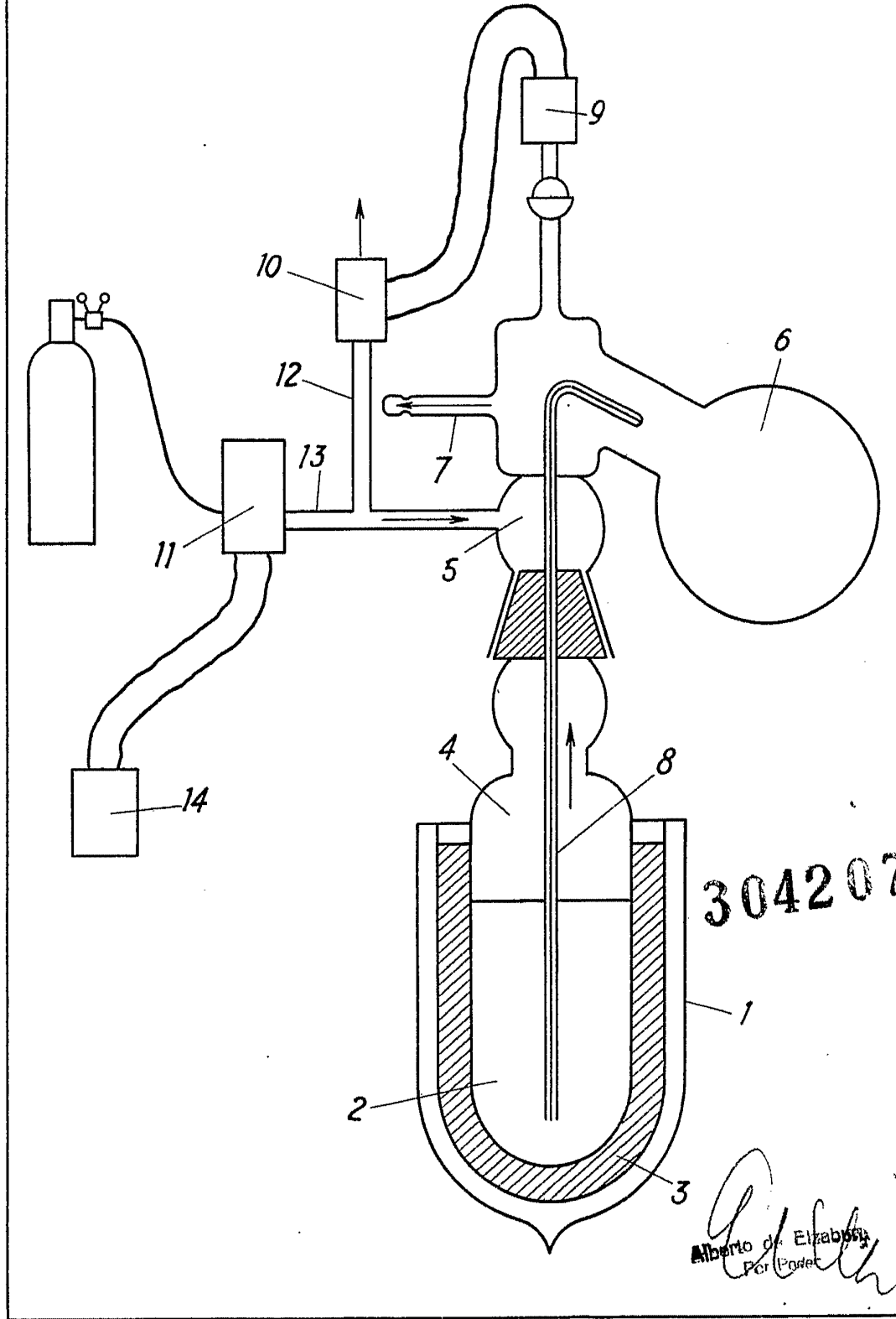
Alfonso de Cárdenas
Por Poderes

304207

RAP. M. San



Fig. 1



304207

Alberto de Elzabossy
Powder

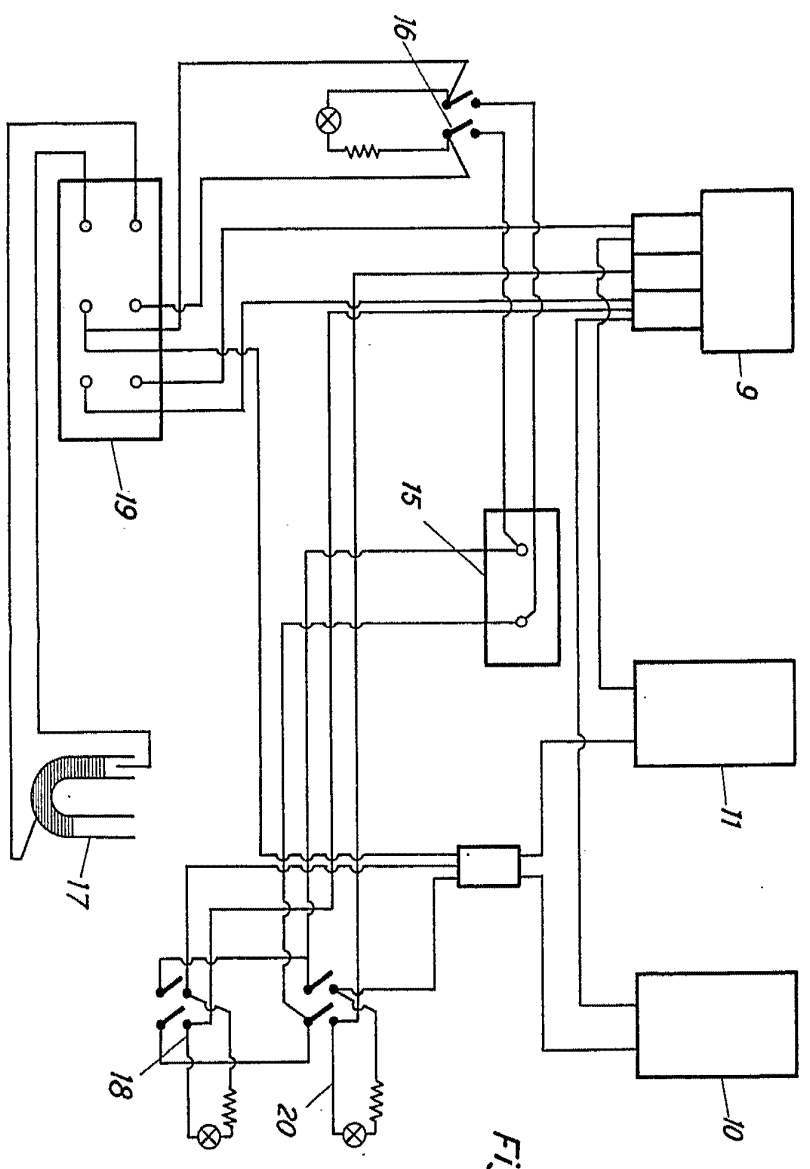
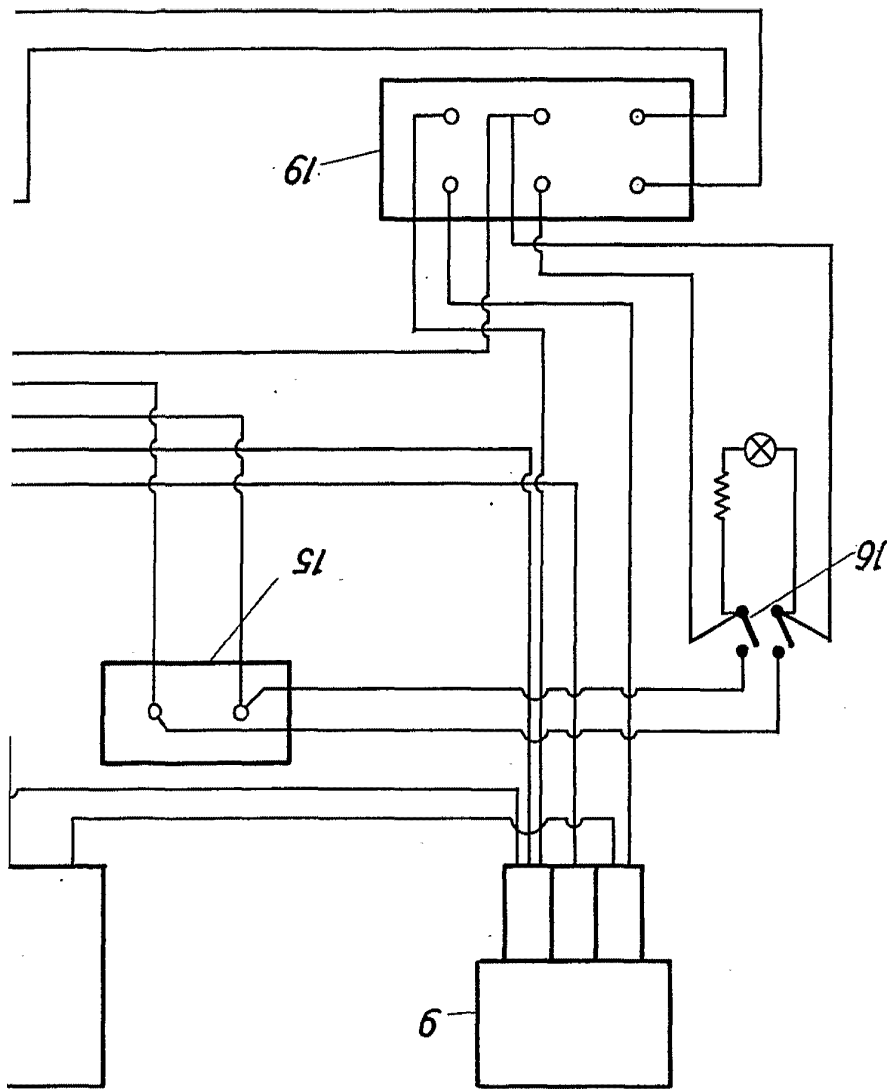


Fig. 2

3042C7

Handwritten signature or initials.





LE AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PÉROCHES
 II/II
 SOCIÉTÉ ANONYME

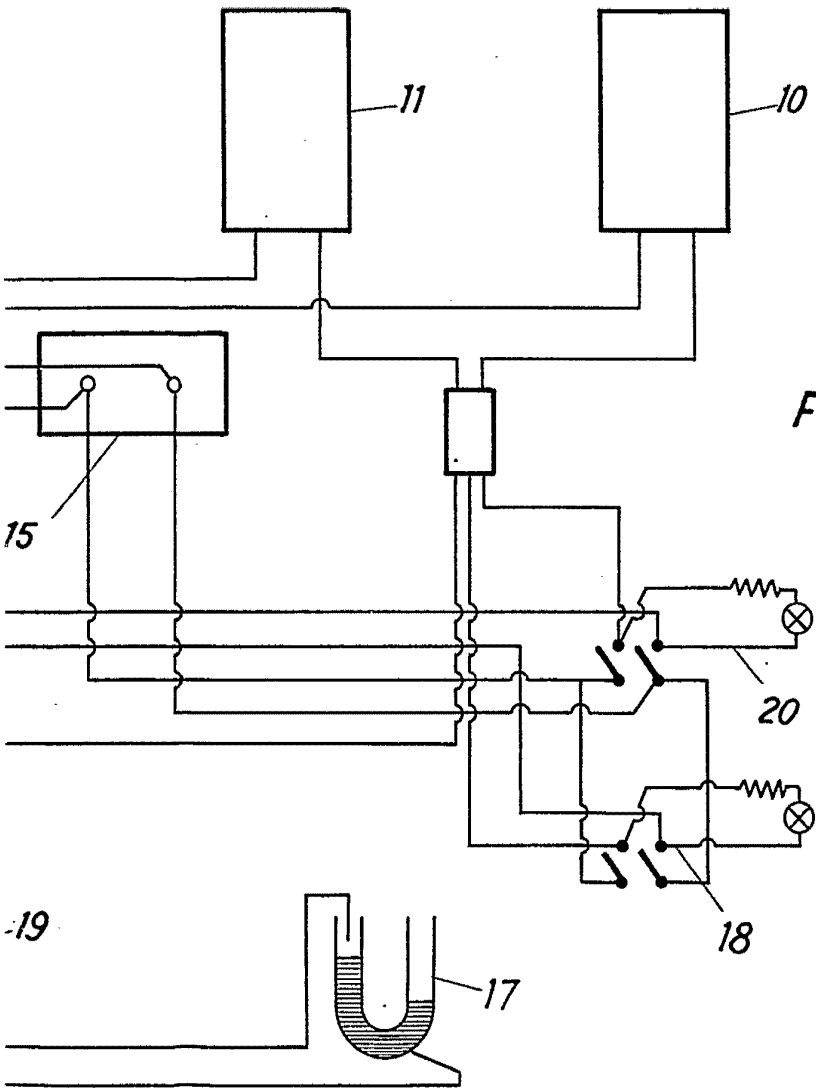


Fig. 2

304207

Handwritten signature