

440.445

INT. CL. 601N

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por

PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE OZONO EN MEZCLAS DE GASES QUE LO CONTIENEN.

Solicitante : MESSER GRIESHEIM GmbH  
Nacionalidad : Alemana  
Residencia : FRANKFURT, Alemania  
Domicilio : Hanauer Landstr. 330  
Prioridad : Solicitud de patente alemana nº P 24 41 857.3  
de 31.8.1974  
Inventores : Dr. Josef Gremer  
D. Erhard Albrecht

- - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la determinación del contenido de ozono en mezclas de gases de ozono o que lo contengan, tratándose en particular de mezclas de ozono y oxígeno con 30-100 g de  $O_3/Nm^3 O_2$ , comprendiendo una instalación especialmente diseñada para llevar a cabo este procedimiento.

La utilización de mezclas de oxígeno y ozono, por ejemplo para el tratamiento de agua potable o la depuración de aguas residuales, requiere, para la consecución de un procedimiento eficaz y económico, y por razones de seguridad, un conocimiento lo más exacto posible de rápida obtención y en continuo, de la parte de ozono en el gas portador. Especialmente con elevados contenidos de ozono de aproximadamente 30 - 100 g  $O_3/Nm^3 O_2$  es difícil realizar tales mediciones. Por otra parte son necesarias precisamente aquí por razones de seguridad, con el fin de no alcanzar y menos sobrepasar el límite de explosión.

Para la determinación de la proporción de ozono en mezclas de gases se conocen varios procedimientos. El análisis químico de ozono se realiza en general a base de la liberación de yodo elemental después de la introducción de ozono en una solución de yoduro cálcico alcalino (Procedimiento KH).

Otros procedimientos utilizan fenómenos de luminiscencia química del ozono en unión de otros determinados productos químicos, como etileno y otros. También, a base de la absorción de rayos ultravioleta, puede determinarse el contenido de ozono en mezclas de gases; además la determinación de ozono puede realizarse con ayuda de células de medición electroquímicas, por ejemplo, llenas con solución de KBr regulada por KCl, provistas de electrodos de platino. Al introducir ozono se produce una corriente eléctrica que sirve de medida para la concentración de ozono.

Además, se conoce un procedimiento en el que el gas que contiene ozono se hace pasar por dos termistores, de los que uno

está provisto de un catalizador adecuado que produce la disociación de ozono en oxígeno. La energía liberada en la disociación de ozono produce un aumento de temperatura del termistor provisto de un catalizador, siendo la disminución de resistencia resultante de  
35 ello una medida para la concentración de ozono, según es sabido.

Ninguno de estos procedimientos cumple el requisito de un método de medición de ozono, sencillo, de funcionamiento continuo, utilizable también en elevadas concentraciones de ozono. El  
40 análisis químico no puede realizarse de manera continua y además es complicado. Todos los instrumentos de medición así como el procedimiento catalítico descrito sólo son aplicables para gamas de medición pequeñas o muy pequeñas (por ejemplo 0-1 ppm, 0-10 ppm)  
45 Con concentraciones de ozono más elevadas y por tanto con cantidades de ozono más elevadas por volumen, la superficie de contacto localmente limitada, de los dispositivos de medición antes citados, conduce forzosamente a una disociación de ozono incompleta, y por tanto, a errores de medición.

Una excepción la constituye únicamente los instrumentos de medición que trabajan a base de absorción de rayos ultravioleta.  
50 Con ellos se pueden recoger gamas muy elevadas. El inconveniente de dichos instrumentos radica en el gran gasto técnico y el elevado costo resultante.

La invención crea un procedimiento que permite, con medios relativamente sencillos, una determinación de la proporción  
55 de ozono en mezclas de gases sobre todo en la gama 30-100 g  $O_3$  / -  $Nm^3O_2$  particularmente importante para la utilización de técnicas de mezcla de oxígeno y ozono.

Se ha comprobado que esto puede conseguirse con un procedimiento para determinar el contenido de ozono de mezcla de gases  
60 que lo contienen, en el cual, el ozono se convierte en oxígeno con producción de calor mediante un catalizador compuesto esencialmente de una mezcla de óxido de cobre y dióxido de manganeso sirvien-

65 do el aumento de temperatura resultante de medida de la concentración de ozono si, según la invención, el ozono de una corriente parcial de la mezcla de gases se convierte totalmente en oxígeno estando el catalizador térmicamente aislado.

70 El material denominado hopcalite ha resultado ser un catalizador excelente; dicho material es una mezcla de óxidos de metal, compuesta principalmente de óxido de cobre y dióxido de manganeso. Existe en forma de granos duros, porosos, de 2 a 3 mm de tamaño.

75 En el procedimiento según la invención conviene efectuar la medición de temperatura con elementos termoeléctricos, pero también se puede hacer con termistores.

80 Un aparato apto para llevar a cabo este procedimiento consiste en un tubo con un orificio de entrada y otro de salida para la mezcla de gases y un catalizador tipo hopcalite aislado térmicamente, dispuesto entre ambos orificios, y sendos elementos termoeléctricos en la zona del orificio de entrada y el citado catalizador. Conviene que el elemento termoeléctrico que se halla en el catalizador esté dispuesto en el punto de mayor aumento de temperatura; el tubo es preferentemente de vidrio pero también puede ser de otros materiales. Es conveniente realizar el aislamiento térmico del catalizador por un recipiente de vidrio evacuado y azogado que rodee  
85 al tubo en la zona del catalizador.

90 En contraste con el estado de la técnica se convierte, con el procedimiento de la invención, la totalidad del ozono que se encuentra en la mezcla de gases, en el catalizador de oxígeno. Además de la alta precisión de medición, esto tiene sobre todo la ventaja de que el ozono conducido al instrumento de medición abandona el instrumento de medición de manera inofensiva para el organismo humano. Esto es de gran ventaja para la medición de altas concentraciones de ozono. Naturalmente, la invención no se limita a la determinación de ozono en mezclas de oxígeno y ozono, sino que se pueden  
95

comprobar, por ejemplo, también mezclas de aire y ozono con el procedimiento de la invención.

100 Las ventajas obtenidas con la invención estriban en especial en que con medios relativamente sencillos, se puede obtener una determinación de ozono en mezclas de oxígeno y ozono continuas, suficientemente exacta, confirmable por cálculos físicos. La manipulación del aparato es muy sencilla ya que prácticamente no requiere conservación y no precisa productos químicos consumibles. Puesto que la medición implica la total destrucción del ozono, no se produce olor a éste ni perjuicio alguno para el personal  
105 operador ni para los materiales, por el ozono.

El dibujo muestra un ejemplo del aparato para llevar a práctica el procedimiento de la invención.

110 Dicho aparato consta de un tubo de vidrio(1) que forma un ángulo de 90º y se halla dotado de una tubuladura de entrada(2) para la mezcla de oxígeno y ozono a examinar y de una tubuladura de salida(3). Cerca de la de entrada(2) hay otra tubuladura(4) a través de la que se introduce un elemento termoeléctrico(10) en el tubo de vidrio; esta tubuladura(4) está cerrada por un obturador(12) adecuado  
115 y asimismo en la zona de la tubuladura(3) se halla dispuesta otra tubuladura(5) a través de la que se introduce un elemento termoeléctrico(11) en el tubo de vidrio; esta tubuladura también está cerrada por un obturador(12) adecuado. En el tubo de vidrio se encuentra entre la tubuladura de entrada (2) y la de salida (3) un catalizador (7) adecuado. Por tapones de lana de vidrio (8 - 9) permeables al gas se impide el deslizamiento del catalizador. El elemento termoeléctrico llega hasta un punto en el catalizador, que alcanza la  
120 más alta temperatura, y que se determina de modo experimental. El tubo (1) que contiene el catalizador está rodeado concéntricamente por otro tubo de vidrio (6), que está azogado y fundido con el tubo (1); el hueco entre ambos tubos tiene una presión de  $10^{-5}$  mbarios; por tanto el catalizador (7) está térmicamente aislado.  
125

El elemento termoelectrico (10) sirve para la medición de la temperatura de mezcla de gases entrante. Con el elemento termoelectrico (11) se determina la máxima temperatura que se produce en el catalizador (7). La diferencia de temperatura resultante es proporcional a la concentración de ozono de la mezcla de gases. Un instrumento indicador que mida la tensión diferencial de los dos elementos termoelectricos puede proveerse directamente de una escala que indique la concentración de ozono en un tanto por ciento de peso.

Con precisión suficiente para la práctica, resulta del siguiente cálculo la diferencia de temperatura correspondiente a un porcentaje en peso de ozono:

$$\Delta t = i \times (v \times cp)^{-1}$$

siendo:

$\Delta t$  = diferencia de temperatura en K

$\Delta i$  = energía liberada en kJ al disociarse el ozono en oxígeno

$v$  = volumen normalizado (273 K, 1013,25 mbarios)

$cp$  = calor específico medio para oxígeno referido al volumen normalizado de 1 m<sup>3</sup> en kJ x K<sup>-1</sup> x m<sup>-3</sup>

Se ponen por:

$\Delta i$  = 144,45 kJ referido a 1 Mol O<sub>3</sub>  
(Según Ullmann tom.15 pág.99, 1964  
34,5 kcal x 4,187 kJ x kcal<sup>-1</sup>)

$v$  = 3,36 m<sup>3</sup> correspondiente al volumen normalizado de una mezcla de oxígeno y ozono en la que 1 Mol o<sub>3</sub> = 48 g O<sub>3</sub> = 1% en peso de O<sub>3</sub> (100% = 4.800 h g/ 1.430 g m<sup>-3</sup>).

$cp$  = 13.189 kJ x K<sup>-1</sup> x m<sup>-3</sup> referido a 353 K y 1,3 baricos,

Por tanto, resulta:

$$\Delta t = 144,45 \times (3,36 \times 13,189)^{-1} \text{ kJ (m}^3 \times \text{kJ x K}^{-1} \times \text{m}^{-3})^{-1}$$

160

$$\Delta t = 32.6^{\circ} K$$

Corresponden, pues, a una diferencia de temperatura de

32,6 <sup>o</sup> K	-	1%	en peso de O <sub>3</sub>
65,2 <sup>o</sup> K	-	2%	" " O <sub>3</sub>
97,8 <sup>o</sup> K	-	3%	" " O <sub>3</sub>

165

etc.

Se producen errores mínimos al no tener en cuenta que el valor  $\Delta i$  depende en pequeña medida de la temperatura. Además el valor de  $\underline{V}$  parte, en realidad, del volúmen normalizado de oxígeno y no de la mezcla de oxígeno y ozono. Asimismo el valor  $\underline{op}$  es sólo un valor medio.

170

Visto que no se puede conseguir el aislamiento térmico perfecto del catalizador, estos errores mencionados pueden descuidarse. Pero también la pérdida de calor es de gran importancia según muestran las siguientes mediciones comparativas entre un análisis químico y el procedimiento de la invención:

175

<u>Medición nº</u>	<u>Peso -% O<sub>3</sub> en O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> -mezcla</u>	
	<u>Análisis químico</u>	<u>Método según la invención</u>
1	0.79	0.76
2	1.26	1.12
3	1.35	1.33
4	1.65	1.64
5	2.13	2.19
6	2.06	2.26
7	2.50	2.62
8	3.26	3.52
9	4.02	4.00
10	3.90	4.12

185

El análisis químico se llevó a cabo según el procedimiento KJ. Como solución reaccionante se empleó una disolución de ácido bórico saturada con 293 K y añadiendo un 2% de KJ. Gracias a su propiedad reguladora, la disolución de ácido bórico mantiene estable el valor pH entre 3,5 y 4,5 impidiendo por tanto una falsifi-

190

195 cación del resultado debido a la formación de  $KJ O_3$ , tratándose de una solución alcalina, o a la formación de  $H_2O_2$ , tratándose de una solución muy ácida. Para absorber el ozono en la reacción se utilizó una torre de absorción a través de la que se hizo pasar a contracorriente la mezcla de ozono y oxígeno a examinar. La titulación se hizo con una solución de  $Na_2S_2O_3$  0,1 N.

200 El hecho de que porcentajes de ozono que se obtuvieron con las mediciones de comparación del procedimiento según la invención, difieren tanto hacia arriba como hacia abajo de los valores encontrados en el análisis químico, demuestra que la influencia de la inevitable pérdida calorífica del catalizador se halla en el margen de error que resulta relativamente amplio en todos los procedimientos de medición de ozono.

205 Así pues se indica, por ejemplo, incluso en los procedimientos de determinación de ozono a base de absorción de rayos ultravioleta, relativamente costosos, siempre una precisión de medición de  $\pm 5\%$  solamente.

210 Otro punto que parece crítico, del objeto de la invención es la determinación del punto de la temperatura máxima dentro de la capa de catalizador y la cuestión de la situación de este punto con concentraciones de ozono cambiantes. Los ensayos han mostrado sin embargo, que este punto puede determinarse muy rápidamente mediante desplazamiento del elemento termoelectrico dentro de la capa de catalizador y que el punto prácticamente no se desplaza con concentraciones cambiantes.

220 Perfiles de temperaturas de la capa de catalizador que fueron tomados por la introducción de 11 elementos termoelectricos repartidos uniformemente en una altura de capa de 100 mm con un diámetro interior del tubo de vidrio de 12 cm y concentraciones de ozono cambiantes, dieron una temperatura máxima inequívoca nítidamente delimitada, en una altura de 40 mm.

Al emplear en lugar de elementos termoelectricos, un ter-

225 mómetro de resistencia que no mide la temperatura en forma de punto sino la temperatura media de una extensa zona de la capa del catalizador, se tenía, de una parte, la seguridad de que la temperatura máxima se incluía en la medición pero por otra parte los valores de  $\Delta t$  estaban en un 3% por debajo de los de la medición  
230 por elementos termoeléctricos.

En la primera conexión, el tiempo de reacción según el objeto de la invención, es relativamente largo puesto que primero hay que alcanzar una compensación de temperatura de todo el sistema. En general el tiempo de reacción depende de la ejecución geométrica, de la calidad de aislamiento, de la cantidad de catalizador  
235 del volumen de gas y, sobre todo, de la magnitud y velocidad de la variación de concentración de ozono. Por ejemplo con un 3% en peso de ozono se consiguió con un dispositivo según la invención, 15 minutos después de la conexión, la compensación de temperatura. En  
240 subsiguientes variaciones de concentración en, por ejemplo, un 0,5% en peso de ozono, se necesitaban aprox. 3 minutos para la nueva compensación.

El tiempo de reacción en el método según la invención, puede acortarse considerablemente por una aportación de calor definida desde fuera, por ejemplo, resistencias de calefacción eléctricas.  
245

- - - - -

250 NOTA - Descrito suficientemente lo que antecede sólo resta señalar que lo que se considera propio y nuevo del solicitante es lo contenido en las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

1 - Procedimiento para la determinación del contenido de ozono en mezclas de gases que lo contienen, en el cual dicho ozono se convierte, con producción de calor mediante un catalizador com-

255 puesto esencialmente de una mezcla de óxido de cobre y dióxido de manganeso, en oxígeno, sirviendo el aumento de temperatura que se produce, de medida de la concentración del ozono, caracterizado porque el ozono de una corriente parcial de la mezcla se convierte totalmente en oxígeno, estando el catalizador térmicamente aislado.

260 2 - Procedimiento, según reivindicación 1ª caracterizado por el hecho de que dicho catalizador está constituido por un material tipo "hopcalite" o similar.

265 3 - Procedimiento, según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la medición de la temperatura se efectúa por medio de elementos termoeléctricos.

4 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 3 caracterizado porque el contenido de ozono se determina en mezclas de 30 á 100 g de  $O_3/Nm^3O_2$ .

270 5 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 4 caracterizado porque se procede a la determinación del contenido de ozono en mezclas de aire y oxígeno.

275 6 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 5 caracterizado porque se dispone de un tubo con una tubuladura de entrada y otra de salida para la mezcla de gases, así como el catalizador antes mencionado, térmicamente aislado, que se dispone entre los citados orificios, así como también de sendos elementos termoeléctricos en la tubuladura de entrada y en el catalizador.

280 7 - Procedimiento según reivindicación 6 y precedentes caracterizado porque el elemento termoeléctrico que se encuentra en el catalizador citado va dispuesto a fin de que marque el punto de aumento de temperatura más acusado.

8 - Procedimiento, según reivindicaciones 7 y anteriores caracterizado por el hecho de que dicho tubo es esencialmente de vidrio.

285 9 - Procedimiento, según reivindicaciones 8 y anteriores caracterizado porque el aislamiento término del catalizador es rea-

lizado en un recipiente de vidrio previamente evacuado y azogado, el cual rodea al tubo antes citado, en la zona del catalizador ya mencionado.

290

10 - PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE OZONO EN MEZCLAS DE GASES QUE LO CONTIENEN.

- - - -

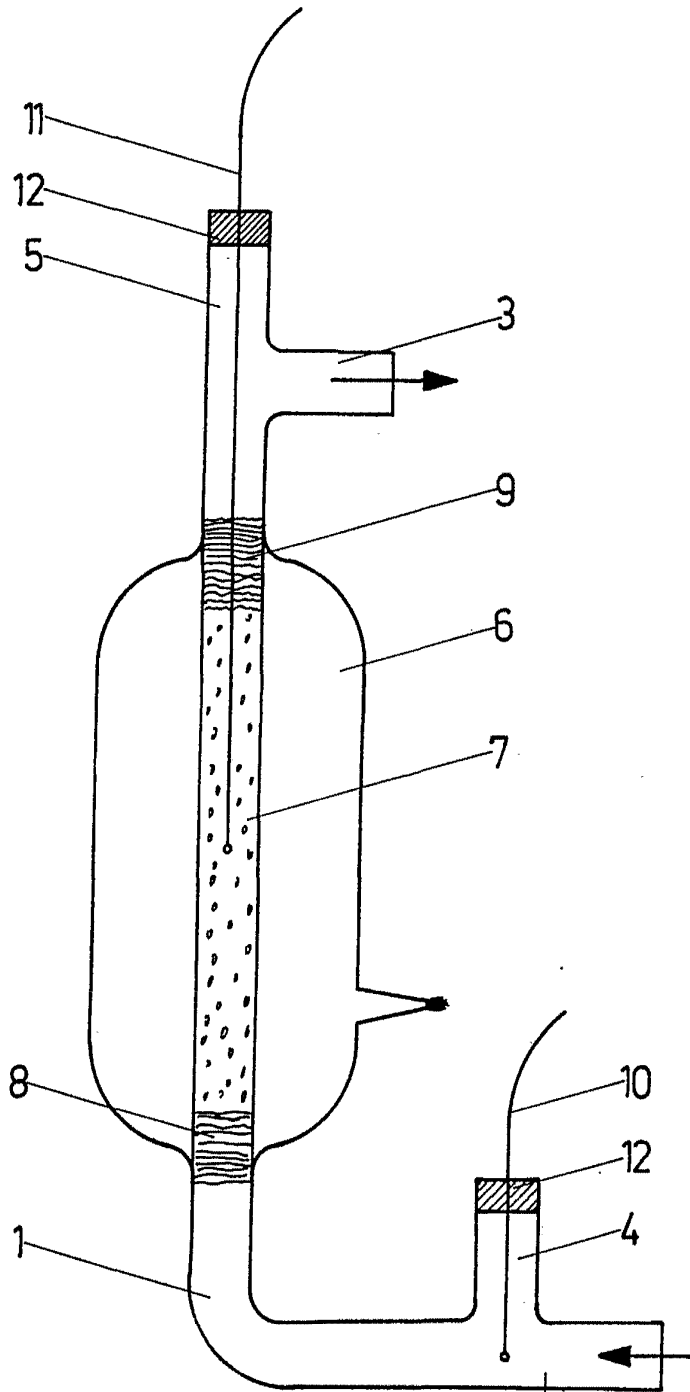
Todo según se describe en la presente memoria que consta de once hojas foliadas y escritas por una cara con doscientas noventa y cinco hojas y dibujo anexo,

295

MADRID 25 agosto 1975

P.a.





ESCALA VARIABLE

MADRID 25 AGOSTO 1945