

6 NOV. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial
El Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria a. J. L. M.



ESPAÑA

(11) NUMERO	468.896	(10) A1
(21) ES		
(22) FECHA DE PRESENTACION	18-4-1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	GOLF	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"UN DISPOSITIVO PERCEPTOR DE OXIGENO PERFECCIONADO"		
(71) SOLICITANTE (S)		
UOP INC. (Case 1791)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.		
(72) INVENTOR (ES)		
Ming Shung Shum, Roy Edward Svacha, Kenneth Robert Janowski y Anthony Vincent Fraioli		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.764)		

jga

El invento se refiere a perceptores de oxígeno y particularmente a perceptores para uso en sistemas industriales de control de aire/combustible.

5 Los perceptores incluidos como partes de sistemas industriales de control de aire/combustible han de satisfacer requisitos peculiares del control industrial de aire/combustible. El control de la relación de aire/combustible en un sistema industrial se hace en un régimen de aire en exceso. Esto asegura que ocurra una combustión completa del
10 combustible y que no se produzcan emisiones de chimenea de humos visibles. Una segunda razón beneficiosa para controlar en esta región ha sido una mejora demostrada en el rendimiento de la combustión y un menor consumo resultante de combustible.

15 Para que un perceptor satisfaga estos requisitos y sea todavía comercialmente factible, el comportamiento funcional del perceptor ha de satisfacer una serie de criterios que normalmente no son importantes para otras aplicaciones de perceptores. Por ejemplo, es importante la reproductibilidad de perceptor a perceptor, ya que de otro modo se requeriría un recalibrado del sistema de control en el momento de cada sustitución de un perceptor. La estabilidad de la señal del perceptor en utilización a largo plazo es también una característica importante, de modo que no es necesario un recalibrado frecuente del sistema. Otra característica que es importante en una aplicación industrial es la sencillez de instalación del perceptor. Finalmente, es importante un coste bajo del perceptor, particularmente cuando
25 pueda ser necesaria la sustitución de perceptores.

30 La aplicación de perceptores de medición de oxí-

geno como simples monitores de contenido de oxígeno o como perceptores de sistemas de control ha recibido un considerable interés en la bibliografía de patentes. La aplicación comercial más reciente de dispositivos perceptores de oxígeno ha sido como componentes integrales en sistemas destinados a medir oxígeno disuelto en baños de metal fundido. Esta área es todavía de considerable importancia comercial, tal como viene indicado por las patentes norteamericanas 3.359.188; 3.378.478; 3.403.090; y 3.791.954. Los dispositivos cubiertos en estas patentes son todos similares, por cuanto que son perceptores electrolíticos sólidos que están sumergidos en un metal líquido y que generan una señal eléctrica que es función del contenido de oxígeno del metal. Los tres primeros dispositivos incorporan tubos de extremo cerrado del material electrolítico, mientras que el cuarto perceptor utiliza un disco de electrolito sólido encerrado herméticamente en un tubo de retención.

La mayor parte de los dispositivos perceptores utilizados para medir el contenido de oxígeno en metales fundidos son perceptores destructibles, ya que reaccionan con el metal fundido que se está midiendo y se consumen en el curso de la medición. En la patente norteamericana 3.297.551 se presenta un perceptor de metal líquido que se utiliza en el intercambiador de calor de metal líquido de un reactor nuclear sobre una base de continuación a largo plazo.

Otros perceptores han sido proyectados para medir el contenido de oxígeno específicamente en mezclas gaseosas y no en metales líquidos. Por ejemplo, la patente norteamericana nº 3.974.054 cubre un electrolito de forma de disco

unido a un tubo de óxido de aluminio que se utiliza para determinar concentraciones de oxígeno en mezclas gaseosas. Se presenta otro receptor de gas en la patente norteamericana 3.989.614 que especifica un receptor compuesto de un electrolito sólido tubular.

Recientemente, ha habido una cantidad considerable de interés en la medición de los componentes que integran los gases de escape de automóviles. Se han patentado varios dispositivos para la medición de la relación estequiométrica de aire/combustible que entra en motores de combustión interna. Se propone utilizar éstos con sistemas de control para mantener las condiciones de funcionamiento del motor al valor estequiométrico. Los dispositivos propuestos incluyen tanto los que trabajan como elementos receptores de resistencia eléctrica, como también los receptores electrolíticos.

Receptores típicos de resistencia están cubiertos en las patentes norteamericanas 3.911.386; 3.936.794 y 3.959.765. Estos dispositivos perciben un cambio en la resistencia eléctrica de elementos cerámicos que muestran un cambio de resistencia eléctrica que puede correlacionarse con la presión del oxígeno del ambiente.

Son de mayor interés los receptores de oxígeno de automóviles que operan sobre principios electrolíticos. Se han pedido en esta área una serie de patentes sobre receptores que tienen el electrolito en forma de tubos o discos.

Entre las patentes dirigidas a receptores de forma de tubo se incluyen la patente británica 1.385.464 y las patentes norteamericanas 3.841.987; 3.935.089; 3.960.693 y

3.978.006. Estas patentes especifican perceptores de oxígeno para automóviles en los que el electrolito sólido tiene la forma de un tubo de extremo abierto, estando el extremo abierto en comunicación con el medio ambiente de aire.

5 Las desventajas inherentes a tales perceptores electrolíticos tubulares han conducido al desarrollo de perceptores de oxígeno simplificados para automóviles que incorporan discos electrolíticos en lugar de tubos. Las desventajas de los perceptores tubulares incluyen la complejidad y el coste resultante para producir el tubo de electrolito, 10 y el gasto y la dificultad que implican la aplicación de grandes cantidades de costosos materiales de electrodo sobre la superficie del tubo.

15 El desarrollo de perceptores que incorporan discos electrolíticos muy sencillos ha orillado estas áreas de problemas. Ejemplos de tales perceptores de oxígeno para automóviles incluyen las patentes norteamericanas 3.819.500; 3.909.385; 3.768.259 y 3.940.327.

20 Hay una serie de desventajas en la aplicación de los perceptores industriales o de automóviles actualmente disponibles a sistemas de control por realimentación proyectados para uso en el control industrial de la combustión. Los perceptores proyectados específicamente para uso industrial son en general de un tamaño grande, son costosos de 25 sustituir, funcionan a altas temperaturas que limitan la vida útil, o están destinados a utilizarse solamente una vez. Además, los perceptores industriales construidos con electrolitos tubulares adolecen de la misma desventaja que los perceptores tubulares para automóviles, estos es, alto 30 coste del electrolito y la necesidad de electrodo relativa-

mente grandes hechos de materiales costosos. Los perceptores industriales disponibles comercialmente funcionan en general a aproximadamente 816°C. El funcionamiento continuo a esta temperatura produce deterioro del electrodo que afecta seriamente al comportamiento funcional, así como fatiga térmica en el electrolito cuando se somete éste a ciclos de calentamiento.

Asimismo, la aplicación de perceptores proyectados para uso en automóviles al control industrial de aire/combustible no ha sido en general satisfactoria. No se ha demostrado con este tipo de perceptor que una reproductibilidad de perceptor a perceptor de exactitud suficiente sea útil para controlar un contenido de oxígeno específico más allá del valor estequiométrico. En general, estos perceptores para automóviles han sido proyectados como indicadores solamente de la relación estequiométrica de aire/combustible y no como perceptores que midan cuantitativamente el contenido de oxígeno real. Han sido diseñados también para sobrevivir en el severo medio ambiente de los automóviles. Este diseño no es necesario para aplicaciones industriales de aire/combustible y da como resultado un incremento innecesario considerable del coste y de la complejidad del diseño.

Un problema con los perceptores de automóviles es la introducción de señales eléctricas indeseables debido a uniones entre materiales disímilares. Aunque esto no es un problema en perceptores utilizados para la definición de la relación estequiométrica de aire/combustible, tales señales pueden tener efectos extraordinariamente perjudiciales en perceptores que se estén utilizando para medir cuantitativamente el contenido de oxígeno, tal como es neces-

rio en el control de aire/combustible fuera del valor este-
quiométrico en aplicaciones industriales.

El objeto del presente invento es proporcionar
un dispositivo perceptor industrial de aire/combustible que
5 elimina los problemas antes mencionados.

El diseño propuesto incorpora características co-
munes a la mayor parte de los perceptores en las patentes
citadas anteriormente, ya que es una celda electrolítica
sólida conductora de iones oxígeno con electrodos de metal
10 noble. El electrolito está en forma de un disco y comparte
las ventajas de los perceptores de disco industriales y para
automóviles citados cuando se compara con las variedades
tubulares de estos perceptores. Sin embargo, es de diseño
mucho más simple que otros perceptores y, lo que es muy
15 importante, se han incorporado las nuevas características
de este diseño, de modo que puede utilizarse en sistemas
industriales de control de aire/combustible sin las desven-
tajas de otros diseños.

El disco de electrolito es preferiblemente de
20 $ZrO_2-8\%$ en moles de Y_2O_3 . Este disco está encerrado herméticamente
en el extremo rebajado de un tubo fabricado de
forsterita, utilizando vidrio, tal como Corning 1415, como
agente de obturación. El tubo de forsterita se mecaniza an-
tes de someterlo a la acción del fuego para producir un re-
salto de retención, un rebajo dentro del cual se encierra
25 herméticamente el disco de electrolito, y dos gargantas en
el extremo opuesto del tubo. El rebajo se mecaniza hasta
una profundidad mayor que la necesaria para aceptar el dis-
co de electrolito.

Después de encerrar herméticamente el disco en el

tubo, se deposita una pasta de platino derretida comercialmente disponible, tal como Plessey 4276, sobre las dos superficies expuestas del disco. Además, se pinta una franja de pasta de platino a lo largo del diámetro interior del tubo de forsterita, sobre el extremo y dentro de la garganta rebajada del fondo en el diámetro exterior del tubo.

Se pinta una segunda franja a partir de la superficie superior del disco a lo largo del diámetro exterior del disco hasta la garganta superior. Mientras se encuentran todavía pegajosos los electrodos de pasta de platino, se presionan discos de fibra cerámica afieltrada hincándolos en la pasta sobre ambos electrodos.

El material de fibra cerámica afieltrada puede obtenerse de Cotronics Corp., de la ciudad de Nueva York, como papel cerámico número 300 y sirve para varias funciones. Durante el funcionamiento del dispositivo perceptor, actúa como un filtro de combinación para retirar materia en partículas y venenos gaseosos del gas de chimenea que se está midiendo y como una barrera para proteger el electrodo contra cualquier erosión gaseosa que pudiera ocurrir. Otra función importante del disco de fibra cerámica es su misión como mecha durante la aplicación de ácido cloroplatínico (denominado en lo que sigue CPA) a estudiar más adelante. La estructura de fibra abierta del disco de fibra cerámica permite una deposición uniforme del CPA sobre el substrato de pasta. Un espesor del disco de fibra de aproximadamente 1,02 mm ha demostrado ser enteramente satisfactorio.

El grado de apertura del material afieltrado es importante en el funcionamiento del dispositivo para aplicaciones industriales debido al régimen de circulación de gas

relativamente lento inherente a menudo a tales aplicaciones. Experimentos realizados sustituyendo el disco cerámico afieltrado por un material más denso tal como gamma-alúmina no resultaron satisfactorios debido a la incapacidad del gas para penetrar a través de la capa y alcanzar al material del electrodo en donde ocurre la ionización del oxígeno.

La técnica de aplicación del presente invento implica presionar el disco de fibra afieltrada hincándolo en la pasta pegajosa de Pt y luego calentar en un horno a una temperatura de al menos aproximadamente 954°C en aire durante alrededor de 30 minutos para curar la pasta de platino y unir firmemente los dos discos de fibra cerámica con la pasta de platino.

Se aplica después ácido cloroplatínico a través de los discos de fibra cerámica directamente sobre la superficie del substrato de pasta de platino. Se aplica CPA suficiente para asegurar un cubrimiento adecuado del substrato de pasta de platino. Esto requiere alrededor de 0,5 mg de platino o alrededor de 0,01 ml de CPA por perceptor cuando el disco de electrolito tiene un diámetro de aproximadamente 9,86 mm y un espesor de aproximadamente 1,52 mm. La cantidad requerida es baja debido a la pequeña área del electrolito y a la eficaz acción de mecha del disco afieltrado. La ionización del oxígeno en el medio ambiente del gas de chimenea tiene lugar en la superficie del electrolito, en presencia del platino depositado como substrato de pasta y del Pt de alta superficie procedente del CPA. Si no está presente una superficie de platino suficiente sobre las caras del disco de electrolito, como ocurriría si solo estuviera presente pasta de platino, no sería completa la

ionización del oxígeno residual y resultaría un comportamiento funcional del perceptor no reproducible. Es importante que ambas superficies del disco de electrolito tengan un área superficial de platino suficiente presente para completar las reacciones de ionización-desionización que ocurren en estas superficies. Por consiguiente, ha de añadirse CPA suficiente a los lados del gas y de referencia del electrolito.

La finalidad de llevar las franjas conductoras frontal y dorsal a gargantas separadas fabricadas en el tubo de forsterita es asegurar la eliminación de uniones de materiales disimilares. Se ha demostrado que tales uniones introducen señales irreproducibles y no deseadas sobre la verdadera salida teóricamente predecible de la celda. Aun cuando no es importante en perceptores estequiométricos, esta característica es de importancia crítica para el control industrial no estequiométrico. Poniendo todas estas uniones fuera de la celda, se pueden eliminar estas tensiones no deseadas y se puede asegurar reproductibilidad y estabilidad del perceptor si se incluyen las demás características del perceptor estudiadas anteriormente.

La finalidad del rebajo profundo adicional en el extremo de electrolito del tubo de forsterita es ayudar a eliminar los efectos de erosión de una corriente de gas circulante. Además, este rebajo favorece la turbulencia de la corriente en el lugar del electrolito del perceptor y permite una interacción continua del gas de chimenea con el electrolito, asegurando que las mediciones gaseosas sean representaciones válidas de la corriente del gas.

Las operaciones de montaje finales incluyen pintar

un material de junta tal como pasta de grafito sobre el tubo de forsterita en el resalto o pestaña de posicionamiento y comprimir este material de junta entre el cuerpo de metal y la tuerca de presión. Alternativamente, el tubo de forsterita puede producirse sin el anillo de posicionamiento y puede utilizarse un prensaestopas de compresión para la obturación hermética. Esto simplificaría el diseño aún más, reduciendo así los costes.

Las ventajas del perceptor mejorado del invento son las siguientes:

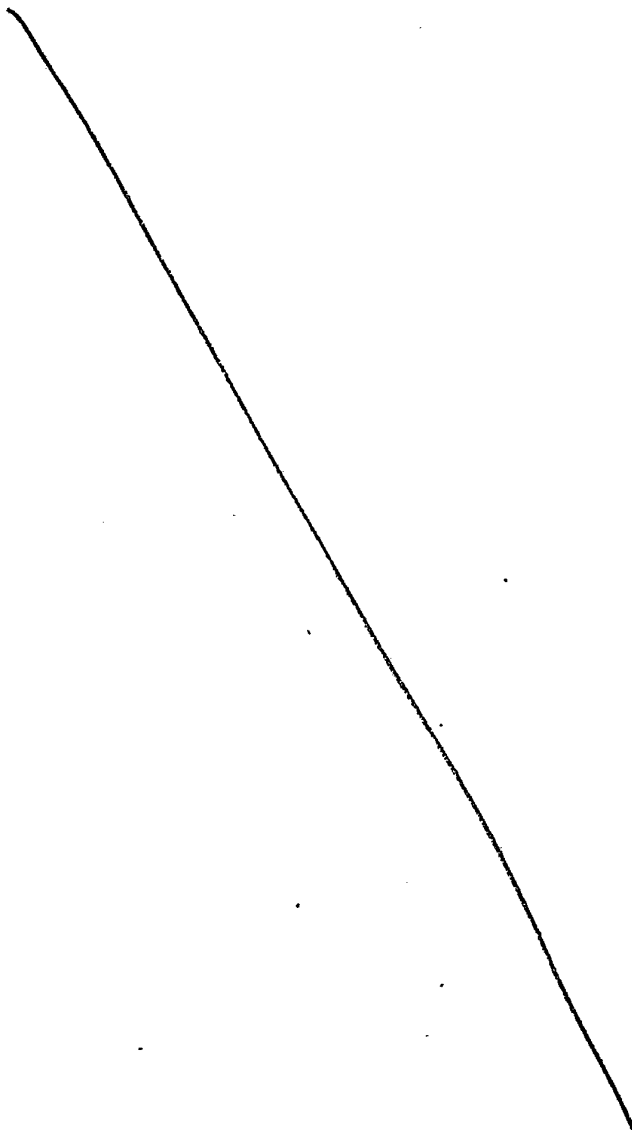
(1) es sencillo; (2) utiliza muy pocas partes; (3) la cantidad de platino utilizada es muy pequeña; (4) es exacto y reproducible de modo que puede utilizarse en aplicaciones industriales para indicar contenidos verdaderos de oxígeno; (5) se han eliminado todas las uniones de materiales disímiles; y (6) el perceptor ha demostrado funcionamiento de larga duración a 704°C, temperatura significativamente inferior a la temperatura de funcionamiento de 816°C de otros perceptores industriales. Esta temperatura de funcionamiento relativamente baja en un medio ambiente industrial es una notable mejora sobre los perceptores comerciales actualmente disponibles. Además, se ha demostrado que la instalación de este perceptor directamente en sistemas de gases de chimenea puede hacerse de una manera muy sencilla en comparación con otros perceptores disponibles.

Haciendo referencia a los dibujos, la figura 1 es una vista en sección lateral del perceptor mejorado tomada por su eje geométrico; y la figura 2 es una vista en sección desde un extremo tomada por la línea 2-2 de la figura 1. El perceptor mejorado del invento, indicado en general

en 10, comprende un miembro de cuerpo metálico generalmente tubular 12 que está hecho preferiblemente de un material resistente a la corrosión tal como acero inoxidable. El cuerpo 12 incluye medios tales como roscas integrales 14 para fijar el perceptor a la pared de un conducto que contiene gases de combustión, tal como una chimenea de humos. El interior del miembro del cuerpo 12 incluye una parte de pared interior 16 y una parte de resalto rebajada 18. Un tubo cerámico aislante eléctrico 22 hecho de un material tal como forsterita incluye una pestaña integral o parte de aro anular 24 que comprende unos medios de detección que cooperan con los medios de retención 18 del resalto rebajado en el cuerpo 12 para restringir el movimiento ascendente del tubo 22 con relación al cuerpo. Una tuerca de presión 26, que está acoplada a rosca con el cuerpo 12, impide un movimiento descendente del tubo 22 y coopera con los miembros de junta de grafito 28, 30 para montar el tubo 22 en relación fija hermética a los gases con respecto al cuerpo 12. El extremo superior o perceptor del tubo cerámico 22 está rebajado en 36 para acomodar el disco de electrolito sólido 40 conductor de iones oxígeno que se monta en el rebajo por medio de un cierre hermético de vidrio 44. El electrodo frontal o perceptor 46 y un electrodo posterior de referencia 48 se aplican al electrolito 40 en forma de una pasta de platino. Antes de someterlos a la acción del fuego, y mientras los electrodos de pasta 46, 48 están todavía húmedos, se presionan hincándolos en ellos un miembro de disco frontal cerámico afieltrado 52 y un miembro de disco posterior cerámico afieltrado 54. Un miembro conductor exterior 60, que está formado preferiblemente del mismo material de

pasta de platino que los electrodos, está pintado sobre la superficie del tubo 22 de modo que se extienda desde el electrodo perceptor 46, con el que hace contacto, en torno al extremo superior del tubo y bajando por la longitud de su lado exterior en una garganta somera 62 hasta que se termine en una garganta anular superior 64 que puede ser tocada por instrumentos apropiados (no mostrados). La finalidad de la garganta 62 es proteger el delgadísimo miembro conductor 60 contra daño o rotura cuando el tubo 22 es manipulado o insertado en el alojamiento 12. Un miembro conductor interior 70 de pasta de platino está pintado en contacto eléctrico con la superficie 48 del electrodo de referencia y baja por la superficie interior del tubo 22, en torno a su extremo inferior, y entra en una garganta anular inferior 72 que puede conectarse a un circuito eléctrico (no mostrado). Los miembros conductores pintados 60, 70 se pintan, naturalmente, en contacto con los electrodos 46, 48 antes de que se fijen los discos de filtro cerámicos 52, 54 presionándolos para establecer contacto con los electrodos de pasta húmeda. El tubo completo 22 se calienta después en aire a una temperatura de al menos aproximadamente 954°C durante alrededor de 30 minutos. Los electrodos 46, 48 se impregnan seguidamente con platino metálico utilizando un ácido cloroplatínico en solución que se aplica a los discos de filtro 52, 54 y luego se somete a la acción del fuego en condiciones apropiadas para efectuar la reducción del platino metálico. La reducción se realiza calentando el conjunto del tubo en hidrógeno durante aproximadamente 30 minutos a una temperatura de alrededor de 454°C, manteniendo el conjunto a aproximadamente 454°C en hidrógeno durante

alrededor de 60 minutos y enfriando el conjunto en una atmósfera de nitrógeno. Las partículas 76 de platino reducido se dispersan uniformemente sobre las superficies 46, 48 de los electrodos.



03058

REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1ª.- Un dispositivo perceptor de oxígeno perfeccionado para medir la concentración de oxígeno en gases de combustión industriales, que comprende un alojamiento y medios en el alojamiento para fijar el perceptor a la pared de un conducto que contiene gases de combustión de modo que el extremo interior o perceptor del alojamiento esté expuesto a los gases del conducto y el extremo exterior o de referencia esté expuesto a la atmósfera un tubo no conductor eléctricamente montado dentro del alojamiento y que tiene un extremo perceptor que se extiende más allá del extremo perceptor del alojamiento y un extremo de referencia que se extiende más allá del extremo de referencia del alojamiento, unos medios de retención en dicho tubo entre sus extremos que cooperan con medios de retención en dicho alojamiento para posicionar fijamente y cerrar herméticamente dicho tubo en relación hermética a los gases con dicho alojamiento, un disco de electrolito sólido conductor de iones de oxígeno encerrado herméticamente en un rebajo del extremo perceptor de dicho tubo, unos recubrimientos de electrodo de percepción y de referencia de la familia del platino en las superficies de percepción y de referencia de dicho dis-

ro de electrolito, extendiéndose continuamente unas franjas conductoras de dichos recubrimientos de electrodo de la familia del platino a lo largo de sustancialmente toda la longitud de dicho tubo para conectar eléctricamente dichos recubrimientos de electrodo de percepción y de referencia sobre dicho disco de electrolito a partes de contacto espaciadas adyacentes al extremo de referencia de dicho tubo, un miembro de filtro de fibra cerámica afieltrada situado en contacto de adherencia con los recubrimientos de electrodo a cada lado de dicho disco de electrolito, y un recubrimiento uniformemente disperso de un metal de la familia del platino en contacto con dichos recubrimientos de electrodo.

2^a.- Un dispositivo perceptor de oxígeno según la reivindicación 1^a, en el que dicho rebajo es más profundo que el espesor combinado del disco de electrolito y uno de los miembros de filtro.

3^a.- Un dispositivo perceptor de oxígeno según las reivindicaciones 1^a o 2^a, en el que dichos miembros de filtro tienen cada uno un espesor de aproximadamente 1,02 mm.

4^a.- Un dispositivo perceptor de oxígeno según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, en el que dicho electrolito sólido es circonia estabilizada con itria.

5^a.- Un dispositivo perceptor de oxígeno según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, en el que dichos medios de retención situados en dicho tubo son una pestaña que se extiende radialmente hacia afuera y que está refrenada en dicho alojamiento contra movimiento hacia adelante por un rebajo escalonado de dicho alojamiento y refrenada contra movimiento hacia atrás con relación a dicho alojamiento por un miembro de retención situado en dicho alojamiento, estando dicha pes-

1 taña herméticamente cerrada con relación a dicho rebajo y
a dicho miembro de retención por unos medios de junta.

5 6ª.- Un dispositivo perceptor de oxígeno se-
gún cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que
una de dichas franjas conductoras está alojada en una gargan-
ta longitudinal formada en la superficie exterior de dicho
tubo.

10 7ª.- Un dispositivo perceptor de oxígeno se-
gún la reivindicación 6ª, en el que dicha franja conductora
está adherida a dicho recubrimiento del electrodo de percep-
ción y se extiende desde el mismo a lo largo de la pared de
dicho rebajo, sobre el extremo de percepción del tubo y a
lo largo de la superficie exterior del mismo hasta un punto
de terminación entre el extremo de referencia del alojamien-
to y el extremo de referencia del tubo; estando la otra fran-
ja conductora adherida a dicho recubrimiento de electrodo
de referencia y extendiéndose a lo largo de la superficie
interior del tubo, sobre el extremo de referencia del tubo,
hasta un punto de terminación que está más próximo al extre-
mo de referencia del tubo que el punto de terminación de di-
cha primera franja conductora.

25 8ª.- Un dispositivo perceptor de oxígeno se-
gún la reivindicación 7ª, en el que dichas franjas conduc-
toras terminan en un par de gargantas formadas en la peri-
feria de dicho tubo junto al extremo de referencia del mis-
mo.

9ª.- Un dispositivo perceptor de oxígeno per-
feccionado.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en los dibujos que se acompañan y pa-

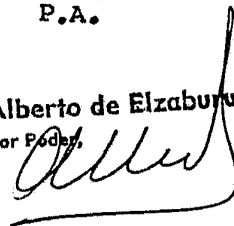
1 ra los fines que se han especificado.

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

MADRID, 04. SET. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes.



24088

CGD.

Fig. 1

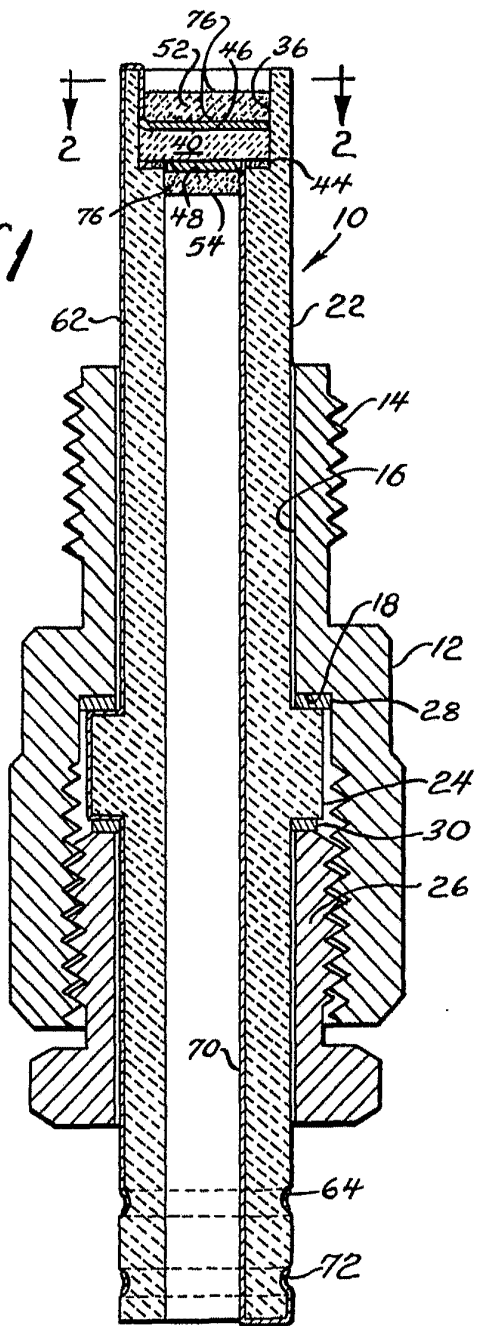
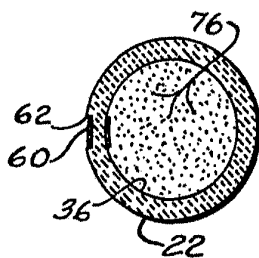


Fig. 2



Alberto de M. Acuña
Por Poder

Acuña