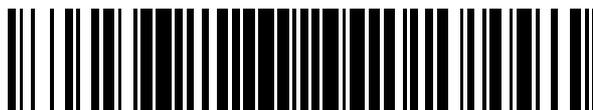


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 899**

51 Int. Cl.:

G01J 3/44 (2006.01)

G01N 21/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09790873 .5**

96 Fecha de presentación: **28.07.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2307863**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

54 Título: **USO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA CONTROLAR LAS CONCENTRACIONES DE CARBONATO/BICARBONATO.**

30 Prioridad:
29.07.2008 US 84524 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.04.2012

73 Titular/es:
**Powerspan Corp.
1 New Hampshire Avenue, Suite 125
Portsmouth, NH 03801, US**

72 Inventor/es:
**BOSCO, Roberto y
GRANDJEAN, Brian**

74 Agente/Representante:
Ponti Sales, Adelaida

ES 2 377 899 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

Uso de espectroscopía raman para controlar las concentraciones de carbonato/bicarbonato.

1. Campo de la invención

[0001] La invención se refiere a la detección de composiciones químicas y al control de procedimientos químicos usando espectroscopía Raman.

2. Descripción de la técnica relacionada

[0002] Hay una serie de procedimientos químicos útiles que requieren mediciones de carbonato, bicarbonato y carbonato total. Uno de dichos procedimientos es un procedimiento de lavado de dióxido de carbono en el que el carbonato y el bicarbonato son los componentes principales. Otro ejemplo es la producción de dióxido de carbono a partir de una disolución de carbonato/bicarbonato alcalino.

[0003] El procedimiento convencional de determinación de las mediciones de carbonato, bicarbonato y carbonato total usa la valoración ácido/base. Este es un sistema por lotes, que introduce necesariamente un periodo de retraso finito en las mediciones de las concentraciones. El procedimiento de valoración ácido/base está también lleno de interferencias de diferentes compuestos químicos.

[0004] El documento US-A-5563282 (Fig. 1) se refiere a procedimientos comerciales para la fabricación de óxidos de alquileo y describe que en dichos procedimientos de fabricación de óxido, se forma dióxido de carbono como un subproducto no deseado que debe eliminarse mediante lavado (absorción) de la corriente que lleva dióxido de carbono, con una disolución acuosa de carbonatos y (/o) bicarbonatos de metal alcalino. La figura 1 muestra una corriente gaseosa 1 que lleva CO₂ que es alimentada a una columna de absorción de CO₂ 2, donde se pone en contacto en contracorriente con disolución de Benfield, es decir, una disolución acuosa de carbonato/bicarbonato potásico promovida con óxido de vanadio y ácido bórico. Igualmente, la figura 1 también muestra cómo una corriente inferior 4 pasa por un intercambiador de calor 5 desde el cual es enviada por la corriente 6 a una columna regeneradora de CO₂ 7, en la que el CO₂ se separa y se libera a la atmósfera, de modo que la corriente inferior 8 de la columna 7 comprende una disolución acuosa de carbonato/bicarbonato potásico, promovida con óxido de vanadio y ácido bórico. (Fig. 1) Por lo tanto, se describen procedimientos químicos industriales en los que se usan disoluciones de bicarbonato/carbonato para un procedimiento de absorción (lavado) de CO₂ y un procedimiento de regeneración, respectivamente.

[0005] Lo que se necesita, por lo tanto, es un aparato y método en curso de producción, continuo, para detectar y controlar las concentraciones de carbonato y bicarbonato en un procedimiento químico, que no esté sometido a interferencias de otros compuestos químicos.

RESUMEN

[0006] La invención se refiere a un aparato y a métodos que satisfacen la necesidad de un modo en curso de producción y continuo, de detección y control de concentraciones de carbonato y bicarbonato en un procedimiento químico, que no esté sometido a interferencias de otros compuestos químicos.

[0007] El aparato y los métodos de acuerdo con la presente invención se definen en las siguientes reivindicaciones y se entenderán en relación con la siguiente descripción y dibujos.

DIBUJOS

[0008]

La Fig. 1 es un diagrama de flujo de procedimiento, de un procedimiento de determinación de la concentración de bicarbonato/carbonato usando espectroscopía Raman de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 2 es una gráfica del espectro Raman de carbonato y bicarbonato.

La Fig. 3 es un diagrama de flujo de procedimiento de la medición de la concentración de carbonato/bicarbonato alcalino en curso de producción en un procedimiento de lavado y control del absorbedor de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 4 es un diagrama de flujo de procedimiento de la medición de la concentración de carbonato/bicarbonato en curso de producción de un procedimiento de regeneración y control del absorbedor de acuerdo con la presente invención.

DESCRIPCIÓN

- [0009]** Volviendo a la figura 1, un aspecto de la invención es un procedimiento para controlar las concentraciones de carbonato/bicarbonato en un procedimiento químico, que tiene las etapas de: (a) hacer fluir una disolución de carbonato/bicarbonato a través de una celda de medición 202, (b) exponer la disolución a la luz láser de una longitud de onda y potencia adecuadas 204; (c) medir la intensidad de la luz dispersada usando espectroscopía Raman 206; (d) calcular la concentración de carbonato y bicarbonato a partir de la intensidad de la luz dispersada 208; y (e) enviar los resultados de las mediciones a un controlador lógico programable ("PLC") 210 que se usa para controlar la relación y concentración de carbonato y bicarbonato en la disolución mediante el ajuste de los parámetros del procedimiento.
- 10 **[0010]** La espectroscopía Raman depende de la dispersión inelástica de la luz monocromática. La luz incidente normalmente proviene de un láser en el intervalo visible o ultravioleta. Cuando el carbonato y/o bicarbonato son irradiados con la luz láser, desplazan la frecuencia de la luz. Este desplazamiento se puede medir tanto para el carbonato como para el bicarbonato y se produce a diferentes frecuencias. Volviendo a la figura 2, el bicarbonato tiene un pico 102 a aproximadamente 1015 cm^{-1} y el carbonato tiene un pico 104 a aproximadamente 1065 cm^{-1} .
- 15 **[0011]** Midiendo la intensidad de la luz dispersada por la altura del pico o el área del pico, se pueden determinar las concentraciones de cada componente. Estas dos concentraciones después se pueden usar para calcular el carbonato total.
- [0012]** La invención implica el uso de espectroscopía Raman para identificar y cuantificar el carbonato y el bicarbonato en tiempo real en un procedimiento que se basa en la relación de carbonato y bicarbonato presente, así como en la concentración de carbonato total. Según el conocimiento de los autores de la invención, actualmente no hay alternativas para realizar esto en curso de producción.
- [0013]** Una realización es un procedimiento de lavado de dióxido de carbono, en el que el carbonato y el bicarbonato son los componentes principales como se muestra en la Fig. 3.
- 25 **[0014]** Una disolución "pobre en carbonato" 106 se introduce en un procedimiento de absorción de CO_2 /absorbedor de CO_2 108. Una disolución pobre en carbonato contiene una relación de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ mayor que 1. Su composición se mide por un primer espectrómetro Raman 118. Cuando se absorbe el CO_2 en la disolución de carbonato, tiene lugar la siguiente reacción general:
- $$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{HCO}_3^- \quad (1)$$
- 30 **[0015]** Cuando esto ocurre, el carbonato total y la relación de carbonato/bicarbonato cambiarán. Saldrá una disolución "rica en carbonato" con una relación de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ menor que 1, del procedimiento de absorción 114. Su composición se mide mediante un segundo espectrómetro Raman 120. La disolución de carbonato/bicarbonato puede ser, pero no se limita a $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ y $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$. El factor importante para controlar la relación de carbonato y bicarbonato en la disolución, es que el carbonato sea soluble en la disolución que se está midiendo.
- 35 **[0016]** Este procedimiento se usaría para controlar la concentración de carbonato total y para controlar la relación de concentración de carbonato a concentración de bicarbonato. Los valores de concentración se enviarían a un PLC 116 como retroalimentación a los bucles de control del procedimiento, al procedimiento/absorbedor 108. Estos factores son importantes porque si no se controla la relación de carbonato a bicarbonato, conduciría a una eficacia de absorción pobre. Si la concentración de carbonato total no se controla, conduciría a la "precipitación con sal" o precipitación de la disolución de carbonato que ensucia la masa y las superficies de transferencia de calor. El procedimiento proporciona la retroalimentación al PLC para ajustar parámetros tales como, pero no limitados a caudales de líquidos, velocidades de adición de reactivos y temperaturas.
- 40 **[0017]** Volviendo a la figura 4, otra realización y procedimiento en el que se puede usar esta invención, es la producción de dióxido de carbono a partir de disoluciones de carbonato/bicarbonato alcalino. Esto también se puede caracterizar como un procedimiento de regeneración/regenerador de carbonato/bicarbonato 126. Para producir CO_2 a partir de disoluciones de carbonato/bicarbonato alcalino tales como, pero no limitadas a $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ y $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$, se invierte la reacción de la ecuación (1) anterior. El bicarbonato se convierte en carbonato, agua y CO_2 .
- 45 **[0018]** En dicho procedimiento, será necesaria la retroalimentación para determinar si la disolución se ha regenerado, 126, en el grado requerido por el procedimiento. Un procedimiento para hacer esto es medir las concentraciones de carbonato y bicarbonato a lo largo de puntos diferentes del procedimiento.
- 50 **[0019]** Se introduce una disolución rica en $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 124 en un procedimiento de regeneración 126. Su

composición se mide mediante un primer espectrómetro Raman 130. Se produce CO_2 gaseoso 134 como resultado del procedimiento de regeneración 126. Una disolución pobre en $\text{HCO}_3/\text{CO}_3^{-2}$ 122 sale del procedimiento de regeneración. Su composición se mide mediante un segundo espectrómetro Raman 128.

[0020] La información del primer y segundo espectrómetros Raman 130, 128, se alimentaría a un PLC 132, que después controlaría una entrada de energía al procedimiento de regeneración 126. Los espectrómetros Raman proporcionarían la entrada de datos en tiempo real en un PLC u otro controlador automático, que después se podría usar para el control de la regeneración 126 o el absorbedor 108.

[0021] Una realización de un sistema de medición podría incluir, pero sin limitarse, lo siguiente:

- Sonda de muestra;
- 10 • Cables de transferencia de datos de la sonda al espectrómetro;
- Espectrómetro;
- Ordenador; y
- Salida al PLC (analógica o digital).

[0022] Aunque en el presente documento se han descrito las realizaciones preferidas de la presente invención, la descripción anterior es simplemente ilustrativa. Al experto en las respectivas materias se le ocurrirán modificaciones adicionales de la invención descrita en el presente documento y todas dichas modificaciones se considera que están dentro del alcance de la invención definida por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de control de las concentraciones de carbonato/bicarbonato en un procedimiento químico, que comprende las etapas de:
 - hacer fluir una disolución de carbonato/bicarbonato a través de una celda de medición;
 - 5 exponer la disolución a la luz láser de longitud de onda y potencia adecuadas;
 - medir la intensidad de la luz dispersada usando espectroscopía Raman;
 - calcular la concentración de carbonato y bicarbonato a partir de la intensidad de la luz dispersada; y
 - enviar los resultados de las mediciones a un controlador lógico programable que se usa para controlar la relación de carbonato a bicarbonato y la concentración de carbonato total en la disolución mediante el ajuste de los parámetros del procedimiento.
 - 10
2. Un método de control de las concentraciones de bicarbonato/carbonato en un procedimiento de absorción de CO₂, que comprende las etapas de:
 - proporcionar una disolución pobre en bicarbonato/carbonato que tiene una relación de bicarbonato/carbonato menor que 1;
 - 15 medir la composición pobre en bicarbonato/carbonato con un primer espectrómetro Raman;
 - absorber el CO₂ con la disolución pobre en bicarbonato/carbonato, produciendo de esta forma una disolución rica en bicarbonato/carbonato, que tiene una relación de bicarbonato/carbonato mayor que 1;
 - medir la disolución rica en bicarbonato/carbonato con un segundo espectrómetro Raman; y
 - enviar la medición de la composición pobre en bicarbonato/carbonato y la rica en bicarbonato/carbonato a un controlador lógico programable para controlar el procedimiento de absorción de CO₂.
 - 20
3. Un método de control de disoluciones de bicarbonato/carbonato en un procedimiento de regeneración de bicarbonato/carbonato, que comprende las etapas de:
 - proporcionar una disolución rica en bicarbonato/carbonato que tiene una relación de bicarbonato/carbonato mayor que 1;
 - 25 medir la disolución rica en bicarbonato/carbonato con un primer espectrómetro Raman;
 - regenerar la disolución rica en bicarbonato/carbonato produciendo de esta forma CO₂ y una disolución pobre en bicarbonato/carbonato, que tiene una relación de bicarbonato/carbonato menor que 1;
 - medir la disolución pobre en bicarbonato/carbonato con un segundo espectrómetro Raman; y
 - enviar la medición de la composición rica en bicarbonato/carbonato y la pobre en bicarbonato/carbonato a un controlador lógico programable para controlar el procedimiento de regeneración.
 - 30
4. Un aparato para controlar las concentraciones de bicarbonato/carbonato en un absorbedor de CO₂, que comprende:
 - un absorbedor de CO₂ (108) que tiene como entradas una corriente rica en CO₂ y una corriente pobre en bicarbonato/carbonato, y que tiene como salidas una corriente pobre en CO₂ y una corriente rica en bicarbonato/carbonato;
 - 35 un primer espectrómetro Raman (118) en comunicación con una corriente de entrada pobre en bicarbonato/carbonato para medir la concentración de bicarbonato/carbonato que entra en el absorbedor de CO₂;
 - un segundo espectrómetro Raman (120) en comunicación con una salida de corriente rica en bicarbonato/carbonato del absorbedor de CO₂ para medir la concentración de bicarbonato/carbonato que sale del absorbedor de CO₂; y
 - 40 un controlador lógico programable (210) en comunicación con el primer espectrómetro Raman y el segundo espectrómetro Raman para recibir las señales de concentración de bicarbonato/carbonato y enviar las señales

de control del procedimiento al absorbedor de CO₂.

5. Un aparato para controlar disoluciones de bicarbonato/carbonato en un procedimiento de regeneración de bicarbonato/carbonato, que comprende:

- 5 un regenerador de bicarbonato/carbonato (26) que tiene como entradas una corriente rica en bicarbonato/carbonato y que tiene como salidas una corriente pobre en bicarbonato/carbonato y CO₂;
- un primer espectrómetro Raman (118) en comunicación con una corriente de entrada rica en bicarbonato/carbonato, para medir la concentración de bicarbonato/carbonato que va al regenerador;
- 10 un segundo espectrómetro Raman (120) en comunicación con una salida de corriente pobre en bicarbonato/carbonato del regenerador, para medir la concentración de bicarbonato/carbonato que sale del regenerador; y
- un controlador lógico programable (210) en comunicación con el primer espectrómetro Raman y el segundo espectrómetro Raman para recibir las señales de concentración de bicarbonato/carbonato y enviar las señales de control del procedimiento al regenerador.

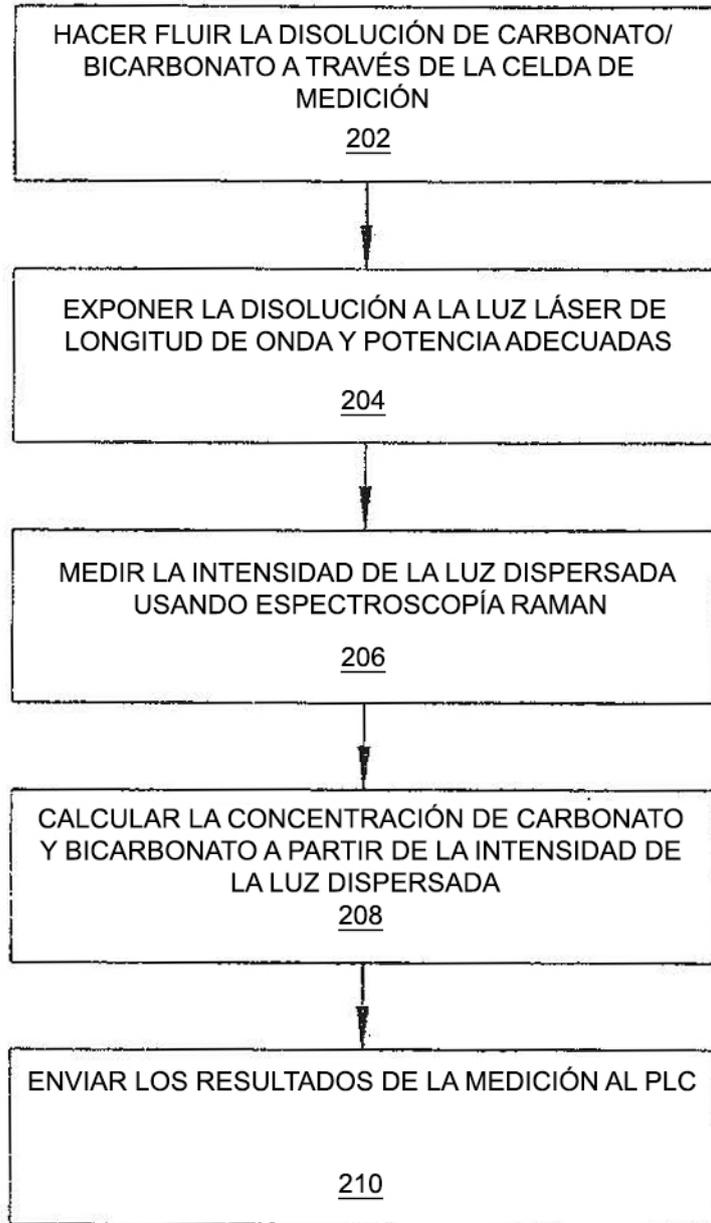


FIG. 1

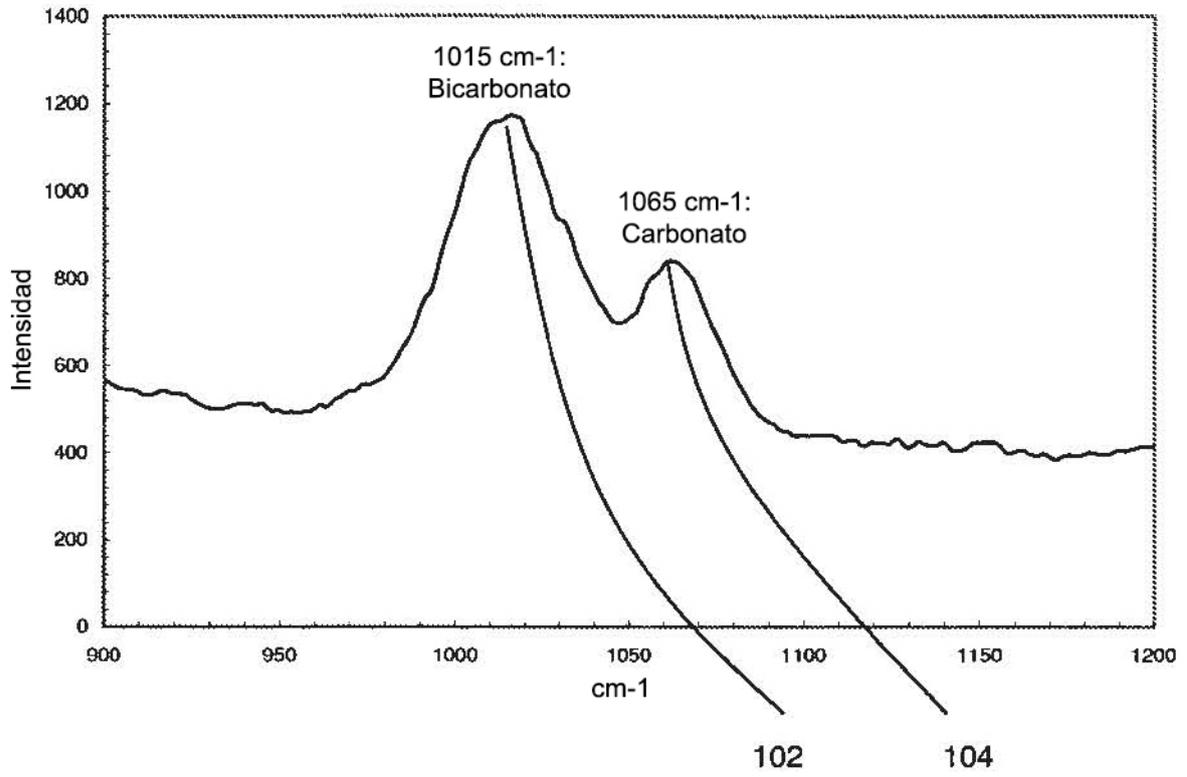


Fig. 2

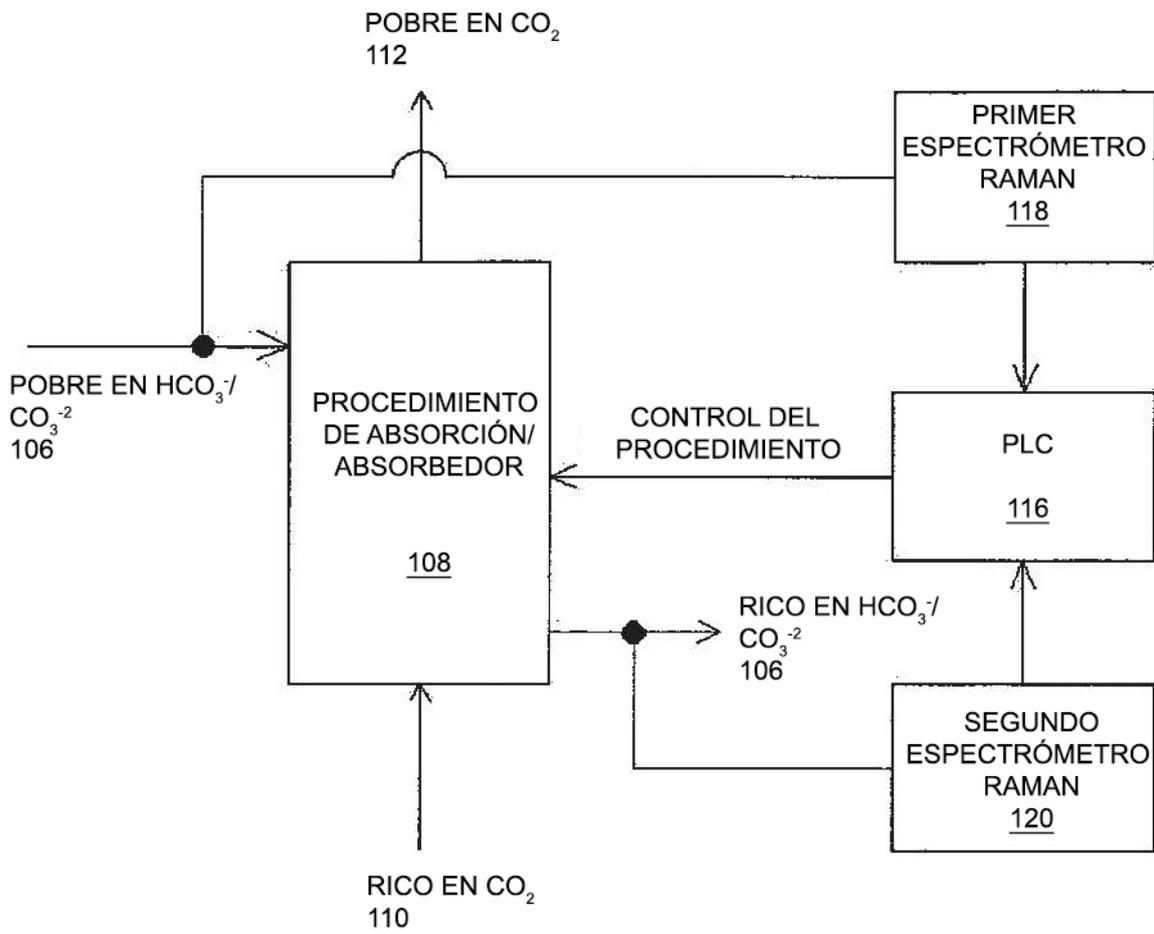


Fig. 3

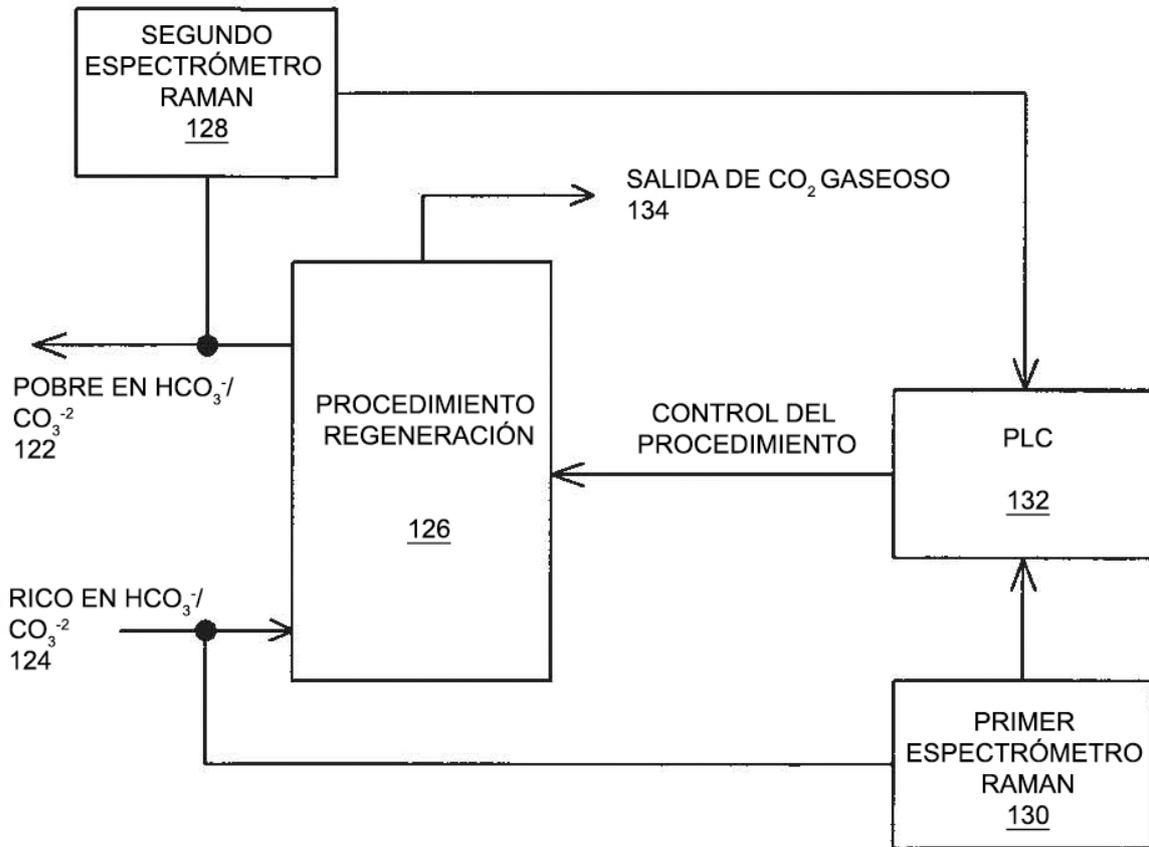


Fig. 4