

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 107**

51 Int. Cl.:

G01N 21/31 (2006.01)

G01N 21/35 (2006.01)

G01N 21/00 (2006.01)

G01N 27/64 (2006.01)

G01N 27/62 (2006.01)

F23N 5/00 (2006.01)

F23N 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2008 E 08725953 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2118638**

54 Título: **Análisis de gases de combustión**

30 Prioridad:

26.02.2007 US 903495 P

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

21.10.2013

73 Titular/es:

**YOKOGAWA CORPORATION OF AMERICA
(100.0%)
2 DART ROAD
NEWMAN GA 30265, US**

72 Inventor/es:

**KNITTEL, TREVOR;
ZHU, JIE;
COWIE, ALAN y
WYATT, DONALD**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 426 107 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

Análisis de gases de combustión

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se encuentra en el campo de análisis de gases de combustión y más específicamente la presente invención se encuentra en el campo del análisis espectroscópico con láser de diodo sintonizable de gases de combustión. El análisis espectroscópico con láser de diodo sintonizable de gases de combustión se conoce y se describe en la técnica anterior, por ejemplo, por: Lackner *et al.*, Thermal Science, V. 6, págs. 13-27, 2002; Allen, Measurement Science and Technology, V. 9, págs. 545-562, 1998; Nikkary *et al.*, Applied Optics, V. 41(3), págs. 446-452, 2002; Uppschulte *et al.*, Applied Optics, V. 38(9), págs. 1506-1512, 1999; Mihalcea *et al.*, Measurement Science and Technology, V. 9, págs. 327-338, 1998; Webber *et al.*, Proceedings of the Combustion Institute, V. 28, págs. 407-413, 2000; Ebert *et al.*, Proceedings of the Combustion Institute, V. 30, págs. 1611-1618, 2005; Nagali *et al.*, Applied Optics, V. 35 (21), págs. 4027-4032, 1996; y las patentes estadounidenses 7.248.755 7.244.936 y 7.217.121.

15 A pesar de los avances significativos en la técnica anterior, sigue habiendo problemas relacionados con una escasa sensibilidad, interferencias del fondo e interferencias de la temperatura como problemas significativos para la aplicación de análisis espectroscópico simultáneo con láser de diodo sintonizable de gas de combustión para determinar el monóxido de carbono, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso.

20 El artículo "Tunable diode laser measurements of CO, H₂O, and temperature near 1.56 micron for steelmaking furnace pollution control and energy efficiency; Quan; feb. de 2005; VOL. 36B; NR 1B; páginas 53-57" da a conocer un método de realización de mediciones con láser de diodo sintonizable de CO, H₂O y temperatura cerca de 1,56 micrómetros para el control de la contaminación del horno para la fabricación de acero y su eficiencia energética, es decir mediciones *in situ* de gases de hornos para mejorar la eficiencia energética y las emisiones contaminantes para hornos para la fabricación de acero tales como hornos de arco eléctrico (EAF, *electric arc furnace*). Un láser de diodo sintonizable en el infrarrojo (IR) cercano (1,56 micrómetros) realiza el análisis de gas emitido *in situ* de la temperatura del gas y las concentraciones de monóxido de carbono y agua en la región de gas de escape por encima de un quemador de laboratorio. El intervalo aplicable de condiciones incluye temperaturas de desde 1250 hasta 1650 K, concentración de CO de desde 0 hasta 10 pct y concentración de H₂O de desde 7 hasta 30 pct. La fuente de TDL y el detector se colocan en cualquier lado de un flujo del gas de escape y suministran luz al volumen de medición. En el espectro de absorción, se seleccionan una línea de absorción de CO y una línea de absorción de H₂O que están lo suficientemente próximas como para permitir la medición simultánea rápida con una única fuente de láser. El artículo da a conocer además, al comentar la técnica anterior, que la espectroscopía de absorción de láser de diodo ya se conoce para medir H₂O, NO₂, CH₄, CO, O₂, es decir, monóxido de carbono, vapor de agua e hidrocarburos.

Sumario de la invención

35 La presente invención es una solución a los problemas establecidos anteriormente para el análisis simultáneo de monóxido de carbono, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso en gas de combustión mediante espectroscopía de láser de diodo sintonizable. La sensibilidad de análisis se mejora haciendo funcionar el láser de diodo sintonizable en un intervalo de longitud de onda de desde 2 hasta 2,5 micrómetros. Las técnicas de procesamiento multivariantes para manipular los datos espectrales permiten la determinación simultánea de monóxido de carbono, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso aunque sólo se use un único láser de diodo sintonizable. Más específicamente, la presente invención es un método de análisis químico para determinar la concentración de monóxido de carbono, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso en un gas de combustión, que comprende las etapas de: (a) dirigir luz de longitud de onda modulada desde un único laser de diodo sintonizable a una longitud de onda en el intervalo de desde 2 hasta 2,5 micrómetros a través del gas de combustión hasta un detector de luz para producir un perfil de absorción del gas de combustión (b) digitalizar el perfil de absorción del gas de combustión; (c) almacenar el perfil de absorción digitalizado en un ordenador digital; (d) procesar el perfil de absorción digitalizado en el ordenador digital para producir una salida desde el ordenador indicativa de la concentración de monóxido de carbono, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso en el gas de combustión.

50 En una realización relacionada, la presente invención es un método para monitorizar y controlar un sistema de procesamiento térmico activado por combustión para cumplir objetivos de eficiencia, seguridad ambiental y operativa, produciendo el sistema de procesamiento térmico activado por combustión un gas de combustión, que comprende las etapas de: (a) determinar la concentración de oxígeno en el gas de combustión; (b) determinar la temperatura del gas de combustión; y (c) determinar la concentración de monóxido de carbono, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso en un gas de combustión, mediante un método que comprende las etapas de: (i) dirigir luz de longitud de onda modulada desde un único laser de diodo sintonizable a una longitud de onda en el intervalo de desde 2 hasta 3 micrómetros a través del gas de combustión hasta un único detector de luz para producir un perfil de absorción del gas de combustión; (ii) digitalizar el perfil de absorción del gas de combustión; (iii) almacenar el perfil de absorción digitalizado en un ordenador digital; (iv) procesar el perfil de absorción digitalizado en el ordenador digital para producir una salida desde el ordenador indicativa de la concentración de monóxido de

carbón, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso en el gas de combustión.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un dibujo esquemático de un horno o quemador de procesamiento de hidrocarburos;

la figura 2 muestra la relación entre parámetros de combustión clave para el calentador u horno de la figura 1;

- 5 la figura 3a es un dibujo esquemático del calentador u horno de la figura 1 que emplea un sistema de análisis de gas con láser de diodo sintonizable;

la figura 3b es un dibujo esquemático del calentador u horno de la figura 1 que emplea dos sistemas de análisis de gas con láser de diodo sintonizable y un par de sensores de oxígeno de zircona;

la figura 4 es un dibujo más detallado del sistema de análisis de gas con láser de diodo sintonizable;

- 10 la figura 5 muestra el espectro infrarrojo para oxígeno en la región de longitud de onda de 759 a 779 nm;

la figura 6 muestra el espectro infrarrojo para monóxido de carbono en la región de longitud de onda de 2280 a 2630 nm;

la figura 7 muestra el espectro infrarrojo para monóxido de carbono en la región de longitud de onda de 1550 a 1680 nm;

- 15 la figura 8 muestra espectros de HITRAN de CO, H₂O y CH₄ desde 2324 hasta 2328 nm;

la figura 9 muestra espectros de HITRAN de CO, H₂O y CH₄ desde 2301,9 hasta 2302,4 nm; y

la figura 10 muestra espectros de absorción de CO y H₂O recogidos a lo largo de un trayecto largo a 1.100°C.

Descripción detallada

- 20 La medición de especies gaseosas en un sistema de combustión es importante para el funcionamiento seguro, responsable desde el punto de vista medioambiental y eficiente. Aunque no se limita al mismo, la presente invención tiene particular importancia para hornos y calentadores de procesamiento de hidrocarburos.

Las especies gaseosas y las condiciones de medición específicas usadas en esta invención son, oxígeno (O₂), monóxido de carbono (CO), temperatura del gas de combustión, agua (H₂O) e hidrocarburos (C-H) tales como metano (CH₄).

- 25 Haciendo referencia ahora a la figura 1, se muestra en la misma un dibujo esquemático de un calentador u horno de procesamiento de hidrocarburos 10 tal como una unidad de craqueo de etileno, un calentador de refinería de petróleo, una unidad de hidrocrqueo de refinería de petróleo, una unidad de craqueo catalítico fluidizada de refinería de petróleo y una caldera de vapor de generación de energía eléctrica. El calentador u horno 10 se compone de un recinto o pared 11, una tubería 16 que porta, por ejemplo, una corriente de hidrocarburo que va a calentarse, por las llamas 14 y 15 de los quemadores 12 y 13.

- 30 Haciendo referencia ahora a la figura 2, se muestra una representación gráfica de concentración frente al porcentaje de aire del quemador en exceso para la relación entre parámetros de combustión clave para el calentador u horno de la figura 1. Los principales problemas operativos tratados por la presente invención son, eficiencia de los quemadores (relación aire/combustible óptima), emisiones del sistema de combustión (CO, CO₂, NO_x, etc.), y monitorización de la seguridad (pérdida de llama, condiciones del quemador ricas en combustible, fuga o rotura del tubo de producto).

- 35 Los requisitos de eficiencia de combustión pueden resumirse en general como la optimización de la relación aire/combustible a los quemadores con la menor cantidad de aire en exceso en los subproductos de combustión. Normalmente se determina la alimentación de combustible a los quemadores mediante la tasa de encendido requerida para el procesamiento (cantidad de calor requerido). La alimentación de aire a los quemadores debe ser lo suficientemente alta como para permitir la combustión completa sin la producción de emisiones excesivas (CO, etc.) y combustible sin quemar (hidrocarburos). El aire en exceso se calentará por la llama, consumiendo parte del calor que entonces no está disponible para el fin principal del sistema de combustión (tal como craqueo de la materia prima). El aire en exceso a un quemador también generará emisiones de NO_x. La figura 2 ilustra la relación entre eficiencia, seguridad y emisiones.

- 45 Se determinan los requisitos de las emisiones por el operario o la autoridad gubernamental. En muchos casos, una planta industrial o el horno/calentador individual tiene un límite en la cantidad de contaminantes y gases invernadero que pueden emitirse. Los principales contaminantes son monóxido de carbono (CO), NO_x (óxido nítrico + dióxido de nitrógeno) y dióxido de carbono (CO₂). En algunos casos, la tasa de encendido de los quemadores (velocidad de producción) puede estar limitada por la necesidad de permanecer por debajo de los límites de emisiones

establecidos. Puede usarse la medición de los contaminantes, o las condiciones requeridas para generar los contaminantes para controlar y reducir la reducción de emisiones.

El funcionamiento seguro de sistemas de combustión requiere que no estén presentes mezclas explosivas en el sistema de combustión. Estas mezclas explosivas pueden producirse en tres condiciones comunes. En primer lugar, si al/a los quemador(es) no se le(s) suministra suficiente aire, estará presente combustible sin quemar en el/los quemador(es). Este combustible sin quemar puede inflamarse si entonces se introduce aire en exceso en el sistema, desde la alimentación de aire del quemador o desde fugas de aire en el sistema. En segundo lugar, si la llama del/de los quemador(es) se apaga (extinción, separación (*lift-off*)) la alimentación de aire/combustible al quemador entrará en la cámara de combustión, cualquier fuente de inflamación posterior puede inflamar esta mezcla. En tercer lugar, si se usa el horno/calentador para procesar hidrocarburos, una fuga en el tubo de producto puede introducir hidrocarburos sin quemar en la cámara de combustión. Si está presente aire en exceso, junto con una fuente de inflamación, puede producirse una explosión. La medición de la presencia de la mezcla explosiva junto con otras condiciones puede indicar tanto la condición insegura como la fuente de la violación de seguridad.

Haciendo referencia ahora a la figura 3a, se muestra un dibujo esquemático del calentador u horno de la figura 1 que emplea un sistema de análisis de gas con láser de diodo sintonizable que comprende una unidad de envío de láser de diodo sintonizable 17 y un detector 18. Haciendo referencia ahora a la figura 4, se muestra un dibujo más detallado del sistema de análisis de gas con láser de diodo sintonizable. El sistema de análisis de gas con láser de diodo sintonizable incluye un módulo de láser 37 que contiene el láser de diodo sintonizable. Una unidad de control 31 contiene la unidad de procesamiento central programada para el procesamiento de señales (que va a comentarse a continuación en mayor detalle) así como el control de temperatura y corriente para el láser de diodo sintonizable y una interfaz de usuario y pantalla de visualización. La placa de alineación 29 y los vástagos de ajuste 30 permiten la alineación del haz de láser 41. Ventanas de aislamiento de proceso dobles 28 están montadas en una brida de tubería de 10 cm (cuatro pulgadas) 40. El espacio entre las ventanas 28 se purga con aproximadamente 25 litros por minuto de nitrógeno a 69 KPa (diez libras por pulgada cuadrada) de presión manométrica. La brida 40 se monta a través de la pared del horno.

Haciendo referencia todavía a la figura 4, el haz de láser 41 se hace pasar a través del gas de combustión y luego a través de las ventanas de aislamiento de proceso dobles 33 hasta un detector de luz de infrarrojo cercano 38. Las ventanas 33 están montadas en una brida de tubería de 10 cm (cuatro pulgadas) 39. El espacio entre las ventanas 33 se purga con aproximadamente 25 litros por minuto de nitrógeno a 69 KPa (diez libras por pulgada cuadrada) de presión manométrica. La brida 39 se monta a través de la pared del horno. La placa de alineación 34 y los vástagos de ajuste 35 permiten la alineación de los elementos ópticos del detector con el haz de láser 41. Los sistemas electrónicos del detector 36 están en comunicación eléctrica con la unidad de control 31 por medio del cable 37a. La unidad de control 31 también está en comunicación eléctrica (por medio de los cables eléctricos 38a) con un sistema de control de proceso 32 para controlar el horno 10. El sistema mostrado en la figura 4 está disponible comercialmente de Analytical Specialties de Houston, Texas.

El sistema mostrado en la figura 4 funciona midiendo la cantidad de luz láser a longitudes de onda específicas, absorbiéndose luz (se pierde) a medida que se desplaza a través del gas de combustión. El monóxido de carbono, el agua gaseosa y los hidrocarburos tienen cada uno una absorción espectral de luz infrarroja que presenta una estructura fina única. Las características individuales de los espectros se observan a la alta resolución del láser de diodo sintonizable 37.

Haciendo referencia ahora a la figura 3b, se muestra un dibujo esquemático del calentador u horno de la figura 1 que emplea dos sistemas de análisis de gas con láser de diodo sintonizable 17, 18, 19 y 20, y un par de sensores de oxígeno de zircona 21 y 22. El sistema mostrado en la figura 3b es una realización preferida de la presente invención. La medición de oxígeno puede realizarse de varias maneras. Dos métodos comunes son las sondas de óxido de zircona, espectroscopía de láser de diodo sintonizable (TDL, *tunable diode laser*), o una combinación de ambas. Esta solicitud incluirá una descripción de una combinación de las sondas de óxido de zircona con espectroscopía de láser de diodo sintonizable en relación con la figura 3b. El analizador de oxígeno de TDL 19, 20 a una longitud de onda en el intervalo de desde 759 hasta 779 nanómetros proporciona una concentración de oxígeno promedio en el trayecto para evitar errores debidos a una distribución no constante de oxígeno a lo largo del hogar. Midiendo dos picos de absorción de oxígeno, puede calcularse la temperatura del gas y proporcionarse como una salida del analizador. Las sondas de oxígeno de zircona proporcionan una medición de oxígeno puntual que puede usarse para diagnosticar ineficiencias localizadas en sistemas de múltiples quemadores.

También es posible la medición de CO usando varios métodos de análisis tales como, sensores de estado sólido, infrarrojo no dispersivo y láser de diodo sintonizable. La realización preferida de esta invención es el uso de espectroscopía de TDL para medir el CO en el gas de combustión. Con la selección de las líneas de absorción apropiadas en el intervalo de longitud de onda de desde 2 hasta 2,5 micrómetros, también es posible medir H₂O e hidrocarburos (metano y otros) con un único sistema de láser de diodo sintonizable. También es posible usar múltiples láseres para proporcionar la medición de una única especie por láser o combinaciones de mediciones de especies individuales y múltiples por láser.

Haciendo referencia todavía a la figura 3b, se usan dos sistemas de láseres de diodo individuales 17, 18, 19 y 20

para proporcionar mediciones de; O₂, CO, H₂O, la temperatura del gas e hidrocarburos sin quemar incluyendo pero son limitarse a metano (CH₄). El TDL es una medición óptica. El gas medido absorbe la luz láser a una longitud de onda específica. La cantidad de luz absorbida es una función de la concentración de gas, presión, temperatura y longitud del camino óptico. El calentador/horno de procesamiento también tiene quemadores individuales o múltiples 12 y 13, que se usan para proporcionar el calor para el procesamiento térmico. A estos quemadores se les suministra aire y combustible, controlándose ambos para proporcionar el calor deseado, controlar la eficiencia, reducir las emisiones y garantizar un funcionamiento seguro. Existen varias condiciones operativas potenciales, algunas de las cuales se expondrán a continuación, en las que pueden usarse mediciones de especies gaseosas mediciones para cumplir los objetivos de máxima capacidad calorífica, funcionamiento eficiente (los menores costes de combustible de quemador), funcionamiento seguro (evitando mezclas explosivas en el horno), y reducción de las emisiones.

Haciendo referencia todavía a la figura 3b, en condiciones operativas normales en las que los quemadores 12 y 13 se encienden y el producto que está procesándose está contenido en el tubo de producto 16, el parámetro operativo clave es minimizar el aire en exceso, a la vez que se proporciona el calor deseado, minimizar el combustible sin quemar, y permanecer dentro de los límites de emisiones. Las mediciones de gas enumeradas anteriormente pueden usarse tal como sigue. Las mediciones de oxígeno y CO indicarán la eficiencia del/de los quemador(es), la mínima concentración de oxígeno sin niveles significativos de CO puede indicar la eficiencia de combustible del horno óptica. La combinación de mediciones de oxígeno promedio en el trayecto y de fuente puntual pueden indicar una eficiencia localizada de quemador si están presentes múltiples quemadores en el sistema. La medición de la temperatura del gas puede indicar la cantidad de calor disponible para el procesamiento de productos. También puede usarse CO como precursor para condiciones ricas en combustible en las que el combustible (materiales combustibles) del quemador no se quema y está presente en la cámara de combustión. Puede usarse la medición de C-H para indicar la presencia de combustible sin quemar procedente de los quemadores. Puede usarse la medición de H₂O para calcular la eficiencia. Puede usarse una medición de combinación de oxígeno y CO para predecir o calcular las emisiones contaminantes tales como CO₂ y NO_x puesto que ambos de estos contaminantes aumentan a medida que aumentan los niveles de aire y combustible a los quemadores. Por ejemplo, se produce NO_x a partir del nitrógeno y oxígeno presentes en el aire suministrado al/a los quemador(es), el aumento del aire en exceso (por encima del nivel mínimo requerido) conducirá un aumento de la formación de NO_x.

En las condiciones producidas por una pérdida o extinción de llama del quemador, pueden usarse las mediciones de gas mediciones tal como sigue. Los niveles de oxígeno se elevarán puesto que el oxígeno presente en la alimentación de aire del quemador no está consumiéndose por el proceso de combustión. Los niveles de temperatura del gas disminuirán rápidamente tras la pérdida de la fuente calorífica (llama). Los niveles de H₂O gaseosa disminuirán rápidamente puesto que no se produce como subproducto de la combustión. Los niveles de metano y otros hidrocarburos aumentarán en grandes cantidades. Proporcionando y monitorizando cada una de estas mediciones de gas, puede deducirse una pérdida de la llama del quemador.

En las condiciones producidas por una fuga en el tubo de producto, cuando el tubo de producto contiene hidrocarburos, pueden monitorizarse las siguientes condiciones. Los niveles de hidrocarburos aumentarán en la cámara de combustión a medida que el producto del tubo entre en la cámara de combustión. Si también está presente vapor de agua en el tubo de producto, los niveles de H₂O aumentarán a medida que el vapor de agua entra en la cámara de combustión. También pueden cambiar los niveles de oxígeno, la temperatura del gas y los niveles de CO en estas condiciones y usarse potencialmente para diagnóstico y control.

En las condiciones producidas por una fuga en el tubo de producto, cuando el tubo de producto contiene vapor de agua pero no hidrocarburos, pueden monitorizarse las siguientes condiciones. Los niveles de H₂O aumentarán a medida que el vapor de agua entra en la cámara de combustión. También pueden cambiar los niveles de oxígeno, la temperatura del gas y los niveles de CO en estas condiciones y usarse potencialmente para diagnóstico y control.

La realización preferida de esta invención usa espectrómetro(s) de láser de diodo sintonizable para medir oxígeno, monóxido de carbono, hidrocarburos tales como metano, vapor de agua y temperatura. Estas mediciones pueden utilizarse en muchos sistemas de procesamiento térmico activados por combustión, siendo un ejemplo los calentadores de proceso de refinería.

La espectroscopía de TDL usa un láser de diodo sintonizable como fuente de luz. Este láser se controla normalmente a una temperatura constante para establecer la posición de longitud de onda del transcurso, entonces se modula el láser usando una rampa de corriente a partir de los sistemas electrónicos de control, la modulación da como resultado un barrido de longitud de onda por un intervalo repetido (es decir, de 760 nm a 761 nm para oxígeno). La luz láser modulada pasa a través de componentes ópticos de conformación de haz, y luego una primera ventana de aislamiento de proceso, a través del gas que está midiéndose, en la que si está presente el gas que está midiéndose, absorbe una parte de la luz infrarroja transmitida a través del proceso, otra ventana de aislamiento de proceso, hasta un detector sensible a la luz apropiado seleccionado para la longitud de onda que esté usándose para la medición. Se toman muestras de la señal del detector por un sistema de adquisición de datos apropiado, los resultados se procesan entonces por la unidad de procesamiento central (CPU) digital del analizador. Un ejemplo de un dispositivo de este tipo es el analizador de láser de diodo sintonizable TruePeak disponible de Analytical Specialties, Inc. de Houston, Texas.

Cada uno de los gases usados para la medición tiene una absorción única de la luz infrarroja. Se muestra un ejemplo de esto en la figura 5, que son los espectros de absorción infrarroja para el oxígeno. Seleccionando uno o más de los picos de absorción específicos, introduciendo la distancia por la que la luz láser se transmite a través del proceso junto con la temperatura del gas y la presión, puede calcularse y notificarse una concentración en el trayecto. Esta concentración promedio en el trayecto cuenta básicamente el número de moléculas del gas que está midiéndose que están en el haz de la luz láser. Una ventaja de una medición en el trayecto frente a una medición de fuente puntual (como con sensores de oxígeno de zircona) es que se mide la totalidad del analito, mientras que los sensores puntuales sólo miden una pequeña parte del proceso; si el analito se distribuye por la totalidad del proceso, una medición puntual puede no ser representativa de todo el sistema. En algunos casos, pueden ser deseables tanto una medición promedio en el trayecto como una o más mediciones de fuente puntual, por ejemplo para diagnosticar un mal funcionamiento del quemador. Si se desean mediciones en el trayecto y puntuales, puede emplearse una combinación de ambos tipos de mediciones tal como se muestra en la figura 3b.

Puede realizarse la medición de oxígeno con este tipo de dispositivo analítico seleccionando cualquier pico de absorción adecuado mostrado en la figura 5, desde 759 hasta 779 nm.

También es posible deducir la temperatura del gas mediante barrido del láser sobre dos picos de oxígeno adecuados, por ejemplo 760,55 nm y 760,56 nm. La intensidad del pico de absorción de oxígeno se relaciona estrechamente con la temperatura del gas; si se seleccionan dos líneas que tienen una intensidad de línea frente a la temperatura suficientemente diferente, la medición de ambas y la comparación de la intensidad de línea permite la deducción de la temperatura del gas. Puede usarse este mismo enfoque con otros analitos (humedad, como ejemplo); esta realización usa los picos de oxígeno para la medición de temperatura.

Se realiza la medición de monóxido de carbono (CO) en un método similar. Las figuras 6 y 7 muestran los picos de CO de absorción en dos regiones de longitud de onda diferentes. Dependiendo de los requisitos de sensibilidad para la medición de CO y el coste del láser de diodo, puede seleccionarse cualquier región de longitud de onda.

La realización preferida de esta invención usa los picos de CO en el intervalo de longitud de onda de 2290 a 2580 nm. Se expondrán dos ejemplos específicos porque son particularmente adecuados para los requisitos del análisis de combustión a altas temperaturas. La medición de CO cerca de los propios quemadores tiene una ventaja porque los niveles de CO son normalmente mayores más cerca de los quemadores, haciendo más sencillos la medición y el control. A medida que los gases de combustión se desplazan alejándose del sistema de quemador, continúan reaccionando; esta reacción da como resultado menores niveles de CO más lejos del/de los quemador(es) en zonas de menor temperatura. Además, se reduce el tiempo de respuesta de medición.

La figura 8 muestra espectros de absorción de HITRAN de CO, H₂O y CH₄ desde 2324 hasta 2328 nm. Esta región de longitud de onda es un ejemplo en el que puede modularse la longitud de onda de un único láser de diodo para cubrir las longitudes de onda de absorción para CO, H₂O y múltiples hidrocarburos, siendo metano el ejemplo usado en este caso.

La figura 9 muestra espectros de absorción de HITRAN de CO, H₂O y CH₄ desde 2301,9 hasta 2302,4 nm. Esta región de longitud de onda es otro ejemplo en el que puede modularse la longitud de onda de un único láser para cubrir las longitudes de onda de absorción para CO, H₂O y múltiples hidrocarburos, siendo metano el ejemplo usado en este caso.

La figura 10 muestra espectros de absorción, recogidos a lo largo de un trayecto largo a 1100°C, en aproximadamente el mismo intervalo de longitud de onda que la figura 9 (de 2301,9 a 2302,4 nm) en los que la curva sencilla se refiere a CO más H₂O mientras que la curva marcada con triángulos se refiere a H₂O. Tal como puede observarse comparando espectros de referencia de HITRAN con los espectros medidos a partir de un horno en funcionamiento, el patrón de absorción de H₂O de fondo es diferente al esperado. Esto se debe principalmente al hecho de que de HITRAN se diseñó originariamente para aplicaciones de monitorización atmosférica y no es muy preciso para la condición a alta temperatura. Debido al trayecto largo (20 metros), la interferencia por absorción de H₂O de fondo con la absorción de CO es significativa. No es posible la predicción de la concentración basada en la simple medición de la altura de pico o la integración del área de pico (o al menos es muy difícil) a la vez que se mantiene la integridad de la medición.

El procesamiento de señales mediante CLS (*classical least squares*, mínimos cuadrados ordinarios) es una solución preferida para este problema en la presente invención. Preferiblemente, el procesamiento de señales se realiza mediante un ordenador digital, preferiblemente un ordenador digital de uso general programado para realizar uno de los siguientes tipos de análisis de la(s) señal(es) almacenada(s) en el ordenador digital. CLS es un tipo de análisis multivariante que usa un modelo matemático para predecir el nivel de concentración de cada componente. El análisis multivariante incluye mínimos cuadrados ordinarios (CLS), regresión de componentes principales (PCR, *principal components regression*) y mínimos cuadrados parciales (PLS, *partial least squares*). CLS es probablemente el más sencillo. Requiere calibración para obtener todos los espectros de cada componente, y luego construir un modelo matemático para la medición de mezclas futuras. La calibración es el proceso de construir un modelo matemático para relacionar la salida de un instrumento con propiedades de muestras. La predicción es el proceso de usar el modelo para predecir propiedades de una muestra dada una salida de instrumento. Por ejemplo, la

absorbancia a una longitud de onda dada puede relacionarse con la concentración de un analito. Para construir el modelo, se miden las respuestas de instrumentos de muestras con niveles de concentración conocidos y se estima una relación matemática que relaciona la respuesta del instrumento con la concentración de un(os) componente(s) químico(s). Puede usarse este modelo para predecir la concentración de un componente químico en muestras futuras usando la(s) respuesta(s) del instrumento medida(s) a partir de esas muestras. Pueden considerarse muchas respuestas instrumentales, y pueden predecirse varias propiedades de muestras. En muchas aplicaciones, una respuesta de un instrumento se refiere a la concentración de un único componente químico. Esto se denomina calibración univariante porque sólo se usa una respuesta de instrumento por muestra. La calibración multivariante es el proceso de relacionar múltiples respuestas de un instrumento con una propiedad o propiedades de una muestra. Las muestras podrían ser, por ejemplo, una mezcla de componentes químicos en una corriente de proceso, y el objetivo es predecir los niveles de concentración de los diferentes componentes químicos en la corriente de las mediciones en el infrarrojo.

El barrido de la longitud de onda del láser a lo largo de picos de absorción individuales para CO, H₂O e hidrocarburos específicos tales como CH₄, permite la medición y notificación de estos componentes. Pueden requerirse modelos multivariantes y usarse para potenciar la medición. Las siguientes longitudes de onda específicas (en nanómetros) se recomiendan específicamente cuando el gas de combustión tiene una temperatura de aproximadamente 1.100°C: 2302,1; 2303,9; 2319,1; 2323,6; 2325,2; 2326,8; 2331,9; 2333,7; 2335,5; 2342,8; 2346,8; 2348,2; 2356,1; 2363,1; y 2373,1. Las siguientes longitudes de onda específicas (en nanómetros) se recomiendan específicamente cuando el gas de combustión tiene una temperatura de aproximadamente 300°C: 2307,8; 2320,6; 2323,6; 2331,9; 2339,3; 2353,9; 2360,8; 2368,0; 2373,1; 2389,3; y 2401,0. Por tanto, existen varias longitudes de onda posibles que permiten la determinación simultánea de CO, H₂O e hidrocarburo (tal como CH₄). La selección de la mejor longitud de onda depende de la aplicación y se determina mediante un grado de experimentación razonable. Factores tales como la sensibilidad, la longitud de camino óptico (tamaño de horno) y la temperatura del gas de combustión deseadas son variables importantes.

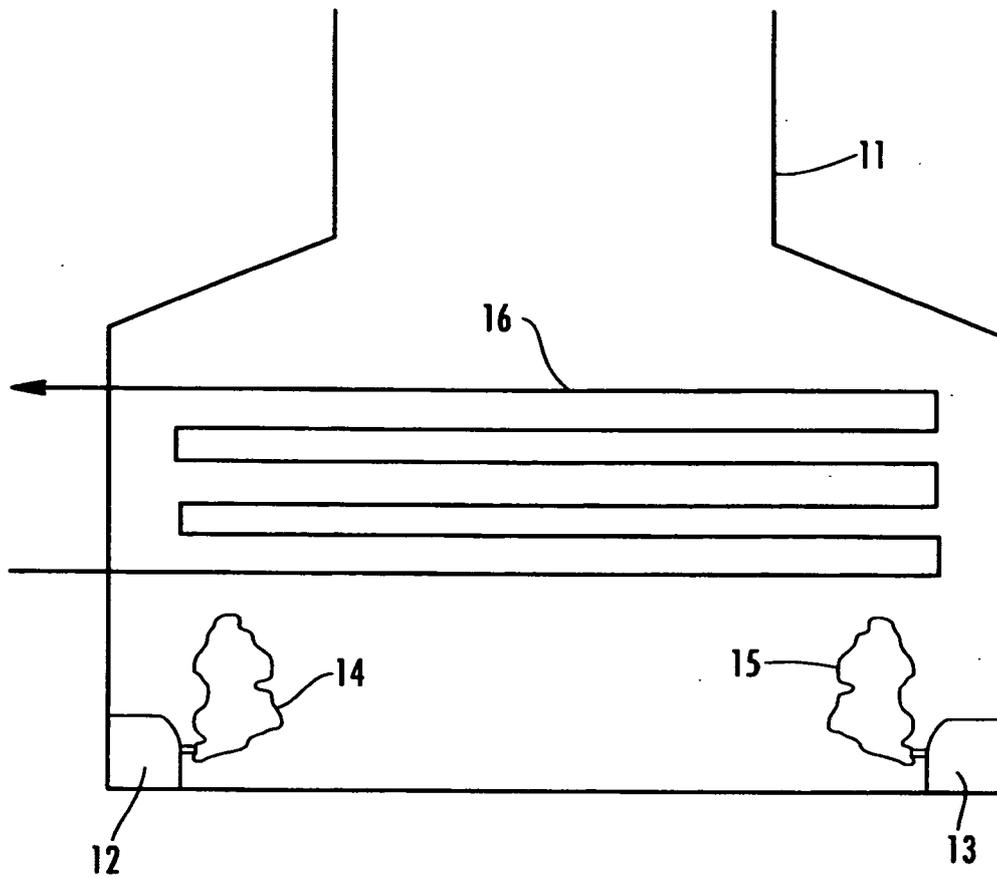
La característica fundamental de la realización preferida de la presente invención es la monitorización de oxígeno, temperatura, monóxido de carbono, vapor de agua y/o hidrocarburos en un único sistema analítico. La combinación de estas mediciones junto con una comprensión de las condiciones de proceso que afectan a estas mediciones de gas permite no sólo la optimización de la eficiencia de combustión, la reducción de emisiones y la monitorización de seguridad, sino que también permite la discriminación entre condiciones. Una realización de esta invención permite la discriminación entre condiciones ricas en aire o ricas en combustible junto con la discriminación entre condiciones inseguras tales como fugas del tubo de producto y extinción de la llama del quemador. Otra realización de esta invención que incluye mediciones de oxígeno puntuales adicionales permite diagnósticos localizados en sistemas de múltiples quemadores.

CONCLUSIÓN

En conclusión, debe resultar fácilmente evidente que aunque se ha descrito la invención anteriormente en relación con sus realizaciones preferidas, debe entenderse que la presente invención no está limitada por las mismas sino que se pretenden cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que están incluidos dentro del alcance de la invención tal como se define mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Método de análisis químico para determinar la concentración de monóxido de carbono, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso en un gas de combustión, que comprende las etapas de: (a) dirigir luz de longitud de onda modulada desde un único laser de diodo sintonizable (17) a una longitud de onda en el intervalo de desde 2 hasta 2,5 micrómetros a través del gas de combustión hasta un detector de luz (18) para producir un perfil de absorción del gas de combustión (b) digitalizar el perfil de absorción del gas de combustión; (c) almacenar el perfil de absorción digitalizado en un ordenador digital; (d) procesar el perfil de absorción digitalizado en el ordenador digital para producir una salida desde el ordenador indicativa de la concentración de monóxido de carbono, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso en el gas de combustión.
2. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (d) el procesamiento comprende análisis multivariante.
3. Método según la reivindicación 1, en el que el gas de combustión se produce mediante un proceso seleccionado del grupo que consiste en una unidad de craqueo de etileno, un calentador de refinería de petróleo, una unidad de hidro craqueo de refinería de petróleo, una unidad de craqueo catalítico fluidizada de refinería de petróleo y una caldera de vapor de generación de energía eléctrica.
4. Método para monitorizar y controlar un sistema de procesamiento térmico activado por combustión para cumplir objetivos de eficiencia, seguridad ambiental y operativa, produciendo el sistema de procesamiento térmico activado por combustión un gas de combustión, que comprende las etapas de: (a) determinar la concentración de oxígeno en el gas de combustión; (b) determinar la temperatura del gas de combustión; y (c) determinar la concentración de monóxido de carbono, agua gaseosa e hidrocarburo gaseoso en un gas de combustión, mediante un método según la reivindicación 1
5. Método según la reivindicación 4, en el que la concentración de oxígeno en el gas de combustión se determina usando uno o más sensores de oxígeno de fuente puntual.
6. Método según la reivindicación 4, en el que la concentración de oxígeno en el gas de combustión y la temperatura del gas de combustión se determinan espectroscópicamente.
7. Método según la reivindicación 4, el gas de combustión se produce mediante un proceso seleccionado del grupo que consiste en una unidad de craqueo de etileno, un calentador de refinería de petróleo, una unidad de hidro craqueo de refinería de petróleo, una unidad de craqueo catalítico fluidizada de refinería de petróleo y una caldera de vapor de generación de energía eléctrica.
8. Método según la reivindicación 4, en el que el sistema de procesamiento térmico activado por combustión emplea uno o más quemadores de hidrocarburos y en el que las determinaciones se usan para controlar las velocidades de alimentación de aire y combustible de los quemadores para mejorar la eficiencia y reducir las emisiones.
9. Método según la reivindicación 4, en el que las determinaciones se usan para indicar una condición no segura en el sistema de combustión.
10. Método según la reivindicación 4, en el que el sistema de procesamiento térmico activado por combustión emplea una pluralidad de quemadores de hidrocarburos y un tubo de proceso y en el que las determinaciones se usan para determinar una condición seleccionada del grupo que consiste en si uno o más quemadores son ricos, si uno o más quemadores se han apagado, y si un tubo de proceso tiene fugas.
11. Método según la reivindicación 4, que comprende además determinar el monóxido de carbono en el gas de combustión usando un sensor de monóxido de carbono de fuente puntual.



10 ↗

FIG. 1

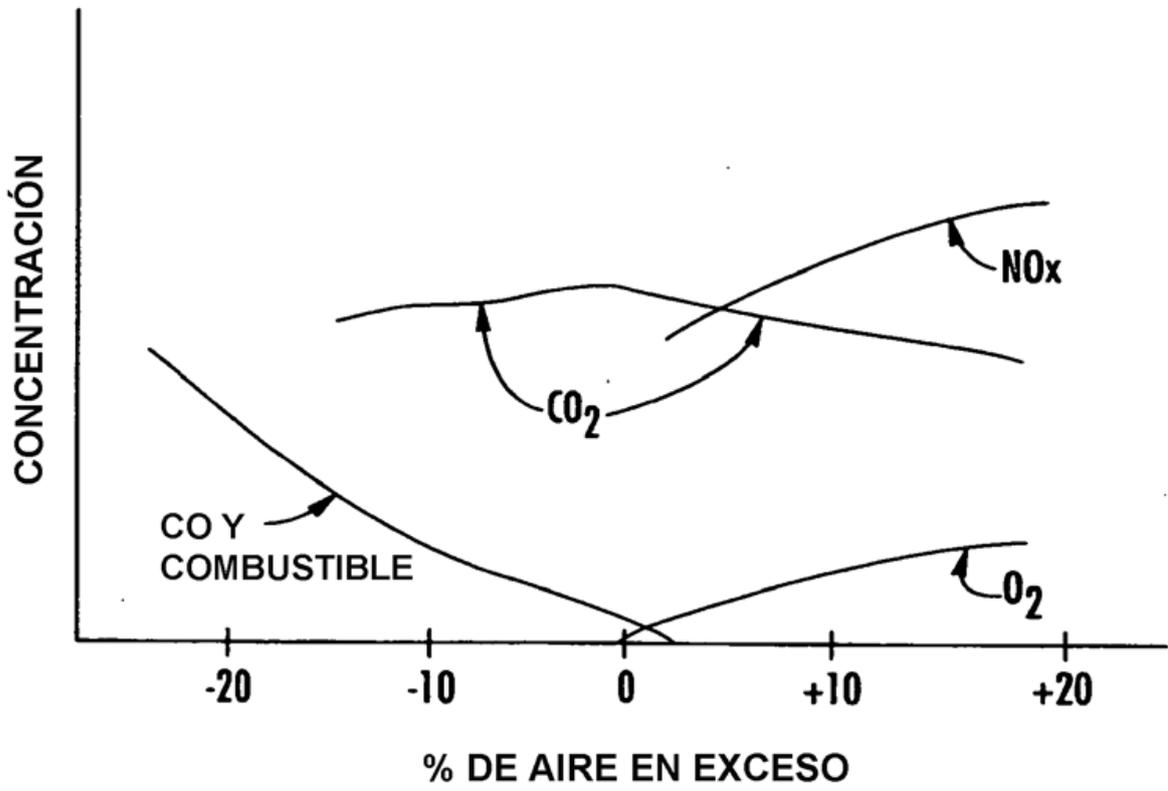


FIG. 2

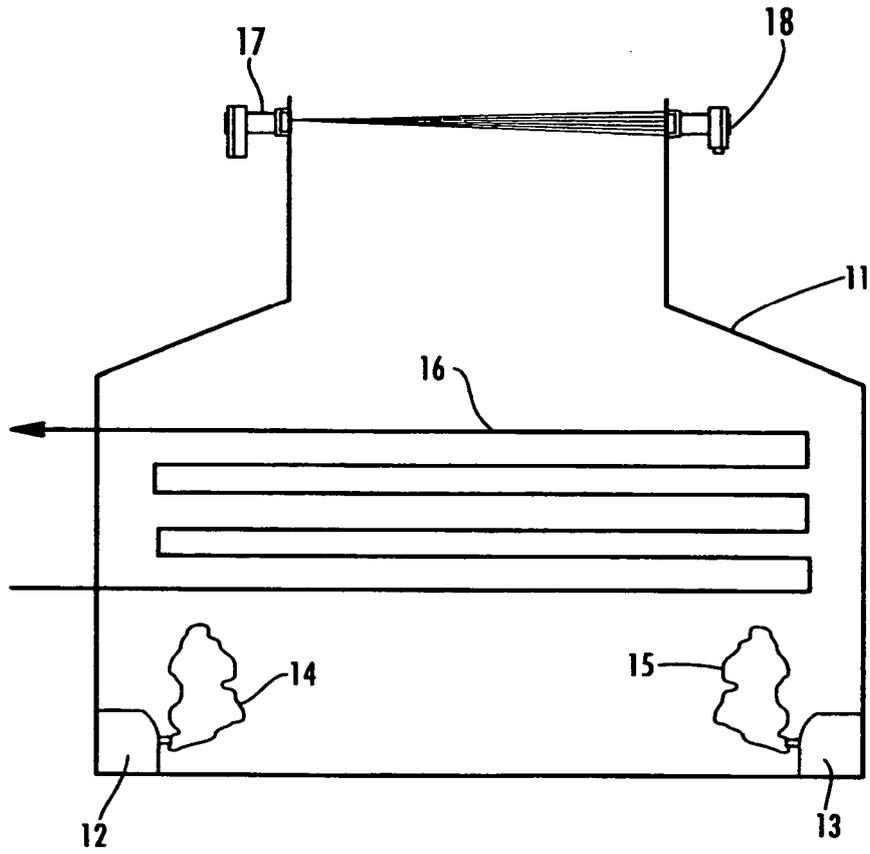


FIG. 3a

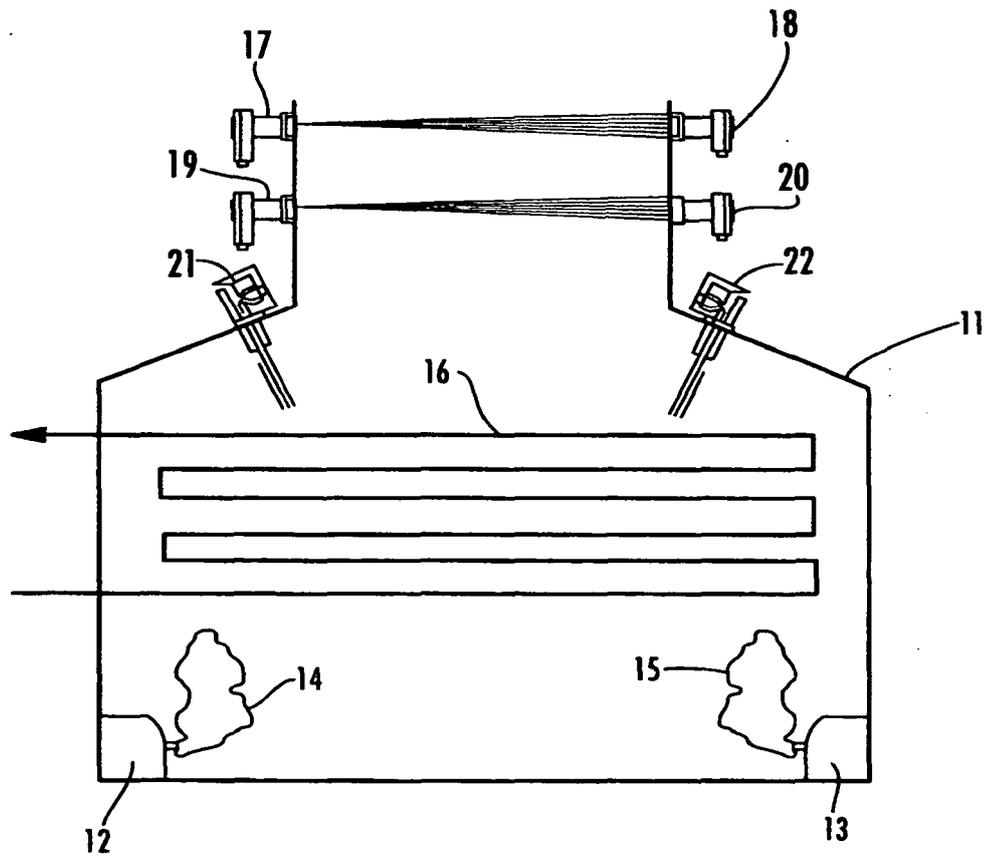


FIG. 3B

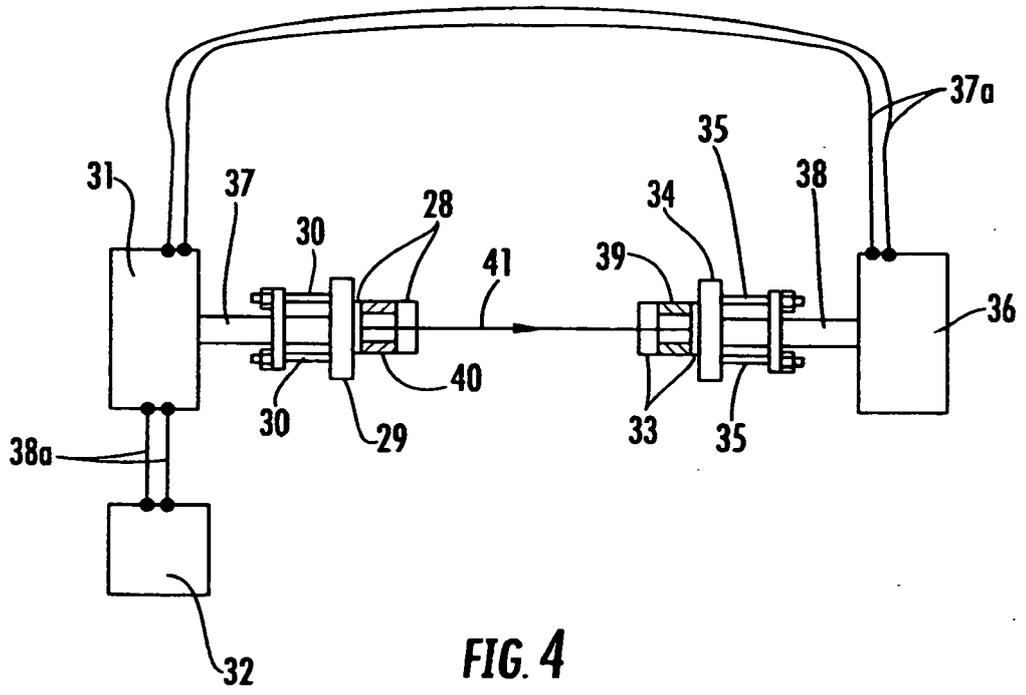


FIG. 4

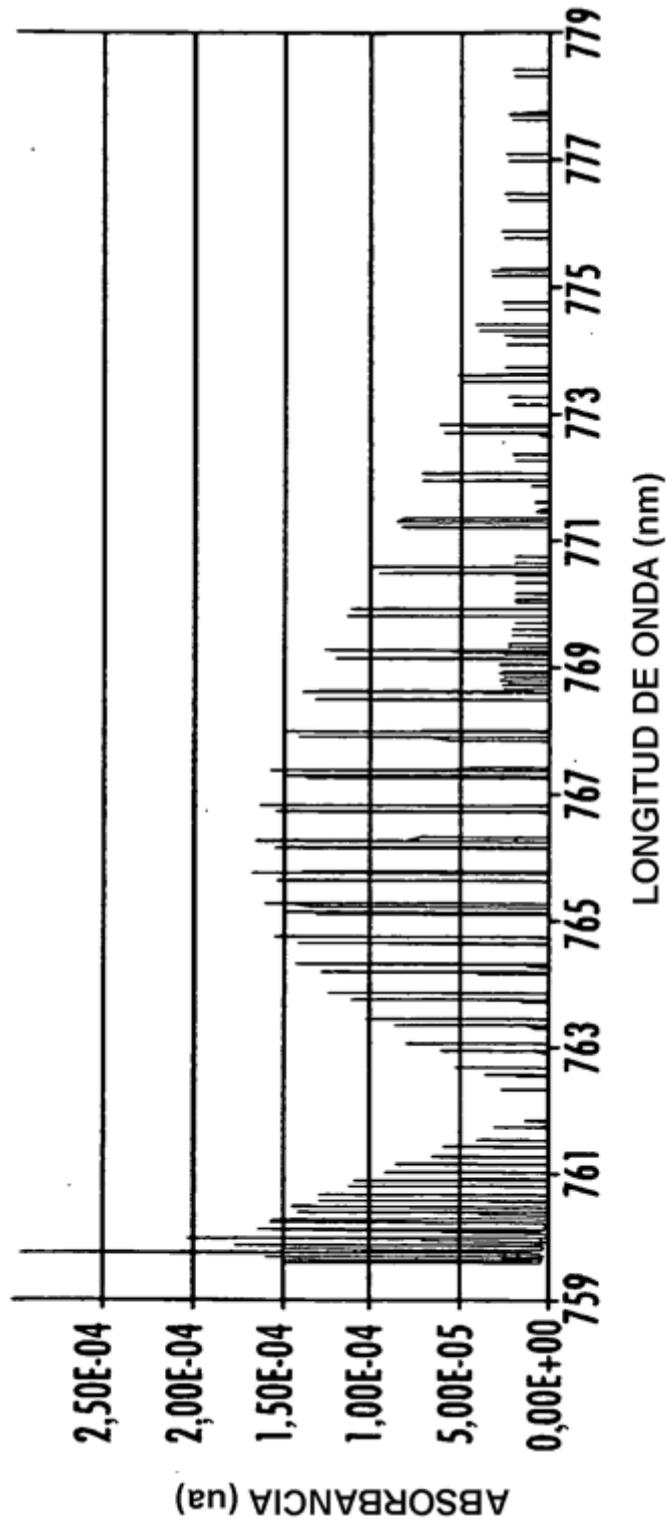


FIG. 5

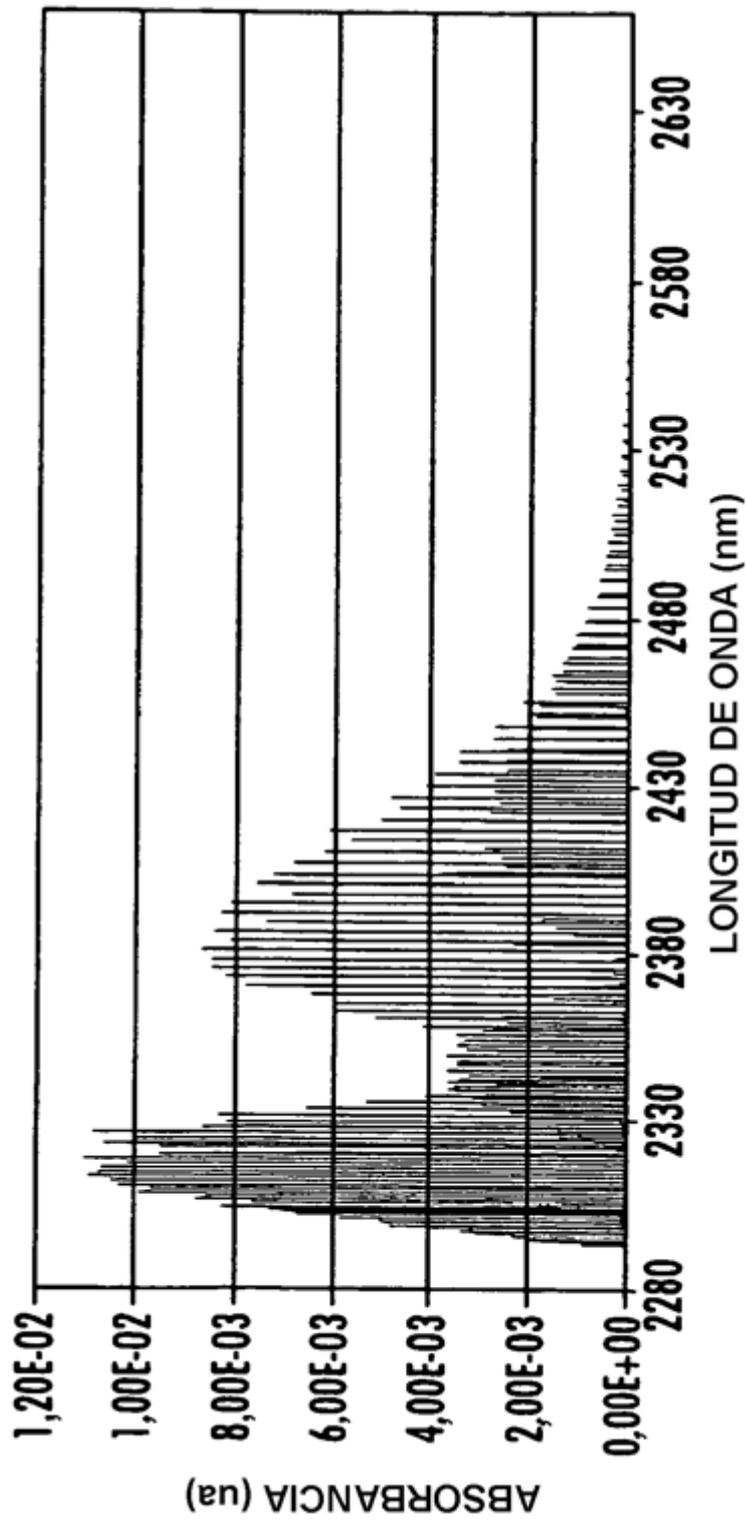


FIG. 6

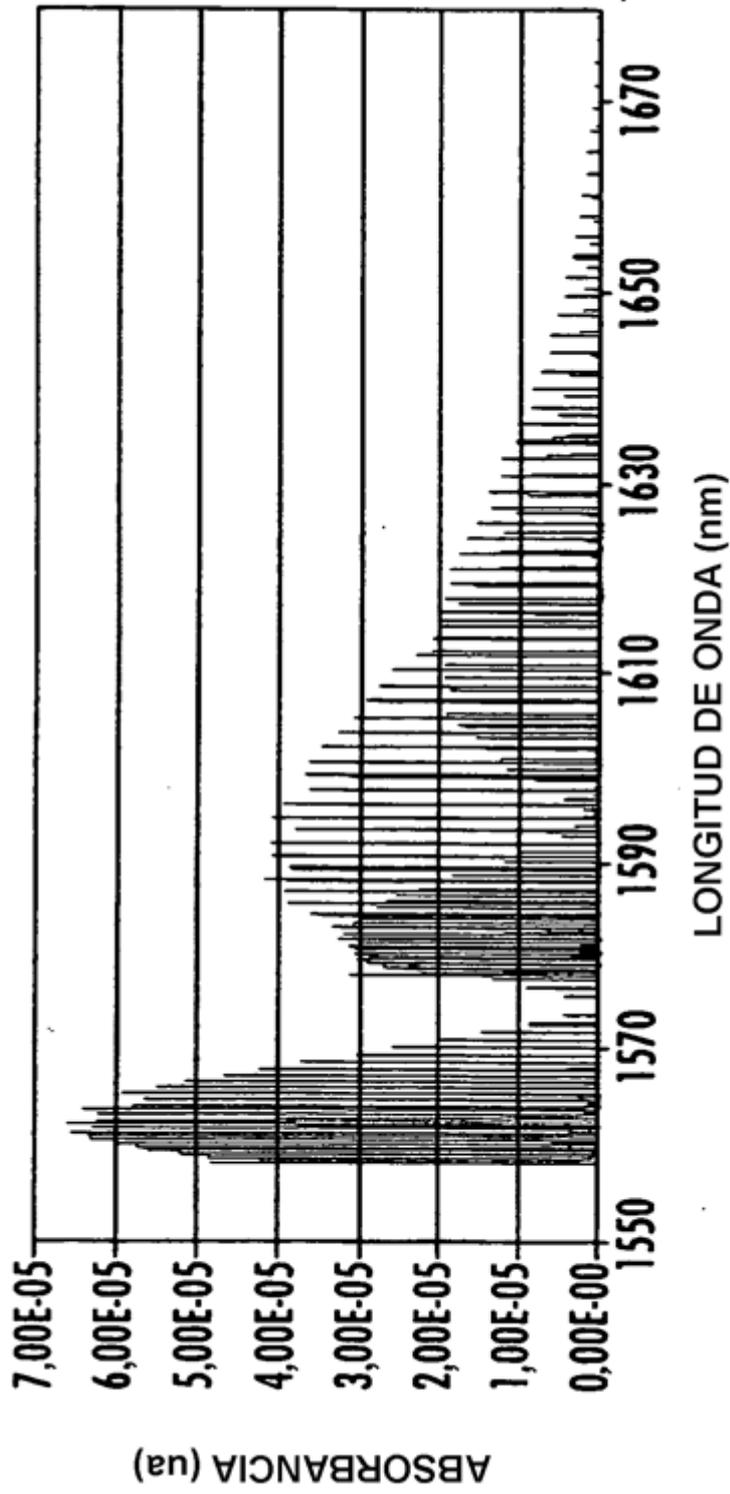


FIG. 7

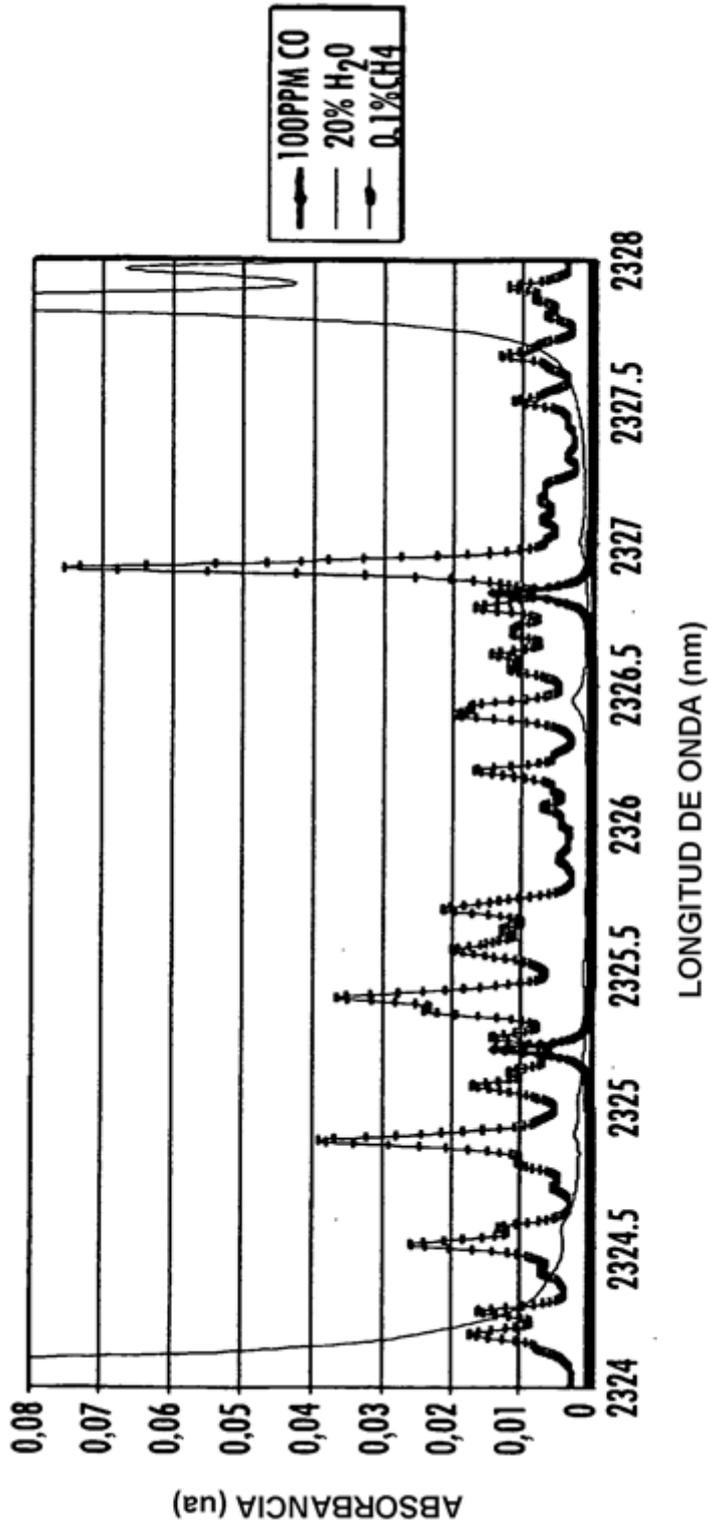


FIG. 8

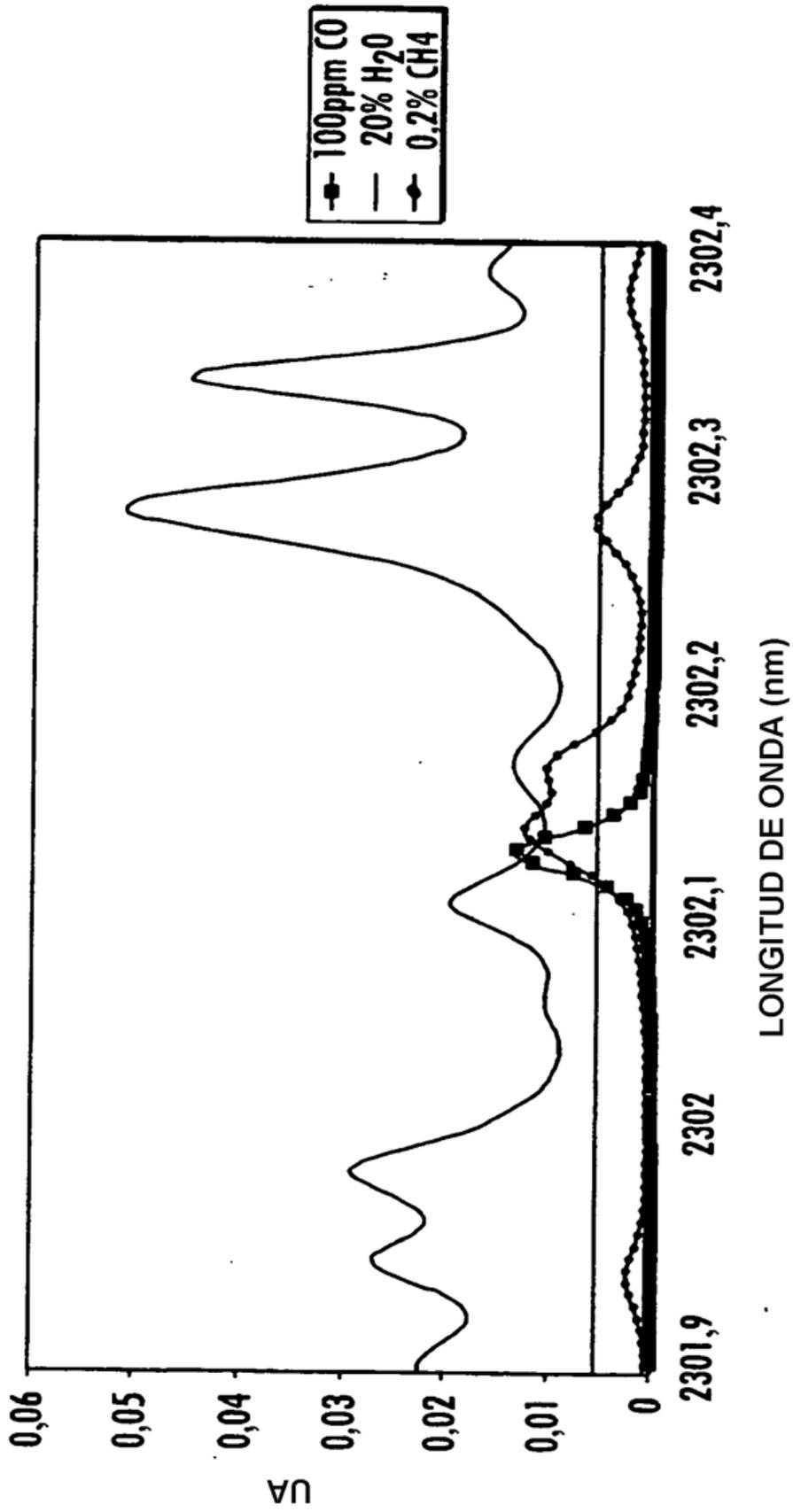


FIG. 9

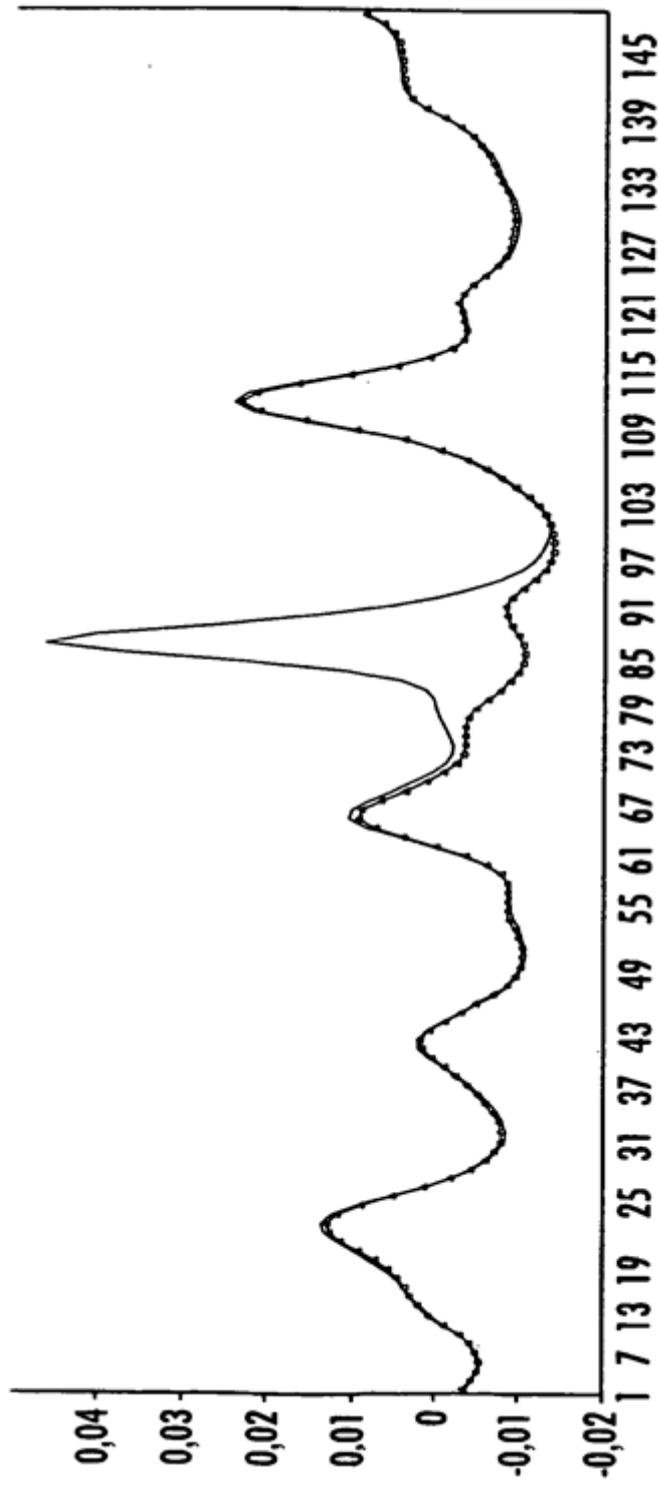


FIG. 10