

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 930**

51 Int. Cl.:

G01N 30/02 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2006 PCT/US2006/030917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.02.2007 WO07019517**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2006 E 06789588 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 1949091**

54 Título: **Método de análisis de gas**

30 Prioridad:

08.08.2005 US 706330 P
07.08.2006 US 500131

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2017

73 Titular/es:

LINDE LLC (100.0%)
200 Somerset Corporate Blvd., Suite 7000
Bridgewater, NJ 08807, US

72 Inventor/es:

JAIN, RAVI y
CHEN, YUDONG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 611 930 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

Método de análisis de gas

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención proporciona un método para analizar gases. Más particularmente, esta invención proporciona un método para analizar la cantidad de impurezas en el dióxido de carbono durante el proceso de producción y/o purificación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 El dióxido de carbono se utiliza en un número de aplicaciones industriales y domésticas, muchas de las cuales requieren que el dióxido de carbono esté libre de distintas impurezas. Desafortunadamente, el dióxido de carbono obtenido a partir de fuentes naturales tales como pozos de gas, procesos químicos, procesos de fermentación o producido en la industria, particularmente el dióxido de carbono producido por la combustión de productos de hidrocarburos, a menudo contiene niveles de impureza de compuestos de azufre tales como sulfuro de carbonilo (COS) y sulfuro de hidrógeno (H₂S), compuestos oxigenados tales como acetaldehídos y alcoholes, y compuestos aromáticos tales como benceno. Cuando el dióxido de carbono está destinado a ser utilizado en una aplicación que requiere que el dióxido de carbono sea de alta pureza, tal como en la fabricación y limpieza de alimentos y bebidas carbonatadas, productos médicos y dispositivos electrónicos, los compuestos de azufre y otras impurezas de hidrocarburos contenidos en la corriente de gas deben ser eliminados hasta niveles muy bajos antes de su utilización. El nivel de eliminación de impurezas requerido varía de acuerdo con la aplicación de dióxido de carbono. Por ejemplo, para la aplicación de bebidas el nivel total de azufre en el dióxido de carbono (CO₂) debería estar idealmente por debajo de 0,1 ppm y los hidrocarburos aromáticos necesitan estar por debajo de 0,02 ppm. Para aplicaciones de limpieza electrónica se requiere la eliminación de hidrocarburos pesados por debajo de 0.1 ppm.

25 Con el fin de asegurar que los métodos de purificación están eliminando impurezas a los niveles requeridos se necesitan métodos de análisis fiables y rentables para medir impurezas tales como compuestos de azufre, aldehídos, alcoholes y compuestos aromáticos a niveles muy bajos (ppm y ppb). Hay disponibles distintos métodos para el análisis de estas impurezas e incluyen cromatógrafos de gas con distintos detectores, analizadores de hidrocarburos totales y de azufre total, GC/MS y algunos detectores basados en infrarrojos. La mayoría de los métodos de análisis disponibles cuestan decenas de miles de dólares y son prohibitivos para muchas plantas de producción y purificación de dióxido de carbono. Ejemplos de documentos anteriores son WO-A-03/006374, WO-A-2004/077015 y US-B1-6 511 528. El documento WO-A-03/006374 incluye una descripción de un método para analizar impurezas en tetrafluorosilano de alta pureza. El gas es llevado a contacto con un adsorbente para separar las impurezas del tetrafluorosilano. Se utiliza un portador de gas para introducir las impurezas en un cromatógrafo de gas para analizar las impurezas. El documento WO-A-2004/077015 se refiere a un método para analizar concentraciones de contaminantes en una corriente de fluido de proceso. Toda la corriente de fluido de proceso es hecha pasar a través de un adsorbente para adsorber contaminantes. El adsorbente es aislado de la corriente de fluido de proceso, y se procede a la desorción de los contaminantes de la misma y al análisis. El documento US-B1-6 511 528 describe un método para purificar dióxido de carbono por una combinación de óxido metálico, gel de sílice y adsorbentes de carbono activado.

35 La presente invención proporciona un método de análisis simple, eficiente y de menor coste para distintas impurezas en gases tales como dióxido de carbono durante la producción, purificación y utilización.

RESUMEN DE LA INVENCION

40 La presente invención proporciona un método para medir la concentración de impurezas durante la purificación de un gas que comprende: a) hacer pasar una corriente de gas que contiene impurezas a un medio de adsorción de gas durante un período de tiempo a temperaturas ambiente o superiores para adsorber las impurezas en el mismo; b) detener el flujo de la corriente de gas; y c) proceder a la desorción y análisis de la corriente de gas resultante utilizando un detector, caracterizado por que el gas que está siendo purificado es dióxido de carbono y la corriente de gas es una muestra del gas que está siendo purificado...

45 La presente invención también proporciona un método analítico para medir la concentración de impurezas durante la producción y purificación de dióxido de carbono que comprende: a) hacer pasar una corriente de gas que contiene impurezas a un medio de adsorción de gas durante un período de tiempo a temperaturas ambiente o superiores para adsorber las impurezas en el mismo; b) detener el flujo de la corriente de gas; y c) proceder a la desorción y análisis de la corriente de gas resultante utilizando un detector.

55 El medio de adsorción de gas puede ser un lecho de adsorción compacto en un cromatógrafo. El cromatógrafo puede ser un cromatógrafo de gas. El detector puede ser un detector de ionización de llama (FID) y un detector de ionización fotométrico (PID) para detectar impurezas de hidrocarburos y un detector tal como el detector fotométrico de llama (FPD), el detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD) y el detector fotométrico de llama (PFPD) para detectar compuestos relacionados con el azufre.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Aunque la memoria concluye con las reivindicaciones que apuntan claramente el contenido que las solicitantes consideran como su invención, la invención se comprendería mejor cuando se toma en conexión con el único dibujo adjunto en el que la fig. 1 es una descripción detallada del esquema analítico.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El dióxido de carbono que es típicamente producido para operaciones industriales tiene un número de impurezas presentes en él. Estas impurezas serán a menudo una preocupación para muchas utilidades del dióxido de carbono, pero en la producción de productos destinados al consumo humano tales como las bebidas carbonatadas, y la fabricación de compuestos electrónicos la pureza del dióxido de carbono es una cuestión primordial y puede influir en el sabor, calidad, y conformidad legal del producto terminado.

El dióxido de carbono impuro que se puede obtener a partir de cualquier fuente disponible de dióxido de carbono contendrá típicamente como impurezas compuestos de azufre tales como sulfuro de carbonilo, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, dióxido de azufre y mercaptanos, impurezas de hidrocarburos tales como aldehídos, alcoholes, compuestos aromáticos, propano, etileno, y otras impurezas tales como agua, y monóxido de carbono. Esta invención describe nuevos métodos para el análisis de algunas de las impurezas. Los conceptos de esta invención no están limitados al dióxido de carbono y son aplicables al análisis de impurezas en otros gases.

Para los fines de esta invención se analizan distintas impurezas en dióxido de carbono por un analizador de azufre y un analizador de hidrocarburos. Se pueden utilizar otros detectores cuando se analizan otras impurezas tales como halocarburos en otros gases. Para el dióxido de carbono, los dos analizadores podrían estar en una sola unidad tal como un cromatógrafo de gas o podrían estar en unidades separadas. Antes del análisis, se concentran distintas impurezas de azufre y de hidrocarburo para aumentar sus cantidades en la muestra. Esta operación mejora los límites de detección para distintos analizadores. Esto es particularmente útil para impurezas tales como benceno que se requiere que sean eliminadas por debajo de 20 ppb para aplicaciones de bebidas. El método implica adsorber las impurezas durante varios minutos sobre un adsorbente selectivo para que las impurezas sean analizadas. Para concentrar el benceno se puede utilizar un adsorbente tal como Poropak Q. Después de adsorber las impurezas la columna adsorbente es calentada rápidamente y las impurezas son enviadas a la columna de separación y luego al detector para su cuantificación. Si se utiliza un cromatógrafo de gas para el análisis la columna adsorbente puede estar dentro del horno de cromatografía de gases o fuera de él. Para reducir los gastos es preferible tener la columna de separación y la columna de adsorción dentro del horno GC.

La concentración de impurezas antes del análisis permite la utilización de detectores de coste inferior para el análisis de distintas impurezas. Por ejemplo para medir 20 ppb de benceno en el producto de dióxido de carbono se necesita un detector de fotoionización (PID) caro aunque después de la concentración de la muestra se puede utilizar un detector de ionización de llama (FID) más barato. También, para detectar impurezas de azufre en el intervalo de 20 a 50 ppb se necesita un detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD) caro aunque después de la concentración de la muestra se puede utilizar un detector fotométrico (FPD) de llama más barato.

La unidad analizadora de azufre analizará bien el azufre total o bien especies de azufre individuales durante distintas etapas del proceso. Para el dióxido de carbono del tipo para bebidas el azufre total en el producto excluyendo el dióxido de azufre necesita estar por debajo de 0,1 ppm y el dióxido de azufre necesita estar por debajo de 1 ppm. Para la medición de azufre total, las impurezas de azufre se oxidan a dióxido de azufre en un reactor catalítico con un catalizador tolerante al azufre o dentro de un generador de ozono basado típicamente en descarga de corona. El dióxido de azufre es analizado después de la oxidación utilizando un detector específico de azufre tal como un detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD), un detector fotométrico de llama (FPD) o un detector fotométrico de llama pulsatoria (PFPD). Cuando se requiere la evolución de especies de compuestos de azufre las impurezas de azufre se pueden concentrar opcionalmente y ser enviadas directamente a una columna de separación y al detector puenteando la unidad de oxidación.

El analizador de hidrocarburos analizará tanto los hidrocarburos totales (como el metano) como las especies de hidrocarburos individuales en distintas etapas del proceso. Para el dióxido de carbono del tipo para bebidas los hidrocarburos totales en el producto necesitan estar por debajo de 50 ppm con diferente límite para componentes individuales tales como benceno (<20 ppb), acetaldehído (<0,1 ppm) y metanol (<10 ppm). Para aplicaciones electrónicas de alta pureza los hidrocarburos pesados (>C₃) necesitan estar por debajo de 0,1 ppm. Para la medición de hidrocarburos totales tanto el concentrador de la muestra como la columna de separación son puenteados y la muestra es enviada directamente a un FID para su medición. Para la medición de especies de hidrocarburos individuales la muestra es enviada a un concentrador, y una columna de separación y enviada a un detector FID para su análisis.

Los detalles del sistema analítico se han dado en la fig. 1. En la fig. 1, la tubería 14 es la tubería de alimentación al esquema analítico. La tubería 16 dirigirá una parte de la muestra de gas a través de la válvula 18 y la tubería 26 a una válvula 28A de múltiples puertos. Un gas portador tal como nitrógeno es dirigido a través de la tubería 20 y de la válvula 22 para conectar con la tubería 26 y mezclarse con la muestra de gas.

La tubería 30 dirige la muestra de gas a un concentrador 42A, a una columna de gas 43A y luego a un detector 44. Los datos analíticos recogidos de este detector son dirigidos a lo largo de la tubería 48 a una señal a un integrador/ordenador que no se ha mostrado. Para el análisis de especies de hidrocarburos se puede utilizar un FID (detector de ionización de llama).

5 Una parte adicional de la muestra de gas es dirigida a lo largo de la tubería 14 a la tubería 32 donde es combinada con aire que entra a través de la tubería 34. Esta muestra de gas es dirigida a un catalizador de oxidación de azufre opcional o a un generador de ozono 36 y a través de la tubería 38 a una válvula 28B de múltiples puertos. La tubería 39 dirige la muestra a un concentrador 42B, a una columna de separación 43B y a otro detector 46. Para la detección de impurezas de azufre el detector 46 puede ser un FPD (detector fotométrico de llama). La tubería 52 sale del detector 46 y entrega los datos analíticos a una señal al integrador/ordenador, no mostrado.

El horno de cromatografía de gas 65 encerrará tanto los detectores tales como las unidades de detección de azufre como de hidrocarburos pero también acompañará la columna del concentrado y la columna de cromatografía de gas en una unidad integral. Esto es preferido para reducir el coste total del sistema analítico.

15 Las válvulas 28A y 28B en la fig. 1 tienen muestras procedentes de distintas ubicaciones en el proceso de purificación conectado a ellas y la ubicación de la muestra puede ser controlada con un ordenador. Esto permite la supervisión de las impurezas en distintas etapas en el proceso.

Las señales procedentes de los detectores son convertidas a concentración de distintas impurezas a través de un integrador y/u ordenador y la información puede ser visualizada para la utilización del operador de producción o transmitida a una ubicación central. Debería haber un aumento de impurezas u otra lectura de datos que indique que no se han cumplido los niveles de pureza requeridos, luego el operador puede pausar o detener el proceso de purificación mientras se investiga la anomalía.

20 El aparato y procesos de la presente invención están diseñados para abordar las preocupaciones con las impurezas del dióxido de carbono, particularmente con dióxido de carbono alimentado en el punto de utilización en el proceso de los fabricantes. Purificando y analizando al mismo tiempo, el operador de la instalación de producción puede confiar en una alimentación constante de dióxido de carbono de calidad asegurada.

25 Las industrias o los clientes donde la presente invención tendrá utilidad incluyen pero no están limitados a la fabricación y limpieza de alimentos; la fabricación de productos electrónicos, componentes electrónicos y subconjuntos; la limpieza de productos médicos; el carbonatado de refrescos, cerveza y agua; la cobertura de depósitos y recipientes de almacenamiento que contienen líquidos o polvos inflamables; la cobertura de materiales que podrían degradarse con el aire, tales como aceite vegetal, especias, y fragancias.

Ejemplo 1

35 Una muestra que contiene 1 ppm de benceno en dióxido de carbono en un caudal de 50 cc/min fue hecha pasar a través de diferentes columnas de 2,0"x1/8" (5 cm x 0,3 cm) compactadas con alúmina activada, gel de sílice, zeolita DAY y Poropak Q, respectivamente. La columna estaba dentro de un horno de cromatografía de gas a 50 °C y conectada a un detector FID. El flujo de muestra fue hecho continuar durante aproximadamente 10 minutos y no se observó ninguna filtración de benceno para ninguna de las columnas.

40 El flujo de muestra fue detenido y se hizo pasar nitrógeno como gas portador a través de la columna. El horno de columna fue calentado a 150 °C en menos de un minuto y la salida de la columna fue supervisada utilizando el detector FID. Se observó una desorción de benceno muy pequeña para alúmina activada, gel de sílice y DAY debido a su fuerte afinidad con el benceno. Sin embargo, para Poropak Q se procedió a la desorción de toda la cantidad de benceno en menos de 1 minuto.

45 Para Poropak Q se obtuvo un factor de concentración 500 comparado con un bucle de muestra de 1 cc. Asumiendo un límite de detección de benceno de 0,5 ppm para el detector FID, la técnica de concentración de muestra permite la medición de concentraciones de benceno tan bajas como 1 ppb utilizando el mismo detector. La técnica es aplicable a otras impurezas tales como aldehídos y alcoholes. La técnica también es aplicable a otros gases y otras impurezas.

50 La presente invención es particularmente adecuada para el análisis de impurezas en un producto parcialmente purificado o el producto final ya que niveles inferiores de impurezas en las corrientes de gas no requieren una capacidad de adsorción elevada en los concentradores 42A y 42B que operan a temperaturas ambiente y superiores. También, los adsorbentes en estos concentradores necesitan ser adsorbentes débiles (tal como Poropak Q para benceno) de modo que se puede proceder fácilmente a la desorción de las impurezas cuando el horno GC es calentado. Los adsorbentes fuertes tales como zeolitas y alúmina activada pueden no trabajar bien cuando se endurecen más para la desorción de impurezas a partir de ellos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para medir la concentración de impurezas durante la purificación de un gas que comprende:
 - a) hacer pasar una corriente de gas que contiene impurezas a un medio de adsorción de gas durante un período de tiempo a temperaturas ambiente y superiores para adsorber las impurezas en el mismo;
 - 5 b) detener el flujo de la corriente de gas; y
 - c) proceder a la desorción y análisis de las impurezas utilizando un detector caracterizado por que el gas que está siendo purificado es dióxido de carbono y la corriente de gas es una muestra del gas que está siendo purificado.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que las impurezas son seleccionadas a partir del grupo que consiste en H₂S, COS, sulfuro de dimetilo, benceno, aldehídos, alcoholes de cadena de carbono de corta longitud, e hidrocarburos.
- 10 3. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio de adsorción de gas comprende un lecho compacto en un cromatógrafo de gas.
4. Un método según la reivindicación 4, en el que se procede a la desorción de las impurezas de un lecho compacto a través de una columna de separación de gas.
- 15 5. Un método según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que el cromatógrafo de gas contiene un dispositivo analítico para medir impurezas de compuestos orgánicos seleccionadas a partir del grupo que consiste en benceno, aldehídos, alcoholes de cadena de corta longitud e hidrocarburos.
6. Un método según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que el cromatógrafo de gas comunica con un dispositivo analítico para medir compuestos de azufre.
- 20 7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el detector es seleccionado a partir de un detector de ionización de llama (FID) y un detector de ionización fotométrico (PID) para detectar impurezas de hidrocarburos, y un detector fotométrico de llama (FPD), un detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD) y un detector fotométrico de llama (PFPD) para detectar compuestos relacionados con el azufre.
- 25 8. Un método según la reivindicación 4 o la reivindicación 5 o la reivindicación 6 cuando es dependiente de la reivindicación 5, en el que se procede a la desorción de las impurezas deteniendo el flujo de la corriente de gas y aumentando la temperatura del cromatógrafo de gas.

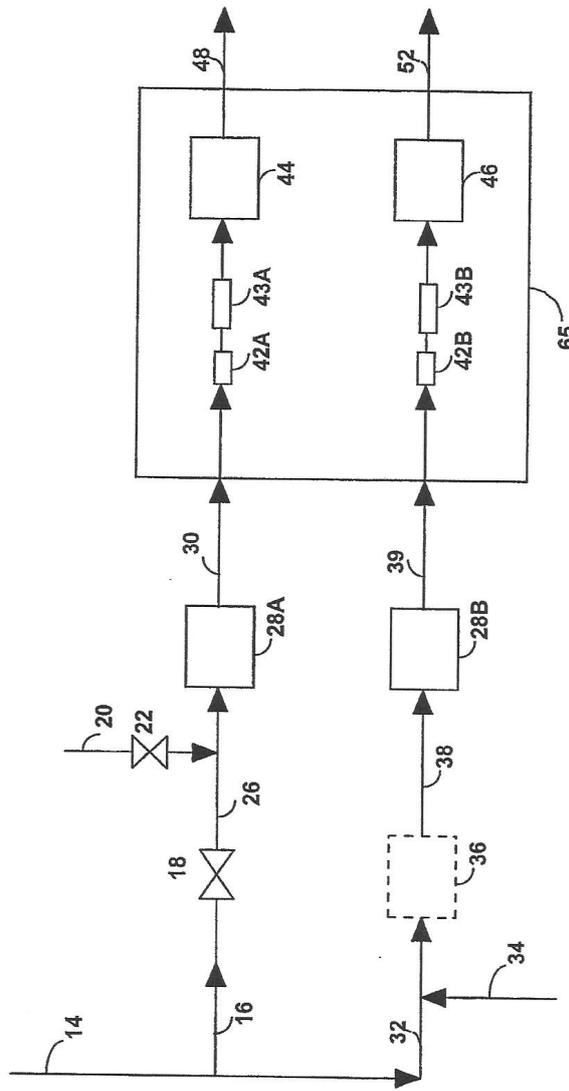


Figura 1