(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 811 253**

(51) Int. CI.:

G01N 21/3504 (2014.01)
G01J 3/42 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2014 PCT/FI2014/050670**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028720**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2014 E 14840748 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3042181**

(54) Título: **Método y aparato para determinar el contenido de siloxano de un gas**

(30) Prioridad:

02.09.2013 FI 20135884

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2021

(73) Titular/es:

QUALVISTA LTD (100.0%)
Valimotie 13A
00380 Helsinki, FI

(72) Inventor/es:

RÄSÄNEN, JAAKKO;
KAJOLINNA, TUULA y
ARNOLD, MONA

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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 y aparato para determinar el contenido de siloxano de un gas

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con un método y un aparato para medir el contenido de siloxano de un gas mediante análisis infrarrojo no dispersivo.

Antecedentes de la invención

El biogás es una fuente importante de energía renovable. El biogás se puede producir a partir de materia orgánica por digestión, por ejemplo, en plantas de tratamiento de aguas residuales, plantas de tratamiento de residuos y plantas anaerobias en sitios agrícolas. También se puede recoger en vertederos. Por lo tanto, el término "biogás" se utiliza en este documento como un término común para referirse a cualquiera de "biogás", "gas de vertedero", "gas digestor", etc. Los componentes principales del biogás son metano CH_4 y dióxido de carbono CO_2, y típicamente también comprende pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno H_2S, humedad, y siloxanos como impurezas. El uso de biogás como fuente de energía se basa en la combustión liberadora de energía de sus componentes. El biogás se usa típicamente como combustible en motores de gas, turbinas de gas, microturbinas y celdas de combustible que producen electricidad. También se puede quemar para producir calor.

Los siloxanos son compuestos organosilícicos semivolátiles, que se utilizan en una serie de aplicaciones industriales y en productos de consumo, tal como cosméticos y lubricantes. Como un resultado de su amplio uso, una cantidad sustancial de siloxanos termina en vertederos y aguas residuales, donde se volatilizan en gas de vertedero o gas digestor. Los siloxanos en el biogás suelen ser compuestos organosilícicos. Un siloxano es un grupo funcional en química de organosilicio con el enlace Si-O-Si.

El creciente interés en la producción de biogás y energía renovable en la gestión de residuos y el tratamiento de aguas residuales ha generado una preocupación importante por la presencia de siloxanos en el biogás. Los siloxanos como compuestos gaseosos no son reactivos o corrosivos como tales, pero forman sílice abrasiva dura como un depósito sobre varias superficies del equipo en el que se utiliza biogás. Tal depósito también actúa como un aislante térmico y eléctrico. Este depósito puede causar daños graves, tal como incrustaciones, corrosión y una menor producción de energía en el equipo de utilización de biogás.

La Tabla 1 enumera algunos siloxanos que se producen más comúnmente en el gas digestor. Con base en su estructura molecular, los siloxanos se dividen comúnmente en siloxanos lineales (indicados con "L") y cíclicos (indicados con "D"). La concentración de siloxano de biogás generalmente está en un intervalo de 0-50 mg/m^3, típicamente por debajo de 10 mg/m^3.

Tabla 1.

Compuesto	Abreviación	Punto de ebullición, °C
Hexametildisiloxano	L2	107
Octametiltrisiloxano	L3	153
Decametiltetrasiloxano	L4	194
Dodecametilpentasiloxano	L5	245
Hexametilciclotrisiloxano	D3	135
Octametilciclotetrasiloxano	D4	176
Decametilciclopentasiloxano	D5	211
Dodecametilciclohexasiloxano	D6	245
Trimetilsilanol	TMS	99

De acuerdo con la literatura, los siloxanos más comunes en un gas de vertedero son D3, D4, D5, L2 y L3. Además de los siloxanos, el gas del vertedero también contiene concentraciones relativamente grandes de silanol.

Para reducir los efectos nocivos anteriores de los siloxanos, el contenido de siloxano del biogás debe mantenerse o hacerse lo más bajo posible. Por ejemplo, las plantas de producción de biogás típicamente comprenden sistemas de purificación de biogás donde los siloxanos perjudiciales se eliminan del biogás mediante el uso de diversos métodos. De este modo, el contenido de siloxano se reduce antes del uso de biogás como combustible, por ejemplo, en motores

de gas. Sin embargo, el contenido de siloxano del biogás puede variar en diferentes ubicaciones e incluso en la misma ubicación durante diferentes períodos. Por lo tanto, se necesitaría una monitorización continua del contenido de siloxano antes y/o después del sistema de purificación con el fin de optimizar el funcionamiento del equipo de eliminación de siloxano cuando cambia el efecto de limpieza o cambia el contenido de siloxano del gas que se va a limpiar.

La inyección de biogás a una tubería de gas natural es otro ejemplo de aplicaciones donde se requiere una monitorización confiable del contenido de siloxano. Se establecen requisitos estrictos para la calidad del biogás que se va a inyectar a la tubería de gas natural, lo que requiere una determinación precisa del contenido de siloxano en el biogás.

La necesidad de monitorizar siloxanos en gases también se reconoce en las industrias de fabricación de plásticos y producción de semiconductores, donde se necesita la monitorización de siloxano, especialmente para controlar la calidad del aire en una sala limpia.

Tradicionalmente, el contenido de siloxano en el biogás se determina fuera de línea tomando una muestra de gas, que se analiza en un laboratorio. Los métodos utilizados en el muestreo y el análisis de laboratorio son lentos y laboriosos, y existe el peligro de pérdidas en relación con el muestreo y el almacenamiento. Los métodos en uso hoy en día no permiten la monitorización en el sitio y la monitorización directa del equipo de proceso. Los métodos de análisis más comunes se basan en una combinación de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS). Cuando el contenido de siloxano de los gases que se va a analizar es tan bajo como 0.1-5 ppm, el método de análisis exige mucho.

Existen métodos de análisis espectroscópicos que se basan en la determinación de un espectro IR completo de una muestra y que permiten un análisis exhaustivo de la composición del biogás. Por medio de analizadores de múltiples componentes con base en, por ejemplo, la espectrometría FTIR (Infrarrojo con Transformadas de Fourier), en principio es posible determinar las concentraciones de todos los componentes de gas significativos. Sin embargo, un analizador FTIR es un aparato muy costoso y complicado. Además, su uso como dispositivo de medición en línea y la evaluación de los resultados de la medición requieren una larga experiencia.

El documento US 2010/0223015 A1 divulga un método para monitorizar compuestos de siloxano en un biogás por espectrometría FTIR. Se genera un primer espectro de absorción con base en una relación de una primera medición espectral y una segunda medición espectral. La primera medición espectral es de un gas no absorbente que sustancialmente no tiene absorción infrarroja en un intervalo de longitud de onda de interés específico. La segunda medición espectral es de una muestra de gas que comprende el biogás. El método también incluye el paso de calcular una concentración de al menos un compuesto de siloxano en el biogás utilizando un segundo espectro de absorción con base en, al menos, un primer espectro de absorción individual para una concentración conocida de al menos un compuesto de siloxano. El equipo de medición es complicado y costoso.

Como un enfoque más simple y de bajo coste, el documento JP 2006098387 A divulga un analizador para medir el contenido de siloxano de un gas mediante la técnica NDIR (Infrarrojo No Dispersivo). El analizador comprende una fuente IR de banda ancha y un filtro óptico que restringe la luz que interactúa con un gas de muestra que se va a analizar y un gas de referencia a un intervalo de número de onda de 1250-770 cm^{-1}. Varios siloxanos tienen sus máximos de absorbancia dentro de este intervalo de número de onda, por lo que la presencia de siloxanos en el gas de muestra se puede determinar con base en la absorción detectada. Sin embargo, en este intervalo de número de onda, el resultado de la medición también se ve afectado por muchos otros componentes del biogás, tal como la humedad, el dióxido de carbono, el metano, etc., cuyas concentraciones son órdenes de magnitud superiores a la de los siloxanos. Por lo tanto, se necesitan medidas específicas para eliminar la influencia de los componentes del gas que interfieren. Esto hace que el analizador sea complicado y la interpretación de los resultados de medición sea un desafío. Por ejemplo, se necesita un deshumidificador o un analizador de humedad para eliminar el efecto de la humedad en las mediciones. Se utiliza un sistema detector específico en el analizador, que detecta la luz en dicho intervalo de número de onda de 1250-770 cm^{-1}.

En resumen, existe una demanda continua en el mercado de tecnología que permita un análisis en línea confiable del contenido de siloxano en gases, en particular en biogás, con costes razonables.

Propósito de la invención

El propósito de la invención es proporcionar un método y un aparato para la determinación rentable y simple del contenido de siloxano de un gas.

Resumen

El método y el aparato de la presente invención se caracterizan por lo que se presenta en las reivindicaciones 1 y 11, respectivamente.

De acuerdo con un aspecto del método, la presente invención se centra en un método para determinar el contenido de siloxano de un gas mediante análisis infrarrojo no dispersivo. Por contenido de siloxano se entiende aquí la concentración de uno o más siloxanos presentes en el gas que se va a analizar. En algunas aplicaciones, es suficiente determinar el contenido global de siloxano, que comprende la concentración general de todos los tipos de siloxano presentes en el gas en cuestión. En algunas otras aplicaciones, se puede determinar el contenido de varios tipos de grupos de siloxano de los mismos. El gas que se va a analizar por el método puede ser biogás. Por otro lado, el método también se puede usar, por ejemplo, para analizar el contenido de siloxano en el aire de un recinto limpio en la industria de semiconductores.

Por análisis infrarrojo no dispersivo (NDIR) se entiende una técnica de espectrometría específica, simple y rentable con base en el uso de absorción de luz en una banda de número de onda estrecha (o longitud de onda) seleccionada con base en los espectros de absorción de los compuestos que se van a determinar. La espectrometría NDIR, por lo tanto, difiere de ambas técnicas dispersivas donde la luz de banda ancha se dispersa en componentes de longitud de onda separados, cada uno de los cuales se analiza por separado, y por ejemplo la espectrometría FTIR (Infrarrojo con Transformadas de Fourier) con base en el uso de un interferómetro y la computación compleja de los datos brutos medidos.

El método de la presente invención comprende los pasos de proporcionar luz infrarroja en una banda de número de onda limitada seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de los siloxanos; transmitir la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada a un volumen de un gas que va a ser analizado; detectar la intensidad de la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada que pasa a través del gas que se va a analizar; y determinar el contenido de siloxano con base en la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada.

Por lo tanto, el principio básico del método es generalmente conocido en el campo del análisis NDIR: la luz infrarroja se transmite a través de un gas que se va a analizar, y se detecta su intensidad en una banda de número de onda limitada correspondiente a las bandas de absorción de los siloxanos. La disminución de la intensidad se usa como una indicación de la presencia de siloxanos en el gas que se va a analizar.

De acuerdo con la presente invención, la banda de número de onda limitada se encuentra en el intervalo de 800 a 860 cm^{-1}. Por estar en dicho intervalo se entiende aquí que la intensidad máxima de la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada se encuentra dentro de este intervalo, y que la energía de la luz infrarroja utilizada en el método se concentre dentro de dicho intervalo de número de onda de modo que ninguna cantidad significativa de energía luminosa utilizada en el método caiga fuera de este intervalo. Por ejemplo, cuando se considera el espectro de intensidad de la luz infrarroja en dicha banda de número de onda limitada, los números de onda a los que la intensidad es igual o superior a la mitad del valor de intensidad máxima preferiblemente se encuentran en dicho intervalo de 800 a 860 cm^{-1}.

Limitar la luz infrarroja utilizada en la determinación de siloxano a dicho intervalo proporciona grandes ventajas en cuanto a que la sensibilidad del método a otros compuestos presentes en el gas que se va a analizar, por ejemplo, un biogás, puede ser fuertemente reducida. Una de esas impurezas que afecta la determinación de siloxano, por ejemplo, en el proceso de banda ancha del documento JP 2006098387 A es la humedad. Los picos de absorción de los siloxanos en este intervalo limitado son inferiores a, por ejemplo, los que rodean la onda número 1000 cm^{-1}. Sin embargo, los inventores han descubierto que esta menor absorción se compensa con una sensibilidad radicalmente disminuida a, por ejemplo, la humedad.

El volumen de gas puede ser un volumen de muestra estacionario de un gas que se va a analizar. Por otro lado, puede ser un volumen a través del cual se conduce el gas como un flujo pasante continuo.

Un compuesto que tiene absorbancia en dicho intervalo de número de onda y que a menudo está presente en gases cuyo contenido de siloxano se va a determinar es dióxido de carbono. Por lo tanto, dependiendo de la ubicación precisa y el ancho de la banda de número de onda limitada, puede ser necesario compensar el efecto del dióxido de carbono sobre la absorción de luz infrarroja. Por lo tanto, en una realización, el método también comprende el paso de proporcionar el contenido de dióxido de carbono en el gas que se va a analizar, y el paso de determinar el siloxano comprende compensar el efecto del dióxido de carbono sobre la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada. Al mismo tiempo, también se puede determinar el contenido de dióxido de carbono.

Dicho proporcionar el contenido de dióxido de carbono puede comprender recibir información existente sobre el contenido de dióxido de carbono. Por otro lado, el contenido de dióxido de carbono también puede determinarse en el presente método en sí. En una realización con base en el último enfoque, el paso de proporcionar el contenido de dióxido de carbono comprende los pasos de proporcionar luz infrarroja en una banda de número de onda de compensación seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de dióxido de carbono, transmitiendo la luz infrarroja en la banda de número de onda de compensación al volumen del gas que se va a analizar, detectando la intensidad de la luz infrarroja en la banda del número de onda de compensación que pasa a través del gas que se va a analizar, y determinando el contenido de dióxido de carbono con base en la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda de compensación. Determinar también el contenido de dióxido de carbono por medio de NDIR permite el uso del mismo equipo, es decir, la misma fuente de luz y medios de detección, tanto para la banda de

número de onda limitada como para la banda de número de onda de compensación. Preferiblemente, la banda de número de onda de compensación se encuentra fuera del intervalo de 800 a 860 cm-1, es decir, fuera del intervalo en el que se encuentra la banda de número de onda limitada. Esto permite la selección de la banda del número de onda de compensación para que la absorción por los siloxanos no interfiera significativamente con la medición del dióxido de carbono. Un ejemplo de picos de absorción de dióxido de carbono adecuados, de acuerdo con los cuales se puede seleccionar la banda de número de onda de compensación, es el pico de absorción a 972 cm^{-1}.

En este documento, la expresión "con base en la absorción" en la banda de número de onda en cuestión indica, naturalmente, que la absorción en esa banda particular se utiliza para determinar las sustancias particulares en cuestión, por ejemplo, siloxanos o dióxido de carbono. Sin embargo, es importante tener en cuenta que dicha expresión no excluye el uso de información sobre absorción en alguna otra banda dentro del intervalo de 800 a 860 cm-1 también. Por lo tanto, por ejemplo, al determinar el contenido de dióxido de carbono "con base en la base de la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda de compensación", también se puede tener en cuenta la absorción en la banda de número de onda limitada (posiblemente con dos o más subbandas). Esto también se aplica a la inversa, de modo que, en la determinación del contenido de siloxano, también se puede utilizar la absorción en la banda del número de onda de compensación. El algoritmo preciso utilizado para la determinación real del contenido de los diferentes compuestos se puede ajustar de acuerdo con los detalles de las bandas de número de onda utilizadas en las mediciones de intensidad.

De manera similar al dióxido de carbono, también se puede determinar y tener en cuenta el metano en la determinación del contenido de siloxano, ya sea recibiendo un contenido de metano determinado o determinando el contenido de metano por medio de otra banda de número de onda de compensación.

Muchos de los siloxanos cíclicos y lineales más comunes tienen bandas de absorción en el intervalo de número de onda de 800 a 860 cm^{-1}. Por lo tanto, en principio, cualquier banda de número de onda limitada que se encuentre dentro de dicho intervalo puede usarse para determinar el contenido de siloxano en el gas que se va a analizar. Sin embargo, debido a los diferentes espectros de absorción de diferentes tipos de siloxano, la precisión de la determinación del contenido general de siloxano puede verse fuertemente afectada por los tipos de siloxano presentes en el gas. Por ejemplo, para la misma concentración, un tipo de siloxano con una baja absorbancia en la banda de número de onda limitada puede dar como resultado un contenido de siloxano determinado mucho más bajo que otro tipo de siloxano con una absorbancia más fuerte. Por lo tanto, en una realización, la banda de número de onda limitada comprende una primera subbanda y una segunda subbanda, y en el paso de determinar el contenido de siloxano, el contenido de siloxano se determina con base en la absorción de luz infrarroja en las subbandas primera y segunda. Con una selección adecuada de las dos subbandas de acuerdo con las bandas de absorción de los diferentes tipos de siloxano y con un algoritmo adecuado, es posible determinar de manera confiable el contenido general de siloxano. Como un ejemplo, una de las sub-bandas puede cubrir una parte importante de todo el intervalo de 800 a 860 cm^{-1}, mientras que la otra subbanda puede ser más estrecha y ajustada para que coincida con algunas bandas de absorción de siloxano específicas. También es posible usar dos subbandas estrechas, y también más de dos subbandas.

Además de, o en lugar del contenido global de siloxano, en algunas aplicaciones se desea conocer los contenidos parciales de los siloxanos cíclicos y lineales. Por lo tanto, en una realización donde se usan dos subbandas, el paso de determinar el contenido de siloxano comprende un paso de determinar el contenido de los siloxanos cíclicos y lineales con base en la absorción de luz infrarroja en las subbandas primera y segunda.

En principio, la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada puede producirse por medio de una o más fuentes de luz de banda estrecha que emiten en dicha banda. Como alternativa a esto, en una realización, el paso de proporcionar la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada comprende los pasos de generar luz infrarroja, con un espectro de emisión posiblemente amplio, y filtrar la luz infrarroja para limitarla a la banda de número de onda limitada. Esto permite, por ejemplo, el uso de fuentes térmicas de banda ancha de bajo coste. Por otro lado, la misma fuente de banda ancha puede usarse para producir luz tanto en la banda de número de onda limitada como en la banda de número de onda de compensación.

Preferiblemente, el paso de filtrar la luz infrarroja se realiza antes del paso de transmitir la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada al volumen de gas que se va a analizar.

En las realizaciones anteriores, se pueden usar equipos y procesos tales como los conocidos en la técnica. Por ejemplo, la luz infrarroja en las bandas de número de onda deseadas puede ser producida y detectada por fuentes, filtros y detectores de infrarrojo conocidos. Los principios conocidos para formar cámaras de muestra se pueden usar para implementar mediciones continuas en línea. Las mediciones en la banda de número de onda limitada, posiblemente incluyendo las subbandas, y en la posible banda de número de onda de compensación pueden separarse en el espacio mediante el uso de detectores y rutas ópticas separadas para cada banda de número de onda. Alternativamente, pueden separarse en el tiempo midiendo la intensidad en diferentes bandas alternativamente. Esto se puede implementar, por ejemplo, mediante el uso de filtros montados en una rueda monocromadora giratoria.

La determinación del contenido de siloxano tiene muchas aplicaciones, en particular en diversos procesos de manipulación de biogás. En una realización, el método comprende además el paso de producir, con base en el

contenido de siloxano determinado, una señal de control para controlar un proceso de manejo de biogás que puede ser, por ejemplo, uno de un proceso de purificación de biogás y un proceso de inyección de biogás para inyectar biogás en una tubería de gas natural. La señal de control puede ser cualquier señal para usar en dicho proceso. Por ejemplo, puede ser una simple señal de alarma que indica que el contenido de siloxano excede un límite predeterminado. Dicha señal de alarma se puede utilizar, por ejemplo, para detener la inyección de biogás o para ajustar el funcionamiento de un aparato de purificación. También se puede usar para estimar los ciclos de mantenimiento de los equipos que utilizan el biogás analizado, tal como motores de gas, turbinas o celdas de combustible.

El método de la presente invención puede llevarse a cabo como una medición continua en línea a lo largo de un equipo de proceso de gas, en el que el gas que se va a analizar es conducido como un flujo continuo desde una tubería de gas hasta una estación de medición y viceversa.

Lo que se indica anteriormente con respecto a los detalles y ventajas del método de la presente invención se aplica, mutatis mutandis, también al aparato de la presente invención discutido a continuación. Lo mismo se aplica al revés.

De acuerdo con un aspecto del aparato, la presente invención se centra sobre un aparato para determinar el contenido de siloxano de un gas mediante análisis infrarrojo no dispersivo.

El aparato comprende una cámara de muestra para recibir un gas que se va a analizar, preferiblemente como un flujo pasante continuo para permitir mediciones en línea donde el gas que se va a analizar es conducido desde una tubería de gas hasta una estación de medición y viceversa. Por otro lado, la cámara de muestra también se puede configurar para formar una parte integral de una tubería de gas existente para permitir verdaderas mediciones en línea.

El aparato también comprende una disposición de iluminación configurada para producir luz infrarroja en una banda de número de onda limitada seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de los siloxanos, y para transmitir la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada a través de la cámara de muestra. La disposición de iluminación puede comprender una o más fuentes de luz y ópticas, por ejemplo, lentes. Además, el aparato comprende un detector para detectar la intensidad de la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada que pasa a través de la cámara de muestra.

Finalmente, el aparato también comprende al menos una memoria y al menos un procesador acoplado a la memoria, donde la memoria comprende instrucciones de código de programa configuradas para, cuando se ejecutan por el procesador, hacer que el aparato determine el contenido de siloxano con base en la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada. La memoria y el procesador pueden implementarse como un equipo específico de la aplicación, pero también pueden ser parte de un ordenador estándar.

En general, todos los elementos del aparato como se definieron anteriormente pueden estar basados en componentes y dispositivos como los conocidos en la técnica, especialmente en el campo de la espectrometría NDIR. Por lo tanto, no se da una explicación detallada de esto en este documento. Además de los elementos especificados anteriormente, un aparato completo puede comprender naturalmente también otros componentes y elementos, tales como la electrónica de medición apropiada para llevar a cabo el control de las fuentes de luz y procesar las señales medidas por el detector.

De acuerdo con la presente invención, la banda de número de onda limitada se encuentra en el intervalo de 800 a 860 cm^{-1}. Como se discutió anteriormente en el contexto del método de la presente invención, esto proporciona grandes ventajas en una precisión de determinación mejorada y una sensibilidad cruzada disminuida a otros compuestos contenidos en el gas que se va a analizar.

Para tener en cuenta el efecto del dióxido de carbono sobre la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada, el aparato está configurado preferiblemente adicionalmente para proporcionar el contenido de dióxido de carbono en el gas que se va a analizar, en el que se configuran las instrucciones del código del programa para hacer que el aparato compense el efecto del dióxido de carbono sobre la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada. En una realización, la disposición de iluminación está configurada además para producir luz infrarroja en una banda de número de onda de compensación seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de dióxido de carbono y para transmitir la luz infrarroja en la banda de número de onda de compensación a través de la cámara de muestra; el detector está configurado además para detectar la intensidad de la luz infrarroja en la banda del número de onda de compensación que pasa a través de la cámara de muestra; y las instrucciones del código del programa están configuradas para hacer que el aparato determine el contenido de dióxido de carbono con base en la absorción de luz infrarroja en la banda del número de onda de compensación. Por lo tanto, en esta realización, el aparato está configurado para medir la absorción infrarroja tanto en la banda de número de onda limitada como en la banda de número de onda de compensación. Estas mediciones se utilizan para determinar el contenido de siloxano teniendo en cuenta también el dióxido de carbono presente en el gas. Preferiblemente, la banda del número de onda de compensación se encuentra fuera del intervalo de 800 a 860 cm^{-1} para evitar que los siloxanos interfieran con la determinación del contenido de dióxido de carbono. Se pueden usar las mismas fuentes de luz y detectores para las dos bandas de número de onda.

En una realización, la banda de número de onda limitada comprende una primera subbanda y una segunda subbanda, y las instrucciones del código del programa están configuradas para hacer que el aparato determine el contenido de siloxano con base en la absorción de luz infrarroja en las subbandas primera y segunda. En una realización particular con base en tales dos subbandas, las instrucciones del código del programa están configuradas para hacer que el aparato determine los contenidos de los siloxanos cíclicos y lineales con base en la absorción de luz infrarroja en las subbandas primera y segunda.

La disposición de iluminación puede comprender fuentes infrarrojas de banda estrecha que emiten en las bandas de número de onda deseadas. Alternativamente, en una realización preferida, la disposición de iluminación comprende una fuente de luz para generar luz infrarroja en una banda de emisión posiblemente amplia, y una disposición de filtro configurada para filtrar la luz infrarroja para limitarla a la banda de número de onda limitada. En consecuencia, también la luz infrarroja en la banda de número de onda de compensación se puede producir filtrando inicialmente la luz de banda ancha por medio de una disposición de filtro. Por lo tanto, la disposición de filtro puede comprender filtros separados para la banda de número de onda limitada, que posiblemente comprende las subbandas, y para la banda de número de onda de compensación. Se pueden montar los diferentes filtros, por ejemplo, en una rueda monocromadora giratoria, en la que la luz transmitida a la cámara de muestra se filtra alternativamente a la banda de número de onda limitada y la banda de número de onda de compensación.

Preferiblemente, la disposición de filtro está configurada para filtrar la luz infrarroja antes de que se transmita a través de la cámara de muestra. Al filtrar la luz infrarroja antes de que ingrese a la cámara de muestra, se puede evitar la fluorescencia y algunos otros efectos no deseados posibles causados por una iluminación de banda ancha.

En lugar de solo determinar el contenido de siloxano, el aparato también puede comprender medios para facilitar la utilización del contenido de siloxano determinado. En una realización, las instrucciones del código del programa se configuran adicionalmente para hacer que el aparato produzca, con base en el contenido de siloxano determinado, una señal de control para controlar un proceso de manejo de biogás. El proceso de manejo de biogás puede ser, por ejemplo, un proceso de purificación de biogás o un proceso de inyección de biogás para inyectar biogás en una tubería de gas natural. Dicha señal se puede suministrar a un sistema de control automático de dicho proceso. Alternativamente, la señal puede usarse manualmente para ajustar los procesos con base en la señal de control.

El aparato puede configurarse adicionalmente para proporcionar el contenido de metano del gas que se va a analizar, recibiendo un contenido de metano ya determinado, o determinándolo de manera similar al contenido de dióxido de carbono, por medio de otra banda de número de onda de compensación seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de metano.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos, que se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de la invención y constituyen una parte de esta especificación, ilustran realizaciones de la invención y, junto con la descripción, ayudan a explicar los principios de la invención. En los dibujos:

La Fig. 1 muestra los espectros de absorción de varios siloxanos comunes presentes en el biogás en el intervalo de número de onda de 800-860 cm^{-1};

La Fig. 2 ilustra como un diagrama de flujo un proceso de análisis infrarrojo no dispersivo de acuerdo con la presente invención; y

La Fig. 3 muestra como un diagrama esquemático un analizador de infrarrojos no dispersivo de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La Fig. 1 muestra los espectros de absorción de cinco siloxanos que aparecen comúnmente (L2, L3, L4, D4 y D5) con una concentración de 4 ppm en el intervalo de número de onda de 800-860 cm^{-1}. Se puede ver que cada uno de esos espectros de absorción de siloxano tiene al menos un pico de absorción a 800-850 cm^{-1}. Los siloxanos cíclicos D4 y D5 tienen los valores máximos de absorbancia más altos. La Fig. 1 también muestra los espectros de absorción de dióxido de carbono con una concentración del 40%, metano con una concentración del 60% y agua con una concentración de 200 ppm. Esas concentraciones de los diferentes tipos de siloxano y dióxido de carbono representan los contenidos típicos de esas sustancias en el biogás. El contenido de agua en el biogás varía. 200 ppm utilizados como ejemplo en la Figura 1 es un contenido típico en biogás que va a ser inyectado en una tubería de gas natural. Por otro lado, el biogás purificado que se va a suministrar a un motor de gas típicamente comprende 1-2 por ciento en volumen de agua H_2O.

Se puede ver en la Figura 1 que en el intervalo de número de onda de 800 a 860 cm^{-1}, el dióxido de carbono tiene una absorción significativa, mientras que la absorción de agua es mucho menor. También el metano tiene una absorción

prácticamente insignificante en esta banda de número de onda. Esto forma la base de la presente invención: a pesar de que las absorbancias de siloxano en este intervalo de número de onda son claramente más bajas que aquellas, por ejemplo, en el intervalo de número de onda 1050-1100 cm^{-1}, la baja sensibilidad de las mediciones de absorción al agua y al metano hace que esta banda de número de onda sea sorprendentemente una excelente opción para determinar el contenido de siloxano de un gas, por ejemplo, un biogás. Prácticamente solo el CO_2 afecta las mediciones de absorción y su efecto puede compensarse en la presente invención como se explica a continuación.

La Figura 1 también ilustra ejemplos de posibles ubicaciones de los centros de dos subbandas F1, F2, formando entre sí una banda de número de onda limitada, para usar en el método de acuerdo con la presente invención.

El proceso ilustrado en la figura 2 comienza generando luz IR y filtrándola a una banda de número de onda limitada comprendida entre 800 y 860 cm^{-1}. La luz filtrada se transmite a un volumen de gas que se va a analizar, y la intensidad de la luz que pasa a través del volumen del gas se detecta para investigar la absorción de la luz por el gas. Estos pasos pueden repetirse dos veces, uno para una primera subbanda y otro para una segunda subbanda dentro de dicho intervalo de número de onda. De este modo, se reciben dos mediciones de intensidad diferentes en dos bandas de números de onda diferentes. La generación correspondiente de luz IR, que la filtra, que transmite a través del volumen del gas y que detecta la intensidad de la luz pasada, se lleva a cabo también para una banda de número de onda de compensación seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de dióxido de carbono fuera del intervalo de 800 a 860 cm^{-1}.

Los pasos anteriores pueden realizarse usando un solo par de una fuente de luz y un detector, filtrando alternativamente la luz a las diferentes bandas de números de onda. En la práctica, esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante el uso de una rueda monocromadora giratoria sobre la que se montan los diferentes filtros de paso de banda.

El contenido de dióxido de carbono en el gas que se va a analizar se determina luego con base en la absorción de luz infrarroja en la banda del número de onda de compensación. Con base en este contenido de dióxido de carbono, el efecto del dióxido de carbono sobre la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada se compensa, y el contenido de siloxano del gas se determina con base en la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada.

Finalmente, el contenido de siloxano determinado puede usarse para generar una señal de control para controlar algún proceso de manejo de biogás (no ilustrado en el dibujo).

El aparato 1 de la Figura 3 comprende una fuente 2 de luz infrarroja. Esto puede ser, por ejemplo, una fuente térmica, cuya operación se basa en la radiación de un cuerpo calentado de acuerdo con la ley de radiación de Planck. Una posibilidad para el material de dicha fuente térmica es el carburo de silicio SiC.

La luz 3 emitida por la fuente de luz infrarroja es colimada por un lente 4 y dirigida hacia una cámara 5 de muestra que tiene una entrada 6 y una salida 7 para suministrar un gas 8 que se va a analizar en la cámara de muestra. Entre la cámara de muestra y la fuente de luz hay una rueda 9 monocromadora giratoria. Tres filtros 10 estrechos de paso de banda están montados sobre las aberturas de la rueda monocromadora. Por lo tanto, cuando la rueda monocromadora gira, la luz se filtra alternativamente por los tres filtros. Al mismo tiempo, la luz transmitida a la cámara de muestra se pulsa, lo que permite la medición de AC de la intensidad de la luz.

Dos de los filtros tienen bandas de paso seleccionadas de acuerdo con las bandas de absorción de los siloxanos en el intervalo de 800 a 860 cm^{-1}. Un filtro tiene una banda de paso fuera de este intervalo, seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de dióxido de carbono.

Después de haber pasado la cámara de muestra llena con un gas que se va a analizar, la luz infrarroja filtrada pulsada es recibida por un detector 11 para detectar la intensidad de la luz y las variaciones de la misma. La intensidad se puede comparar con los valores de intensidad medidos utilizando un gas de referencia que no absorbe significativamente en las bandas de paso de los filtros con el fin de determinar la intensidad de caída debida a la absorción por el gas que se va a analizar. Por supuesto, el gas de referencia también puede ser una mezcla de gases con un contenido precisamente conocido de compuestos que absorben en esas bandas de paso.

Como un ejemplo, las dos bandas de paso para siloxanos se pueden ubicar con sus máximos a aproximadamente 820 y 845 cm^{-1}, y pueden tener valores de FWHM (Ancho Completo a la Mitad Máximo) de 40 y 10 cm^{-1}, respectivamente. Por lo tanto, en este ejemplo, uno de estos dos filtros cubre la mayor parte de todo el intervalo de 800 a 860 cm^{-1}, mientras que el otro filtro más estrecho se ajusta al intervalo donde los siloxanos lineales (tipo L) tienen absorbancias más altas que los cíclicos. Al detectar la intensidad en dos subbandas permite una determinación más precisa del contenido general de siloxano, y también la determinación de los contenidos de los siloxanos cíclicos y lineales y la relación de los mismos. Alternativamente, ambos filtros pueden tener una banda de paso estrecha, donde las dos bandas de paso posiblemente se superponen parcialmente. En general, es importante tener en cuenta que los valores de número de onda anteriores son solo ejemplos, y el rendimiento real del filtro puede variar siempre que los filtros limiten la luz infrarroja en el intervalo de número de onda limitada de 800 y 860 cm^{-1}. Otra posibilidad,

que sin embargo no forma parte de la invención, es usar solo un filtro para los siloxanos. Por ejemplo, cuando se probó la presente invención, se logró un rendimiento de medición de determinación de siloxano muy bueno usando un enfoque de filtro único, por ejemplo, con filtros con sus valores pico de transmisión a 818 y 819 nm, y valores FWHM de 14 y 38 cm^{-1}.

La banda de paso del filtro para medir el dióxido de carbono puede ubicarse en cualquier lugar donde la absorción de luz infrarroja por los siloxanos no interfiera demasiado con la medición del dióxido de carbono. Para evitar tal interferencia, es preferible seleccionar el filtro de banda de paso para dióxido de carbono claramente separado del intervalo de número de onda de 800 a 860 cm^{-1} utilizado para medir la absorción de siloxano. Como un ejemplo de este enfoque, el filtro de banda de paso para dióxido de carbono puede ajustarse al pico de absorción local a 972 cm^{-1}. A pesar de los intervalos de número de onda separados, con un espectro de emisión suficientemente amplio, la misma fuente de luz se puede usar para mediciones de siloxano y dióxido de carbono.

Las señales medidas por el detector son procesadas por una unidad 12 electrónica de medida. Este procesamiento puede comprender por ejemplo amplificación y filtrado de frecuencia de las señales. Por ejemplo, la electrónica puede comprender un amplificador de bloqueo modulado por la rotación de la rueda monocromadora.

Las señales procesadas son alimentadas a un procesador, representado por un ordenador 13 portátil en la Figura 3. Se instala un software en la memoria del ordenador para hacer que el procesador determine, con base en las intensidades detectadas en las tres bandas de paso, el contenido general de siloxano en el gas, así como los contenidos parciales de los siloxanos lineales y cíclicos, teniendo en cuenta también el efecto del dióxido de carbono sobre la disminución de la intensidad detectada. También se determina así el contenido de dióxido de carbono.

Como una característica opcional, el procesador/ordenador puede producir una señal de control para controlar algunos procesos de manejo de biogás, por ejemplo, el proceso de purificación de biogás, con base en los contenidos determinados de siloxano.

Es esencial tener en cuenta que la ilustración de la Figura 3 muestra esquemáticamente algunos elementos centrales de un aparato para determinar únicamente el contenido de siloxano. Naturalmente, el aparato puede comprender cualquier otro medio óptico, mecánico, electrónico y/o eléctrico requerido en la práctica para implementar un analizador completo. Como un ejemplo, puede haber medios para calentar el gas que se va a analizar antes de alimentarlo a la cámara de muestra, y para mantener la cámara de muestra a una temperatura constante para evitar la influencia de las fluctuaciones de temperatura en los resultados de la medición.

Un aparato como se ilustra en la Figura 3 puede integrarse, por ejemplo, como parte de un sistema de purificación de gases, en el que el siloxano puede ser determinado por el aparato continuamente en el sitio.

Para una persona experta en la técnica, es obvio que, con el avance de la tecnología, la idea básica de la invención se puede implementar de varias maneras. La invención y sus realizaciones, por lo tanto, no se limitan a los ejemplos descritos anteriormente; en cambio, pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones. Como un ejemplo de posibles variaciones, en lugar de una fuente infrarroja de emisión continua y una rueda monocromadora giratoria, la luz infrarroja pulsada también se puede proporcionar por medio de una fuente infrarroja modulada eléctricamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar el contenido de siloxano de un gas por análisis infrarrojo no dispersivo, donde el método comprende los pasos de:

- proporcionar luz (3) infrarroja en una banda (F1, F2) de número de onda limitada seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de los siloxanos,

- transmitir la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada a un volumen de un gas (8) que se va a analizar,

- detectar la intensidad de la luz infrarroja que pasa a través del volumen de un gas que se va a analizar, y

- determinar el contenido de siloxano con base en la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada,

caracterizado porque la banda de número de onda limitada se encuentra en el intervalo de 800 a 860 cm^{-1} y en el que la luz transmitida a la muestra se filtra para proporcionar luz de manera alternativa en una primera subbanda (F1) y una segunda subbanda (F2), o en el que la luz de la primera subbanda y la luz de la segunda subbanda se proporcionan en rutas ópticas separadas, y

en el que, en el paso de determinar el contenido de siloxano, el contenido de siloxano se determina con base en la absorción de luz infrarroja en las subbandas primera y la segunda, en el que el paso de determinar el contenido de siloxano comprende un paso de determinar los contenidos de los siloxanos cíclicos y lineales con base en la absorción de luz infrarroja en las subbandas primera y segunda.

2. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que el método también comprende el paso de proporcionar el contenido de dióxido de carbono en el gas que se va a analizar, y el paso de determinar el siloxano comprende compensar el efecto del dióxido de carbono sobre la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada.

3. Un método como se define en la reivindicación 2, en el que el paso de proporcionar el contenido de dióxido de carbono comprende los pasos de:

- proporcionar luz (3) infrarroja en una banda de número de onda de compensación seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de dióxido de carbono,

- transmitir la luz infrarroja en la banda del número de onda de compensación al volumen del gas (8) que se va a analizar,

- detectar la intensidad de la luz infrarroja en la banda del número de onda de compensación que pasa por el volumen del gas que se va a analizar, y

- determinar el contenido de dióxido de carbono con base en la absorción de luz infrarroja en la banda del número de onda de compensación.

4. Un método como se define en la reivindicación 3, en el que la banda del número de onda de compensación se encuentra fuera del intervalo de 800 a 860 cm^{-1}.

5. Un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el paso de filtrar la luz infrarroja se realiza antes del paso de transmitir la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada al volumen del gas que se va a analizar.

6. Un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además el paso de producir, con base en el contenido de siloxano determinado, una señal de control para controlar un proceso de manejo de biogás.

7. Un método como se define en la reivindicación 6, en el que el proceso de manejo de biogás es uno de un proceso de purificación de biogás y un proceso de inyección de biogás para inyectar biogás en una tubería de gas natural.

8. Un aparato (1) para determinar el contenido de siloxano de un gas mediante análisis infrarrojo no dispersivo, donde el aparato comprende:

- una cámara (5) de muestra para recibir un gas que se va a analizar,

- una disposición (2, 4, 10) de iluminación configurada para producir luz (3) infrarroja en una banda (F1, F2) de número de onda limitada seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de los siloxanos, y para transmitir la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada a través de la cámara de muestra,

- medios (11) detectores para detectar la intensidad de la luz infrarroja que pasa a través de la cámara de muestra, y

- una memoria y un procesador (13) acoplados con la memoria, donde la memoria comprende instrucciones de código de programa configuradas para, cuando es ejecutada por el procesador, hacer que el aparato determine el contenido de siloxano con base en la absorción de luz infrarroja en la banda de número de onda limitada,

caracterizado porque la banda de número de onda limitada se encuentra en el intervalo de 800 a 860 cm^{-1} y comprende una primera subbanda (F1) y una segunda subbanda (F2), y en el que la disposición de iluminación y los medios detectores comprenden ya sea una fuente única y un detector único y se complementan con una disposición (9, 10) de filtro para filtrar la luz en la primera subbanda y en la segunda subbanda, o la disposición de iluminación y los medios de detección comprenden varias fuentes y detectores correspondientes para transmitir luz de la primera subbanda y luz de la segunda subbanda sobre rutas ópticas separadas, y en el que las instrucciones del código del programa están configuradas para hacer que el aparato determine el contenido de siloxano con base en la absorción de luz infrarroja en las subbandas primera y segunda, en la que las instrucciones del código del programa están configuradas para hacer que el aparato determine los contenidos de los siloxanos cíclicos y lineales con base en la absorción de luz infrarroja en las subbandas (F1, F2) primera y segunda.

9. Un aparato (1) como se define en la reivindicación 8, configurado además para proporcionar el contenido de dióxido de carbono en el gas (8) que se va a analizar, en el que las instrucciones del código del programa están configuradas para hacer que el aparato compense el efecto del dióxido de carbono sobre la absorción de luz infrarroja en la banda (F1, F2) de número de onda limitada.

10. Un aparato (1) como se define en la reivindicación 9, en el que

- la disposición (2, 4, 10) de iluminación está configurada además para producir luz infrarroja en una banda de número de onda de compensación seleccionada de acuerdo con las bandas de absorción de dióxido de carbono y para transmitir la luz infrarroja en la banda de número de onda de compensación a través de la cámara de muestra,

- los medios (11) detectores están configurados además para detectar la intensidad de la luz infrarroja en la banda del número de onda de compensación que pasa a través del gas que se va a analizar, y

- las instrucciones del código del programa están configuradas para hacer que el aparato determine el contenido de dióxido de carbono con base en la absorción de luz infrarroja en la banda del número de onda de compensación.

11. Un aparato (1) como se define en la reivindicación 10, en el que la banda del número de onda de compensación se encuentra fuera del intervalo de 800 a 860 cm^{-1}.

12. Aparato (1) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en el que la disposición (9, 10) de filtro está configurada para filtrar la luz infrarroja antes de que se transmita a través de la cámara (5) de muestra.

13. Un aparato (1) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que las instrucciones del código del programa se configuran adicionalmente para hacer que el aparato produzca, con base en el contenido de siloxano determinado, una señal de control para controlar un proceso de manejo de biogás.

14. Un aparato como se define en la reivindicación 13, en el que el proceso de manejo de biogás es uno de un proceso de purificación de biogás y un proceso de inyección de biogás para inyectar biogás en una tubería de gas natural.

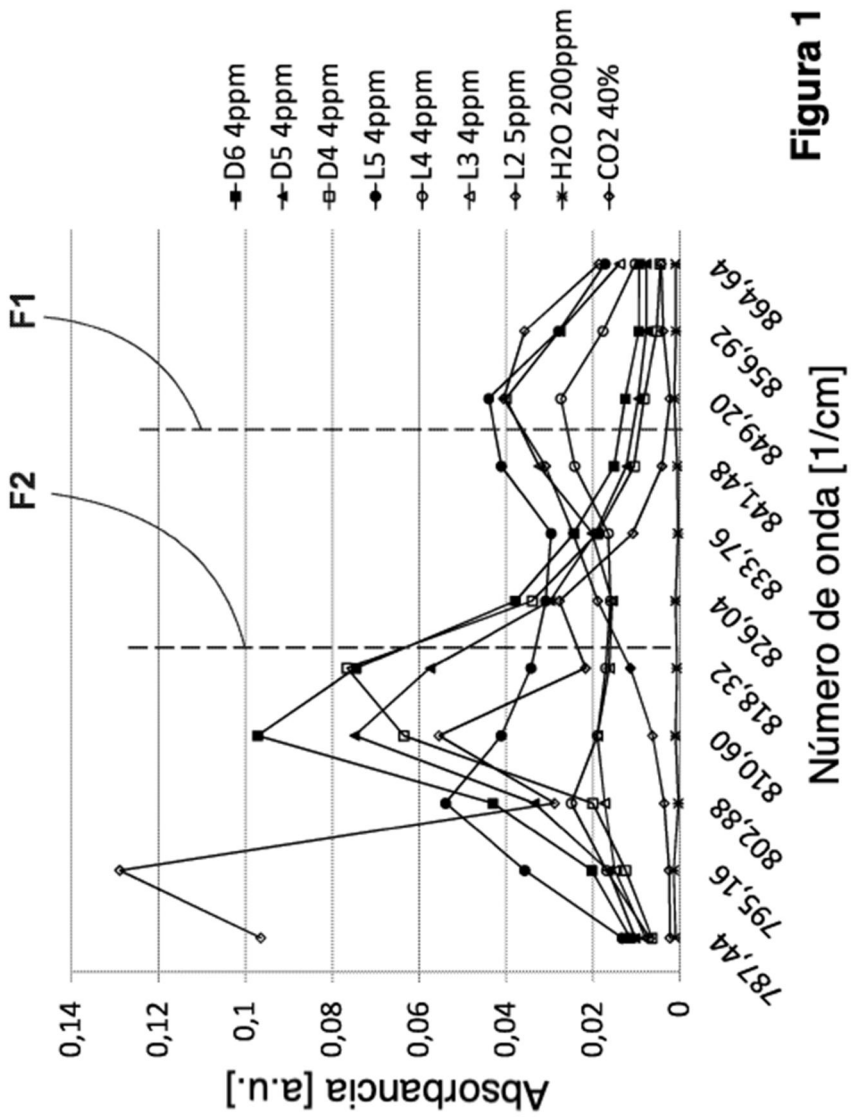
D6 4ppm
D5 4ppm
D4 4ppm
L5 4ppm
L4 4ppm
L3 4ppm
L2 5ppm
H2O 200ppm
CO2 40%
F1
F2
Absorbancia [a.u.]
0,14
0,12
0,1
0,08
0,06
0,04
0,02
0
787,44
795,16
802,88
810,60
818,32
826,04
833,76
841,48
849,20
856,92
864,64
Número de onda [1/cm]

Figura 1

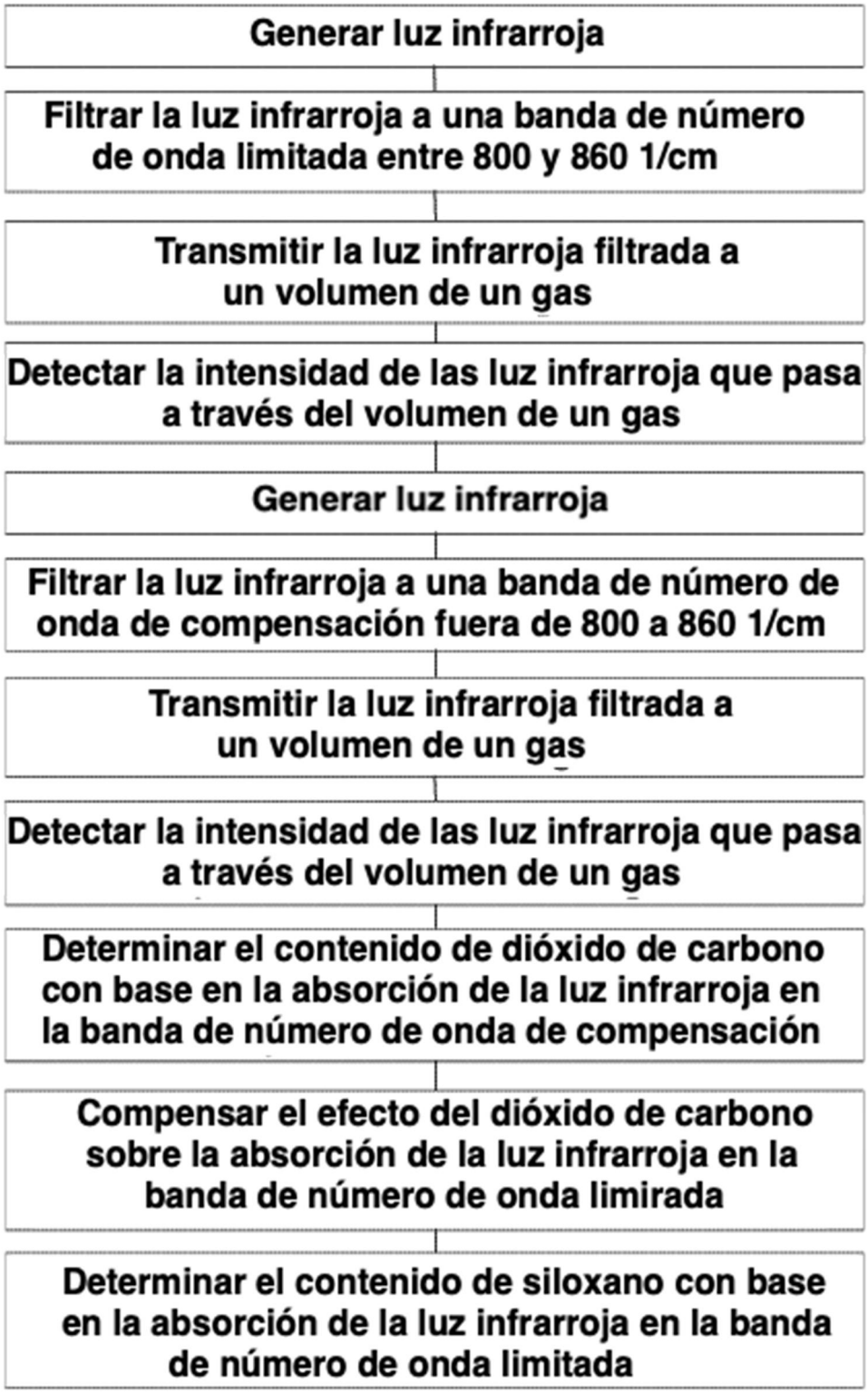
Generar luz infrarroja
Filtrar la luz infrarroja a una banda de número de onda limitada entre 800 y 860 1/cm
Transmitir la luz infrarroja filtrada a un volumen de un gas
Detectar la intensidad de las luz infrarroja que pasa a través del volumen de un gas
Generar luz infrarroja
Filtrar la luz infrarroja a una banda de número de onda de compensación fuera de 800 a 860 1/cm
Transmitir la luz infrarroja filtrada a un volumen de un gas
Detectar la intensidad de las luz infrarroja que pasa a través del volumen de un gas
Determinar el contenido de dióxido de carbono con base en la absorción de la luz infrarroja en la banda de número de onda de compensación
Compensar el efecto del dióxido de carbono sobre la absorción de la luz infrarroja en la banda de número de onda limirada
Determinar el contenido de siloxano con base en la absorción de la luz infrarroja en la banda de número de onda limitada

Figura 2

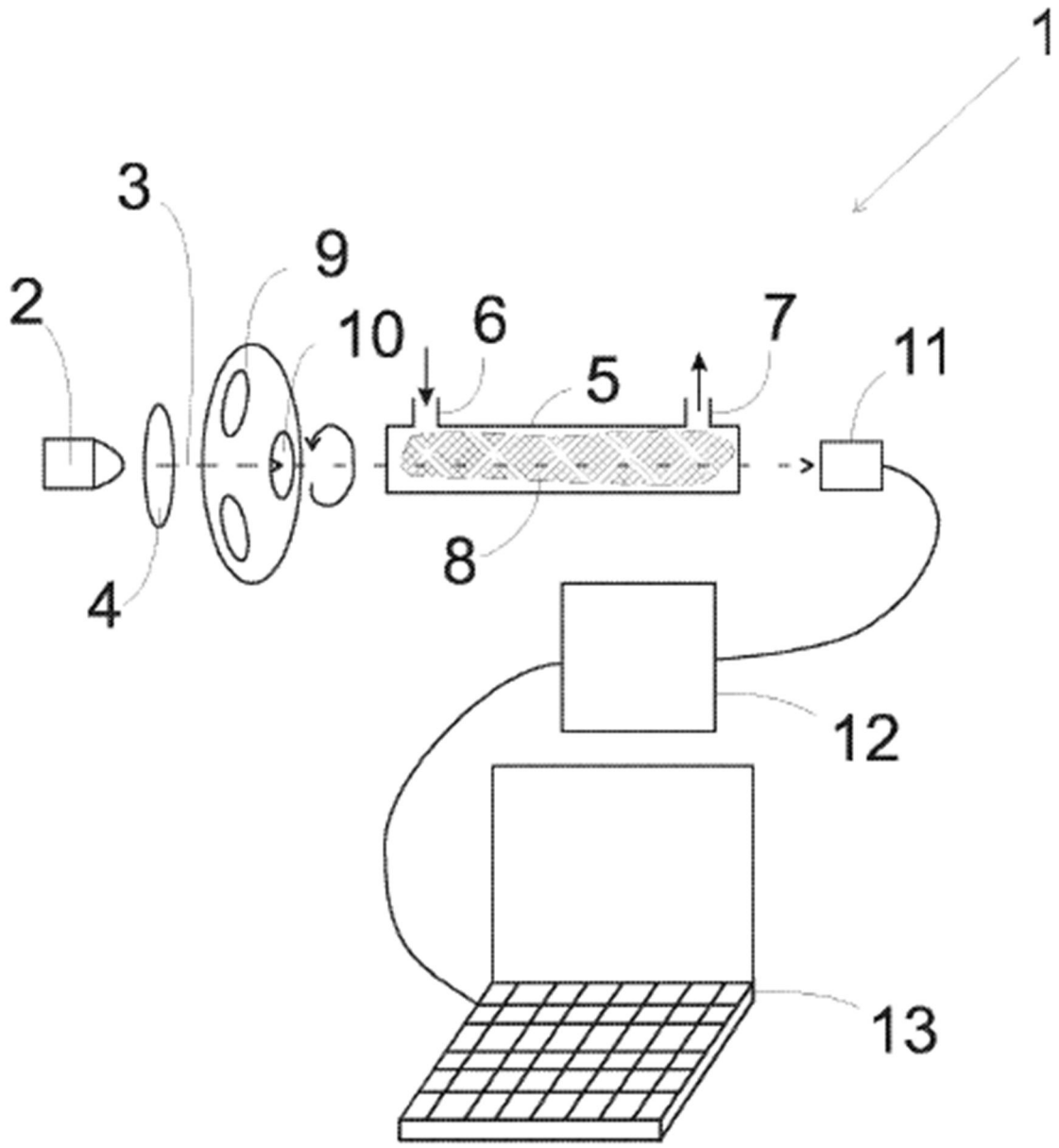

Figura 3