



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **97671** (13) **C2**
(51) МПК
G01N 21/35 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2010 00192	(72) Винахідник(и):	Лайтоулерз Девід (GB), Томсон Аласдар Айан (GB)
(22) Дата подання заявки:	23.05.2008	(73) Власник(и):	БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	12.03.2012	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	07252448.1	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 5082985 A; 21.01.1992 WO 96/11400 A; 18.04.1996 US 6072576 A; 06.06.2000 EP 1306129 A; 02.05.2003 EP 0801299 A; 15.10.1997 US 2005/158865 A1; 21.07.2005 US 5452232 A; 19.09.1995
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	15.06.2007		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	12.04.2010, Бюл.№ 7		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	12.03.2012, Бюл.№ 5		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/GB2008/001778, 23.05.2008		

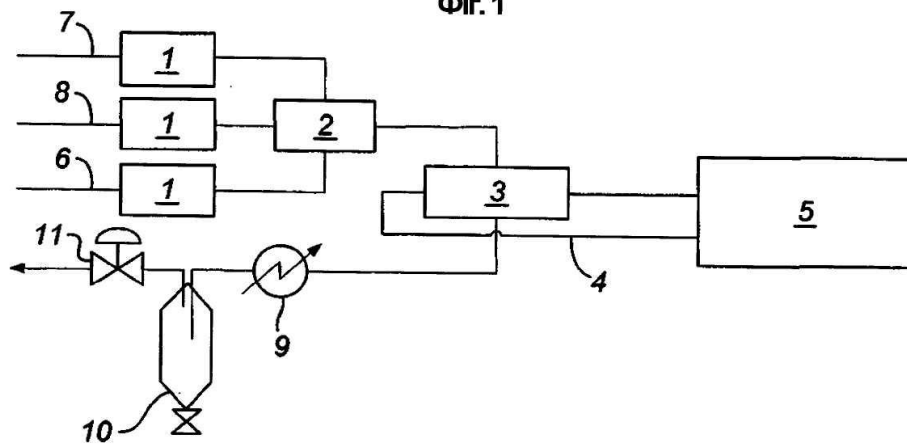
(54) СПОСІБ АНАЛІЗУ В РЕАЛЬНОМУ ЧАСІ ПАРОФАЗНОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПОТОКУ

(57) Реферат:

Описаний спосіб аналізу в реальному часі технологічного потоку, що є сировинним потоком, що подається в пристрій парової конверсії або виходить з нього і має температуру щонайменше 200 °С, причому компоненти технологічного потоку знаходяться в паровій фазі. Спосіб включає: (а) відбір бічного потоку з технологічного потоку; (б) охолодження бічного потоку до температури вище за його точку роси; (в) аналіз охолодженого бічного потоку за допомогою спектроскопії в ближній інфрачервоній області (БІЧ) для одержання спектра, що характеризує БІЧ-поглинаючі компоненти технологічного потоку, і (г) кореляцію отриманого спектра за встановленими калібрувальними моделями з БІЧ-спектроскопії із застосуванням хемометричних методів для визначення концентрації і/або парціального тиску одного або більше БІЧ-поглинаючих компонентів технологічного потоку.

UA 97671 C2

Fig. 1



Дійсний винахід відноситься до аналізу парофазних технологічних потоків в режимі реального часу (онлайн) в процесі парової конверсії вуглеводнів із застосуванням інфрачервоної спектроскопії в ближній області (БІЧ).

Синтез-газ для виробництва хімікатів, таких як метанол, зазвичай отримують паровою конверсією (паровим риформінгом) вуглеводнів, як правило, нафти або природного газу у присутності каталізатора. Синтез-газ, отриманий реакцією парової конверсії, включає суміш монооксиду вуглецю, водню і діоксиду вуглецю. Як правило, молярне співвідношення монооксид вуглецю: водень не є оптимальним для застосування у вторинних хімічних процесах, таких як виробництво метанолу. Відповідно, звичайною практикою є видалення діоксиду вуглецю - побічного продукту реакції конверсії і рециркуляція належної кількості в пристрій (апарат) конверсії. Додавка діоксиду вуглецю до сировини пристрою конверсії змінює молярне співвідношення монооксид вуглецю : водень. Ретельне регулювання кількості діоксиду вуглецю, що рециркулює, забезпечує досягнення необхідного співвідношення монооксид вуглецю : водень. Традиційно на практиці відділення діоксиду вуглецю досягається обробкою абсорбції необхідного тиску для рециркуляції в пристрій конверсії. Переважно, щоб кількість діоксиду вуглецю, отриманого реакцією парової конверсії, була відрегульована або мінімізована.

Компонентами сировини реакції парової конверсії є вода (пара), вуглеводень і, можливо, діоксид вуглецю. Як правило, компоненти сировини заздалегідь нагрівають до температури щонайменше 500 °C і подають в пристрій конверсії при тиску щонайменше 15 бар надл. За цих умов компоненти сировини присутні в газоподібному стані.

Традиційним парофазним аналітичним методом є газова хроматографія. Проте, при застосуванні газової хроматографії було виявлено, що може спостерігатися конденсація деяких компонентів, таких як пара, що утруднює одержання даних за складом з достатньою точністю. Тому дуже бажана підтримка технологічної пари в паровій фазі під час аналізу. Проте, небажано проводити аналіз технологічних потоків, що мають дуже високу температуру, таку як температури, застосовувані в пристрої парової конверсії, оскільки аналітичне устаткування, яке може витримувати такі температури, є важкодоступним або дорогим.

Відповідно, дійсний винахід пропонує спосіб аналізу технологічного потоку в режимі онлайн, де технологічний потік є сировинним потоком, що подається в пристрій парової конверсії або виходить з нього, технологічний потік має температуру щонайменше 200°C, а компоненти технологічного потоку знаходяться в паровій фазі, і спосіб включає:

(а) відбір бічного (що відводиться) потоку з технологічного потоку;

(б) охолодження бічного потоку до температури вище за його точку роси;

(в) аналіз охолодженого бічного потоку за допомогою БІЧ для одержання спектру, що характеризує БІЧ-абсорбуючі компоненти технологічного потоку, і

(г) кореляції отриманого спектру за встановленими калібрувальними моделями в БІЧ-спектроскопії із застосуванням хемометричних методів для визначення концентрації і/або парціального тиску одного або більш БІЧ-абсорбуючих компонентів технологічного потоку.

Як правило, при паровій конверсії вуглеводню компоненти: пара, вуглеводень і, можливо, діоксид вуглецю подають в пристрій конверсії при високій температурі і тиску. Як вуглеводень може бути, наприклад, нафта або природний газ. Природний газ переважно включає метан, але може також містити невеликі кількості низькомолекулярних аліфатичних вуглеводнів, таких як етан і пропан. Таким чином, технологічний потік може включати компоненти: пара, метан і діоксид вуглецю. Як джерело діоксиду вуглецю може застосовуватися рециркулюючий потік, що містить діоксид вуглецю, або інше джерело. Переважно, бічний потік може бути відібраний з сировинного потоку, що подається в пристрій конверсії, в точці, наступній за введенням рециркулюючого сировинного діоксиду вуглецю.

В ході реакції парової конверсії утворюється потік, що виходить, який включає монооксид вуглецю, водень, неперетворений вуглеводень і діоксид вуглецю. Таким чином, технологічний потік може включати компоненти: монооксид вуглецю, водень, метан і діоксид вуглецю. Як правило, в промисловій практиці діоксид вуглецю витягують з потоку, що виходить, і щонайменше частину діоксиду вуглецю повертають назад в пристрій конверсії. Переважно, бічний потік може бути відібраний з потоку пристрою конверсії, що виходить, в точці перед відділенням діоксиду вуглецю від потоку, що виходить.

Як пристрій конверсії може застосовуватися будь-який підходящий апарат для конверсії, такий як апарати, наявні в розпорядженні в промисловості, він може бути однопрохідним пристроєм конверсії або двокроковим пристроєм конверсії. Як правило, пристрій конверсії є піч з вогневим обігрівом, що містить паралельні трубні пакети, заповнені традиційним каталізатором парової конверсії, таким як оксид алюмінію на носіїві - оксиді нікелю.

У способі здійснення дійсного винаходу компоненти технологічного потоку знаходяться в паровій фазі, проте, компоненти можуть також знаходитися під тиском. Температура і тиск технологічного потоку залежатимуть від характеру способу парової конверсії. Пропонований в дійсному винаході спосіб придатний для аналізу сировинних потоків і/або потоків, що виходять з пристрою конверсії, які мають температуру щонайменше 200°C, таку як 200-500°C, наприклад, 200-350°C. Технологічний потік може знаходитися при атмосферному тиску або вищому тиску, наприклад, при тиску щонайменше 10 бар надл., такому як в діапазоні 10-100 бар надл.

Бічний потік складається з частини технологічного потоку. Об'єм бічного потоку не є критичним чинником, проте швидкість, з якою може виконуватися охолодження бічного потоку, зростатиме із зменшенням об'єму бічного потоку. Швидше охолодження бічного потоку може дозволити частіше виконувати пропонований в дійсному винаході спосіб.

Охолодження бічного потоку може здійснюватися за допомогою повітряного охолодження. Крім того, охолодження бічного потоку може проводитися із застосуванням водяної сорочки.

При охолодженні бічного потоку вище за його точку роси, тобто температури, при якій компоненти бічного потоку починають конденсуватися, компоненти бічного потоку підтримують в паровій фазі. Таким чином, дійсний винахід дозволяє визначити дані за складом з високою точністю, оскільки в ході аналізу конденсація компонентів виключена.

На практиці бічний потік відповідним чином охолоджують до температури щонайменше на 20°C вище за точку роси бічного потоку для запобігання утворенню холодних осередків в потоці. Відповідно, температуру бічного потоку підтримують при температурі в діапазоні 200-300°C.

Спосіб БІЧ застосовують для того, щоб охарактеризувати молекули, які поглинають в ближній інфрачервоній частині спектру. БІЧ дозволяє провести як кількісний так і якісний аналіз. БІЧ-аналізатори є в розпорядженні в промисловому масштабі. Головні компоненти БІЧ-аналізатора включають детектор, джерело світла, засіб передачі світлового сигналу детектору і спектрометр. Детектор сполучений із засобом передачі світлового сигналу до джерела світла і спектрометром.

Світло з довжиною хвилі від 10000 до 4000 cm^{-1} передається детектору за допомогою будь-якого підходящого засобу, відомого в техніці. Як правило, подібний засіб передачі включає волоконно-оптичний кабель, наприклад, силікатні (кварцеві) волоконно-оптичні кабелі з низьким омичним нагрівом.

Відповідно, для застосування при високих температурах волоконно-оптичні кабелі покривають покриттям, стійким до руйнування при температурах вище 200°C. Наприклад, волоконно-оптичні кабелі можуть покриватися поліімідним матеріалом або металом, таким як золото.

Вибір джерела світла не вважають критичним, джерелом світла може бути, наприклад, кварцеве галогенне джерело світла або діоди, що випускають світло в ближній інфрачервоній області.

Аналіз бічного потоку проводиться детектором, який функціонує в ближній інфрачервоній області (від 10000 cm^{-1} до 4000 cm^{-1}).

Для застосування в способі здійснення дійсного винаходу, в якому компоненти знаходяться в паровій фазі, переважно використовувати детектор типу проточної кювети. Проточні кювети доступні в промисловому масштабі, наприклад, від фірми Specac Limited.

Вибір БІЧ-проточної кювети має бути таким, щоб подібний аналіз компонентів міг проводитися в умовах температури і тиску охолодженого бічного потоку. Наприклад, проточна кювета може обігріватися за допомогою електронних пристроїв до температури вище за точку роси бічного потоку. БІЧ-проточні кювети, підходящі для застосування в способі здійснення дійсного винаходу, включають кювету TYPHOON-T фірми Specac Limited.

Відповідно, корпус проточної кювети виготовляють з високоякісної нержавіючої сталі, такий як нержавіюча сталь марки 316L, нержавіючої сталі, отриманої дуплекс процесом, або сплав Hastelloy C.

Відповідно, вікна кювети виготовляють з матеріалу, прозорого в ближній інфрачервоній області, хімічно стійкого і механічно міцного в умовах охолодженого бічного потоку. Підходящим матеріалом для вікна кювети є, наприклад, сапфір.

Вікна кювети приєднані до корпусу проточної кювети за допомогою матеріалу ущільнювача, здатного витримувати температуру і тиск охолодженого бічного потоку. Наприклад, можна застосувати відповідні ущільнюючі матеріали на основі епоксидної смоли.

Довжина тракту кювети залежить від конкретного тиску і температури аналізованих компонентів. Збільшення інтенсивності спектру приводить до нелінійної кореляції між інтенсивністю поглинання і концентрацією. Нелінійна кореляція небажана, оскільки вона може

привести до невірних результатів аналізу. Відповідно тому спектр аналізованого компонента має поглинання менш ніж 1,5 одиниць поглинання.

Інтенсивність спектру збільшується з тиском. Таким чином, у міру росту тиску аналізованих компонентів довжина тракту відповідно повинна зменшуватися. Наприклад, при тиску аналізованих компонентів в діапазоні 12-25 бар надл. довжина тракту кювети знаходиться в діапазоні 5-10 см. Як правило, сировинні потоки, що подаються в пристрій парової конверсії природного газу, і потоки, що виходять з пристрою, знаходяться під тиском приблизно 17 бар надл., при цьому довжина тракту кювети знаходиться в діапазоні 7,0-8,0 см, так що довжина тракту 7,5 см дозволяє провести кількісний аналіз пари, метану, діоксиду вуглецю і інших компонентів, що поглинають в ближній інфрачервоній області.

У продажу є багато різних типів БІЧ-спектрометрів, які можна застосовувати в способі здійснення дійсного винаходу. Наприклад, як БІЧ-спектрометр можна застосувати інфрачервоний спектрометр з перетворенням Фур'є (Гік-Фур'є спектрометр) або спектрометр з діодною матрицею. Як добре відомо в техніці, застосування Гік-Фур'є спектрометра з високим дозволом забезпечує одержання спектрів без спотворення, тоді як застосування при низькому дозволі дозволяє проводити частіший аналіз компонентів технологічного потоку. Відповідно, частота вимірювання має бути ефективній для забезпечення можливості керування технологічним процесом. Було показано, що при застосуванні Гік-Фур'є спектрометра дозвіл в діапазоні $0,1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ дозволяє отримати спектри без спотворення при частоті приблизно тридцять секунд. Проте, застосування дозволу вище 4 см^{-1} , такого як в діапазоні $4\text{--}16\text{ см}^{-1}$, дозволить досягти швидшого часу спрацьовування.

Область спектру, в якій можна визначити кількість води, метану і діоксиду вуглецю, знаходиться в діапазоні $7500\text{--}4800\text{ см}^{-1}$.

Отриманий спектр реєструється в БІЧ-спектрометрі. Спектр корелюють за еталонними даними для компонентів технологічного потоку із застосуванням хемометричних методів для простого розрахунку прямого значення концентрації кожного з аналізованих компонентів і/або парціального тиску кожного аналізованого компонента. Методи, які можна використовувати, включають метод часткових найменших квадратів (англ. PLS - partial least squares), метод множинною лінійною пересічі (англ. MLR - multiple linear regression) і метод пересічі головного компонента (англ. PCR - principal component regression). У продажу є програмне забезпечення для аналізу типу PLS; для аналізів типу MLR і PCR можна також застосувати, наприклад, програмне забезпечення GRAMS фірми Galactic Limited і MATLAB фірми Mathsoft Inc. MATLAB.

Як правило, при паровій конверсії природного газу сировинний потік, що подається в пристрій парової конверсії, міститиме метан, діоксид вуглецю і пар. Калібрувальні суміші можна приготувати автономно за допомогою техніки змішення потоків. Техніка змішення потоків заснована на змішенні газоподібних компонентів з рідким компонентом при заданому тиску і нагріві до заданої температури для одержання парової суміші. Потім парова суміш проходить через БІЧ-проточну кювету для генерування спектру. Регулювання рідкого і газового потоків може здійснюватися за допомогою регуляторів масового потоку. Рідину можна подавати з бутля з нержавіючої сталі, яка знаходиться під тиском гелію для запобігання пульсації потоку. Повернення пари з БІЧ-проточної кювети охолоджують, і рідкий конденсат збирають в конденсаційному бутлі. Газ потім можна використовувати для регулювання тиску в системі до випуску у вентиляційний канал. Після цього БІЧ-спектри, отримані при аналізі парових сумішей, використовують для створення калібрувальних моделей.

Окрім калібрувальних даних, отриманих в автономному режимі, точність калібрувальної моделі можна підтвердити і/або поліпшити модель шляхом відбору проб з технологічних потоків і аналізу проб за допомогою стандартних аналітичних методів, таких як газова хроматографія. Відбір проб з парових технологічних потоків можна проводити із застосуванням бутля з нержавіючої сталі належної ємності, наприклад, 300 мл. Перед застосуванням бутель продувають під тиском інертним газом, який не присутній в аналізованому технологічному потоці. Вибір інертного газу також залежить від вигляду хроматографії. Відповідно, інертним газом може бути криптон. Крім того, в бутель упорскують через мембрану невеликий об'єм розчинника (близько 5 мл). Це необхідно для кількісного вимивання компонентів проби, які конденсуються на внутрішніх стінках бутля. Аналогічним чином, використаний розчинник не має бути присутнім в процесі і повинен змішуватися зі всіма компонентами, що сконденсувалися. В разі сировинного потоку пристрою конверсії метанол є підходящим розчинником. Як допоміжний засіб для проведення кількісного аналізу в метанолі може бути присутнім внутрішній стандарт. Після монтажу в пристрої бутель відкривають дуже швидко (приблизно за 0,5 секунд). Це забезпечує ультразвуковий потік проби в бутель для зменшення втрат інертного газу або розчинника. Потім бутель можна видалити з пристрою і аналізувати газовий і/або рідкий вміст в

автономному режимі за допомогою газової хроматографії. Будь-яку рідину, що міститься в бутлі, слід видалити і аналізувати за допомогою газової хроматографії. Так само аналізують газ за допомогою газової хроматографії. Фактично зібраний об'єм проби можна розрахувати за розбавленням криптоном, що мало місце. Потім розраховують число молей кожного компонента в кожній фазі, що дозволяє легко визначити концентрації пари в об.%. Ці дані можна потім використовувати для підтвердження і/або поліпшення точності калібрувальної моделі.

Спосіб за дійсним винаходом можна застосувати для визначення концентрації одного або більш БІЧ-поглинаючих компонентів технологічного потоку, що подається в пристрій парової конверсії або виходить з нього.

Як альтернатива, пропонований в дійсному винаході спосіб можна застосувати для визначення парціального тиску одного або більш БІЧ-поглинаючих компонентів технологічного потоку, що подається в пристрій парової конверсії або виходить з нього.

Коли технологічний потік містить воду, метан і діоксид вуглецю, отриманий спектр коректують за еталонними даними із застосуванням хемометричних методів для визначення концентрації одного або більше компонентів: води, метану і діоксиду вуглецю. Як тільки дані за складом стають відомими, при необхідності можна скоректувати витрати сировинних компонентів, тим самим покращуючи ефективність процесу.

Як альтернатива, отриманий спектр для води, метану і діоксиду вуглецю можна скоректувати за еталонними даними із застосуванням хемометричних методів для визначення парціального тиску одного або більше компонентів: води, метану і діоксиду вуглецю. Деякі гази, такі як водень і азот, не мають диполя і тому не поглинають інфрачервоне випромінювання. Отже, ці гази не можна аналізувати за допомогою БІЧ. Проте, в сировинному потоці пристрою конверсії може бути присутнім азот, і в потоці, що виходить, з пристрою конверсії присутній водень. Як правило, на хімічних установках, що включають пристрої конверсії, є датчики тиску, пов'язані з ними. Ці датчики тиску, такі як перетворювачі, визначають загальний тиск газу технологічного потоку. Таким чином, за допомогою пропонованого в дійсному винаході способу можна визначити суму парціальних тисків БІЧ-поглинаючих компонентів технологічного потоку. Порівняння значення тиску, визначеного за допомогою БІЧ-метода дійсного винаходу, з даними абсолютного тиску газу, отриманими, наприклад, від датчика тиску, дозволить визначити тиск останніх газових компонентів, наприклад, азоту і водню. Це має особливе значення при зміні кількості азоту, присутнього в природному газі, що може мати місце, наприклад, при зміні джерела постачання природним газом.

Одна з переваг пропонованого в дійсному винаході способу полягає в здатності швидкого визначення інформації за складом парової фази технологічного потоку при тиску і температурі вище за точку роси технологічного потоку. При застосуванні винаходу на практиці вимірювання концентрацій пари і/або вуглеводню, такого як метан, і/або діоксид вуглецю, в охолодженому бічному потоці відповідно до дійсного винаходу можна проводити безперервно, наприклад, з частотою кожні тридцять секунд.

Коли пропонований в дійсному винаході спосіб здійснюється безперервно, переважно щоб температура, до якої охолоджується бічний потік, залишалася постійною. Це є сприятливим чинником, оскільки інтенсивність отриманих спектрів не залежатиме від змін температури, що спрощує кореляцію спектрів по встановлених кореляційних моделях.

Крім того, безперервний процес пропонованого в дійсному винаході способу підходить для здійснення керування технологічним процесом. Наприклад, при безперервному моніторингу концентрації неперетвореного метану в потоці, що виходить з пристрою конверсії, витрата (концентрація) метану, що подається в пристрій конверсії, можна скоректувати для максимізації кількості отриманого діоксиду вуглецю, тим самим поліпшивши ефективність процесу конверсії.

У дійсному винаході, крім того, пропонується спосіб керування технологічним процесом парової конверсії, де згаданий процес включає сировинний потік, що подається в пристрій конверсії, або потік, що виходить з пристрою конверсії, і цей технологічний потік має температуру щонайменше 200 °C, а компоненти технологічного потоку знаходяться в паровій фазі, згаданий спосіб включає:

(а) відбір бічного потоку з технологічного потоку;

(б) охолодження бічного потоку до температури вище за його точку роси;

(в) аналіз бічного потоку за допомогою БІЧ- спектроскопії для одержання спектру, що характеризує БІЧ-поглинаючі компоненти потоку і

(г) кореляцію отриманого спектру для встановлення калібрувальних моделей з БІЧ- спектроскопії із застосуванням хемометричних методів для визначення концентрації і/або парціального тиску одного або більш БІЧ-поглинаючих компонентів технологічного потоку і

(д) корекцію концентрації щонайменше одного з компонентів в сировинному потоці на основі певної концентрації(й) і/або парціального тиску(ів).

Керування технологічним процесом на основі інформації, отриманої за допомогою аналізу в ближній інфрачервоній області бічного потоку з сировинного потоку, що подається в пристрій парової конверсії і потоків, що виходять з нього, може бути ручним або автоматичним. Переважно, щоб дані, отримані за допомогою аналізу в ближній інфрачервоній області, вводилися в комп'ютеризований регулюючий пристрій, який автоматично коректує сировинні компоненти, що подаються в пристрій парової конверсії, для досягнення заданих витрат компонентів.

Як альтернатива, дані можуть виводитися на дисплей і інтерпретуватися оператором, який коректує вручну витрати компонентів сировини.

Пропонований в дійсному винаході спосіб далі буде проілюстрований наступним, не обмежуючим дійсний винахід прикладом, з посиланням на фіг. 1 і 2. Фіг. 1 представляє в схематичному вигляді пристрій, призначений для застосування з метою встановлення калібрувальних моделей парофазних сумішей, що генеруються зміщенням потоків. Фіг. 2 показує БІЧ-спектр парофазної суміші діоксиду вуглецю, метану і води.

Пристрій включає термічні регулятори (1) масової витрати, регульований випаровувач змішувача (2), БІЧ-проточну кювету (3), волоконно-оптичні кабелі (4) і БІЧ-спектрометр (5).

Пристрій функціонує таким чином: компонент в рідкій фазі подають по лінії (6) в регульований випаровувач змішувача (2), що обігрівається, де він випаровується з утворенням пари. Газоподібні компоненти подають по лініях 7 і 8 в регульований випаровувач змішувача (2), що обігрівається, де вони змішуються з рідиною, що випарувалася. Потоки рідкого і газоподібного компонентів, що подаються в регульований випаровувач змішувача (2), що обігрівається, регулюють за допомогою термічних регуляторів (1) масової витрати. Парова суміш, отримана в регульованому випаровувачі змішувача (2), що обігрівається, поступає в БІЧ-проточну кювету (3). Потік, що виходить з БІЧ-проточної кювети (3), пропускають через теплообмінник (9) і випускають у вентиляційний канал через конденсатор (10), який відділяє рідини, і регулятор тиску (11), який регулює тиск в системі. БІЧ-проточна кювета (3) сполучена волоконно-оптичними кабелями (4) з БІЧ-спектрометром (5). Парову суміш в БІЧ-проточної кюветі (3) аналізують БІЧ-спектрометром (5) із застосуванням множинних сканувань при різних дозволах між 10000 і 4000 см^{-1} і проточної кювети в атмосфері азоту або волоконного контура як еталон.

Встановлення калібрувальних моделей концентрації пари, метану і діоксиду вуглецю в їх суміші.

Пристрій, компоновка якого показана на фіг. 1, застосували для генерування БІЧ-спектрів калібрувальних сумішей діоксиду вуглецю, водяної пари і метану. Прилад включає термічні регулятори масової витрати (1) і регульований випаровувач змішувача (2) виробництва фірми Bronkhurst (UK) Ltd, що обігрівається. Як БІЧ-спектрометр (5) застосували спектрометр Bruker Matrix F FTB14 фірми Bruker Optics Ltd, що має інтегральний механічний мультиплексор і оснащений детектором InGaAs з термоелектричним охолодженням і кварцевим світлодіодним. БІЧ-спектрометр (5) підключений до БІЧ-проточної кювети (3) за допомогою силікатної волоконної оптики з низьким омичним нагрівом (200 мікрон сердцевина/ 280 мікрон оболонка, 0,29 числова апертура, поліімідне покриття, розраховане до 350°C від фірми Sentronic GMBH). БІЧ-проточна кювета є кюветою з нержавіючої сталі Turphoon N (фірма SPECAC Ltd), що має сапфірові вікна, довжину тракту 7,5 см і розраховану до 50 бар і 300°C . Проточну кювету і парові лінії нагрівають за допомогою електрообігріву до температури вище за точку роси парових сумішей.

Калібрувальні суміші водяної пари, метану і діоксиду вуглецю були приготовані таким чином. Воду (від 0 до 10 г/год) випарили, змішали з метаном (від 0 до 3 нл/год) і діоксидом вуглецю (від 0 до 3 нл/год) в регульованому випаровувачі змішувача і подали в проточну кювету при $200\text{--}280^{\circ}\text{C}$ і загальному тиску 15-20 бар абс. Отримані таким чином парові суміші містили водяну пару 8-12 бар абс, метан 2-6 бар абс. і діоксид вуглецю 1-4 бар абс. Були зареєстровані БІЧ-спектри в діапазоні хвильових чисел між 10000 і 4000 при дозволі хвильового числа 2 із застосуванням проточної кювети під азотом при температурі вимірювання як еталон.

На фіг. 2 представлений спектр проби, що показує області поглинання діоксидом вуглецю (2,60 бар абс), метаном (3,64 бар абс.) і водяною парою (10,81 бар абс.) при загальному тиску 17,05 бар абс. і 240°C . (Спектри чистого компонента можна знайти в технічних бібліотеках, такі як спектри, опубліковані Pacific Northwest National Laboratory, міністерство енергетики США, Річланд, штат Вашингтон). Дані, отримані з БІЧ-спектрів, що генеруються, були застосовані для встановлення калібрувальних моделей. Були створені калібрувальні моделі на основі часткових

найменших квадратів для метану, води, діоксиду вуглецю і температури за допомогою хемометрії з програмним забезпеченням PLSplus\IQ (фірма Thermo Electron Corporation) із застосуванням областей спектру без надлишкового поглинання водою (хвильові числа 9500-7400, 7100-5520 і 5160-4925).

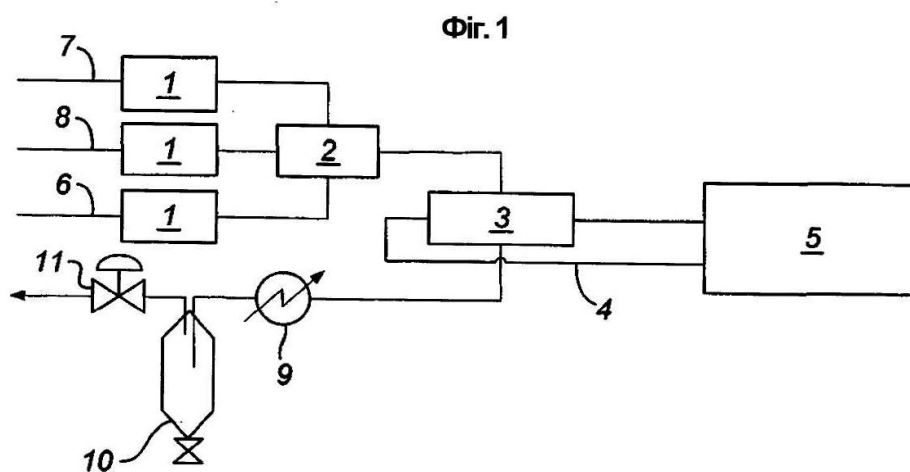
5 Приклад 1

Бічний потік з сировинного потоку пристрою парової конверсії, що включає пару, діоксид вуглецю і метан, при температурі приблизно 278°C і тиску приблизно 17 бар надл. охолоджують повітрям до температури 250-260°C і потім аналізують шляхом реєстрації БІЧ-спектрів між хвильовими числами 10000 і 4000 при дозволі хвильового числа 2 з інтервалами в 30 секунд із застосуванням БІЧ-спектрометра, БІЧ-проточної кювети і волоконно-оптичних кабелів вищеописаного типу. Калібрувальні моделі на основі часткових найменших квадратів застосували до генерованих БІЧ-спектрів, так що була визначена концентрація кожного з компонентів: метану, пари і діоксиду вуглецю в сировинному потоці пристрою конверсії. На основі певної концентрації компонентів: метану, пари і діоксиду вуглецю скоректували концентрацію метану в сировинному потоці пристрою парової конверсії.

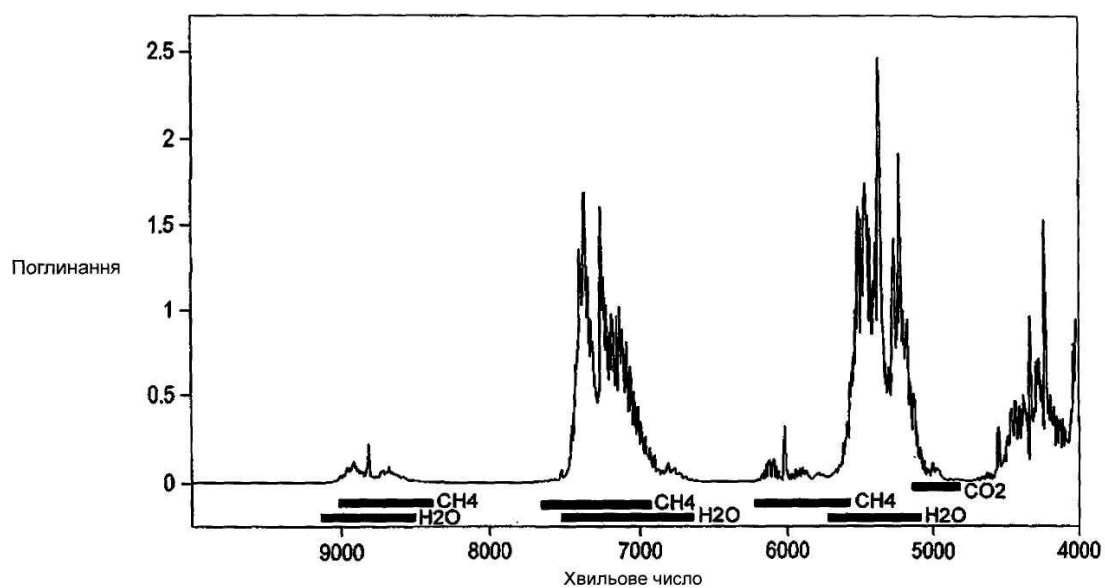
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб аналізу в режимі реального часу технологічного потоку, в якому технологічний потік є сировинним потоком, що подається в пристрій парової конверсії або виходить з нього, в якому технологічний потік має температуру щонайменше 200 °С, компоненти сировинного потоку знаходяться в паровій фазі, спосіб включає:
 - (а) відбір бічного потоку з технологічного потоку;
 - (б) охолодження бічного потоку до температури вище за його точку роси;
 - (в) аналіз охолодженого бічного потоку за допомогою спектроскопії в ближній інфрачервоній області (БІЧ) для одержання спектра, що характеризує БІЧ-поглинаючі компоненти технологічного потоку, і
 - (г) кореляцію отриманого спектра за встановленими калібрувальними моделями з БІЧ-спектроскопії із застосуванням хемометричних методів для визначення концентрації і/або для визначення парціального тиску одного або більше БІЧ-абсорбуючих компонентів технологічного потоку.
2. Спосіб за п. 1, в якому технологічний потік включає компоненти: пара, метан і діоксид вуглецю.
3. Спосіб за п. 1, в якому технологічний потік включає компоненти: монооксид вуглецю, водень, метан і діоксид вуглецю.
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому технологічний потік додатково включає азот.
5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому температура технологічного потоку знаходиться в діапазоні від 200 до 500 °С.
6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому бічний потік отримують з сировинного потоку в точці, наступній за введенням сировинного рециркулюючого діоксиду вуглецю.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому бічний потік отримують з потоку, що виходить, в точці перед відділенням діоксиду вуглецю від потоку, що виходить.
8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому бічний потік охолоджують до температури щонайменше на 20 °С вище за точку роси.
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому охолоджений бічний потік підтримують при температурі в діапазоні 200-300 °С.
10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому технологічний потік знаходиться під тиском в діапазоні 10-100 бар надл.
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому хемометричні методи вибрані з методів на основі часткових найменших квадратів, множинної лінійної регресії і регресії головного компонента.
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому спектроскопію в ближній інфрачервоній області виконують із застосуванням пристрою, що включає БІЧ-спектрометр, волоконно-оптичні кабелі і БІЧ-проточну кювету.
13. Спосіб за п. 12, в якому БІЧ-спектрометр є інфрачервоним спектрометром з перетворенням Фур'є.
14. Спосіб за п. 13, в якому інфрачервоний спектрометр з перетворенням Фур'є застосовують при роздільній здатності в діапазоні 0,1-2 см⁻¹.

15. Спосіб за будь-яким з пп. 12-14, в якому волоконно-оптичні кабелі є силікатними волоконно-оптичними кабелями з низьким омичним нагрівом.
16. Спосіб за будь-яким з пп. 12-15, в якому волоконно-оптичні кабелі покриті поліімідним матеріалом або металом.
- 5 17. Спосіб за будь-яким з пп. 12-16, в якому БІЧ-проточна кювета включає корпус з нержавіючої сталі і сапфірові вікна.
18. Спосіб за будь-яким з пп. 12-17, в якому БІЧ-проточна кювета має довжину тракту в діапазоні 5-10 см.
19. Спосіб за п.18, в якому довжина тракту знаходиться в діапазоні 7,0-8,0 см.
- 10 20. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому спектр аналізованого компонента має поглинання менше 1,5 одиниць поглинання.
21. Спосіб ефективного керування технологічним процесом парової конверсії, за яким згаданий процес має технологічний потік, який є сировинним потоком, що подається в пристрій конверсії або виходить з нього, технологічний потік має температуру щонайменше 200 °С, компоненти технологічного потоку знаходяться в паровій фазі, згаданий спосіб включає:
- 15 (а) відбір бічного потоку з технологічного потоку;
 (б) охолодження бічного потоку до температури вище за його точку роси;
 (в) аналіз охолодженого бічного потоку за допомогою спектроскопії в ближній інфрачервоній області (БІЧ) для одержання спектра, що характеризує БІЧ-поглинаючі компоненти потоку;
 20 (г) кореляцію отриманого спектра за встановленими калібрувальними моделями з БІЧ-спектроскопії із застосуванням хемометричних методів для визначення концентрації і/або парціального тиску одного або більше БІЧ-поглинаючих компонентів технологічного потоку і
 (д) коректування концентрації щонайменше одного з компонентів сировинного потоку на основі певної(их) концентрації(й) і/або парціального(их) тиску(ів).



Фіг. 2



Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601