



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008109032/28, 08.08.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.08.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
08.08.2005 US 60/706,330  
07.08.2006 US 11/500,131

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2009 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 27.01.2011 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 2004077015 A2, 10.09.2004. US 6797036  
B2, 28.09.2004. WO 03006374 A1, 23.01.2003. US  
6797036 B2, 28.09.2004.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 11.03.2008(86) Заявка РСТ:  
US 2006/030917 (08.08.2006)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2007/019517 (15.02.2007)Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ДЖАИН Рави (US),  
ЧЭНЬ ЮйДонг (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЛИНДЕ, ИНК. (US)

## (54) СПОСОБ АНАЛИЗА ГАЗА

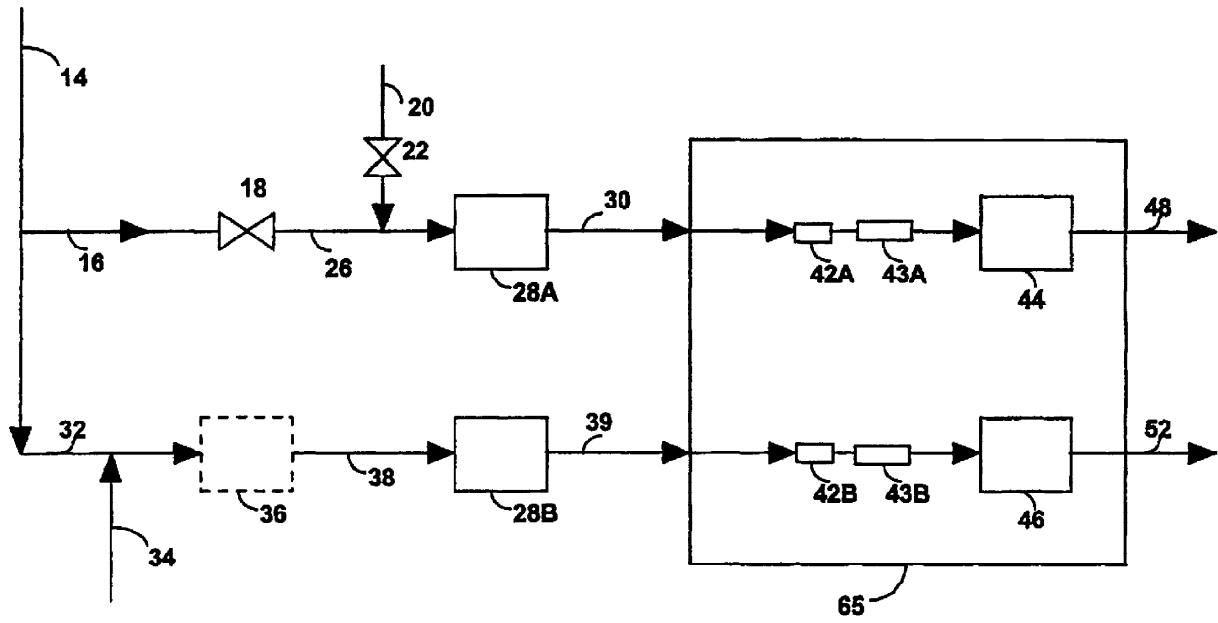
(57) Реферат:

Изобретение относится к анализу количества примесей в углекислом газе в процессе производства и/или очистки. Способ измерения концентрации примесей во время очистки газа заключается в том, что сперва пропускают поток газа, содержащего примеси, через адсорбирующее газ устройство в течение промежутка времени при температуре окружающей среды или более высокой для того, чтобы примеси были адсорбированы. Затем осуществляют прекращение движения

потока газа. Далее происходит десорбирование и анализ примесей в прекратившем движение потоке газа с помощью детектора. Причем примеси выбраны из группы, состоящей из H<sub>2</sub>S, COS, диметилсульфида, бензола, альдегидов, спиртов с низкой длиной углеродной цепи и углеводородов. Также в предложенном способе адсорбирующее газ устройство включает в себя колонку со слоем сорбента в газовом хроматографе, а газ десорбируют из колонки со слоем сорбента через газоразделительную колонку.

Техническим результатом изобретения является повышение точности и снижение

затрат на измерение концентрации примесей во время очистки газа. 8 з.п. ф-лы, 1 ил.



RU 2410679 C2

RU 2410679 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008109032/28, 08.08.2006**

(24) Effective date for property rights:  
**08.08.2006**

Priority:

(30) Priority:  
**08.08.2005 US 60/706,330**  
**07.08.2006 US 11/500,131**

(43) Application published: **20.09.2009 Bull. 26**

(45) Date of publication: **27.01.2011 Bull. 3**

(85) Commencement of national phase: **11.03.2008**

(86) PCT application:  
**US 2006/030917 (08.08.2006)**

(87) PCT publication:  
**WO 2007/019517 (15.02.2007)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO**  
**"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",**  
**E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**DZhAIN Ravi (US),**  
**ChEhN' JujDong (US)**

(73) Proprietor(s):

**LINDE, INK. (US)**

**(54) GAS ANALYSIS METHOD**

(57) Abstract:

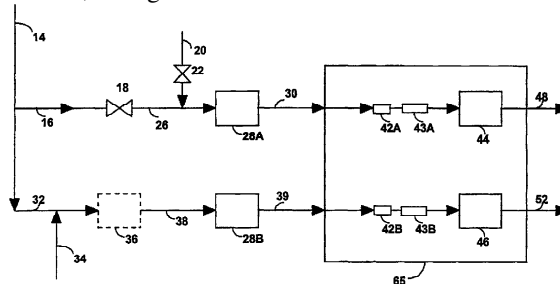
FIELD: test equipment.

SUBSTANCE: invention refers to analysis of the quantity of impurities in carbon dioxide during manufacturing and/or cleaning process. Measurement method of concentration of impurities during gas cleaning consists in the fact that, first, gas flow containing impurities passes through gas absorbing device during the time period at ambient temperature or higher so that impurities can be absorbed. Than gas flow movement is stopped. Then, desorption and analysis of impurities in stopped gas flow movement is performed by means of detector. At that, impurities have been chosen from the group consisting of H<sub>2</sub>S, COS, dimethyl sulphide, benzene, aldehydes, spirits with low length of carbon chain and hydrocarbons. Also, in the proposed method, gas

absorbing device includes column with absorbent layer in gas chromatograph, and gas is desorbed from column with absorbent layer through gas-distributing column.

EFFECT: improving accuracy and reducing costs for measurement of concentration of impurities during gas cleaning.

9 cl, 1 dwg



RU 2 410 679 C2

RU 2 410 679 C2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение предлагает способ анализа газов. Конкретнее, данное изобретение предлагает способ анализа количества примесей в углекислом газе в процессе производства и/или очистки.

Уровень техники

Углекислый газ имеет ряд промышленных и бытовых применений, причем во многих из них требуется, чтобы углекислый газ был чист от различных примесей. К сожалению, углекислый газ, получаемый из природных источников, таких как газовые скважины, химические процессы, процессы брожения, или получаемый промышленным путем, особенно углекислый газ, получаемый с помощью сжигания углеводородов, часто содержит примеси соединений серы, таких как карбонилсульфид (COS) и сероводород (H<sub>2</sub>S), кислородсодержащих соединений, таких как ацетальдегиды и спирты, и ароматических соединений, таких как бензол. Когда углекислый газ предназначен для такого применения, для которого требуется углекислый газ высокой степени чистоты, такого как производство и очистка продуктов питания, в том числе газирование напитков, лекарственных препаратов и электронных устройств, количество соединений серы и других углеводородных примесей, содержащихся в газовом потоке, должно быть значительно уменьшено перед использованием. Уровень необходимой очистки от примесей варьируется в зависимости от применения углекислого газа. Например, для применения в напитках общее содержание серы в углекислом газе (CO<sub>2</sub>) в идеале должно быть менее 0,1 частей на миллион (ч/млн), а содержание ароматических углеводородов должно быть менее 0,02 ч/млн. Для применения для электронной очистки необходимо, чтобы содержание тяжелых углеводородов было менее 0,1 ч/млн.

Для того чтобы гарантировать, что способы очистки понижают содержание примесей до требуемого уровня, необходимы способы анализа, позволяющие надежно и без лишних затрат измерить содержание примесей, таких как соединения серы, альдегиды, спирты и ароматические соединения, в очень низких концентрациях (ч/млн и частей на миллиард - ч/млрд). Доступны разнообразные способы выявления таких примесей, в том числе газовые хроматографы с различными детекторами, анализаторы общего количества углеводородов и общего количества серы, ГХ-МС и некоторые инфракрасные детекторы. Большинство доступных способов анализа стоят десятки тысяч долларов и чрезмерно дороги для многих предприятий по производству и очистке углекислого газа.

Настоящее изобретение предлагает простой, эффективный и дешевый способ анализа различных примесей в газах, таких как углекислый газ, во время производства, очистки и использования.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает способ измерения концентрации примесей во время очистки газа, включающий в себя: а) пропуск потока газа, содержащего примеси, через адсорбирующее газ устройство в течение промежутка времени при температуре окружающей среды или более высокой, для того, чтобы примеси были адсорбированы; б) прекращение движения потока газа; и в) десорбирование и анализ полученного в результате потока газа с помощью детектора.

Настоящее изобретение также предусматривает аналитический способ измерения концентрации примесей во время производства и очистки углекислого газа, включающий в себя: а) пропуск потока газа, содержащего примеси, через адсорбирующее газ устройство в течение промежутка времени при температуре

окружающей среды или более высокой, для того, чтобы примеси были адсорбированы; б) прекращение движения потока газа; и в) десорбирование и анализ полученного в результате потока газа с помощью детектора.

5 В варианте осуществления поток газа представляет собой поток углекислого газа. Адсорбирующее газ устройство представляет собой колонку со слоем адсорбента в хроматографе. Хроматограф представляет собой газовый хроматограф. Детектор может представлять собой пламенно-ионизационный детектор (FID) и фотометрический ионизационный детектор (PID) для детектирования углеводородных примесей и детектор, такой как пламенно-фотометрический детектор (FPD), серо-хемиллюминесцентный детектор (SCD) и импульсный пламенно-фотометрический детектор (PFPD), для детектирования соединений серы.

Краткое описание чертежа

15 Несмотря на то, что описание завершается формулой изобретения, ясно определяющей объект, который заявители рассматривают в качестве своего изобретения, настоящее изобретение может быть лучше понято при рассмотрении вместе с единственным сопровождающим чертежом, который представляет собой подробное описание аналитической установки.

20 Подробное описание изобретения

Углекислый газ, обычно производимый для производственных процессов, содержит ряд примесей. Эти примеси обычно представляют проблему для многих применений углекислого газа, но в производстве продуктов, предназначенных для потребления человеком, таких как газированные напитки, и электронной промышленности чистота углекислого газа наиболее важна, и может повлиять на вкус, качество в соответствии с законодательством конечного продукта.

30 Неочищенный углекислый газ, который может быть получен из любого доступного источника углекислого газа, обычно содержит примеси соединений серы, таких как карбонилсульфид, сероводород, диметилсульфид, диоксид серы и меркаптаны, углеводородные примеси, такие как альдегиды, спирты, ароматические соединения, пропан, этилен и другие примеси, такие как вода и угарный газ. Настоящее изобретение описывает новый способ выявления некоторых примесей. Идея настоящего изобретения не ограничена углекислым газом и применима для выявления примесей в других газах.

35 В контексте настоящего изобретения различные примеси углекислого газа анализируют с помощью анализатора количества серы и анализатора количества углеводородов. Могут быть использованы другие детекторы для анализа других примесей, таких как галоидуглеводороды, в других газах. Для углекислого газа два анализатора могут представлять собой один узел, такой как газовый хроматограф, или они могут представлять собой отдельные узлы. Перед анализом различные примеси серы и углеводородов концентрируют, чтобы увеличить их количество в образце. Эта стадия повышает пределы обнаружения различных анализаторов. Это особенно полезно для таких примесей, как бензол, количество которых необходимо понизить до величины ниже 20 ч/млрд для применения в напитках. Настоящий способ включает в себя адсорбирование примесей в течение нескольких минут на адсорбенте, селективном по отношению к анализируемой примеси. Для концентрирования бензола может быть использован такой адсорбент, как Poropak Q. После адсорбирования примесей адсорбционную колонку быстро нагревают и направляют примеси в разделительную колонку и затем на детектор для определения количества. Если для анализа используют газовый хроматограф, адсорбционная колонка может быть

расположена внутри камеры термостата газового хроматографа или вне нее. Для уменьшения стоимости предпочтительно располагать разделительную колонку и адсорбционную колонку внутри камеры термостата ГХ.

5 Концентрирование примесей перед анализом позволяет использовать дешевые детекторы для анализа различных примесей. Например, для измерения содержания 20 ч/млрд бензола в углекислом газе необходим дорогой фотоионизационный детектор (PID), тогда как после концентрации образца может быть использован  
10 гораздо более дешевый пламенно-ионизационный детектор (FID). Также для детектирования примесей серы в диапазоне от 20 до 50 ч/млрд необходим дорогой серо-хемиллюминесцентный детектор (SCD), тогда как после концентрации образца  
15 может быть использован более дешевый пламенно-фотометрический детектор (FPD).

Анализатор содержания серы анализирует как общее содержание серы, так и  
15 отдельные соединения серы на разных стадиях процесса. Для чистого для использования в напитках углекислого газа общее содержание серы в продукте, за исключением диоксида серы, должно быть ниже 0,1 ч/млн, а содержание диоксида серы должно быть ниже 1 ч/млн. Для измерения общего содержания серы примеси серы окисляют до диоксида серы в каталитической реакции с использованием  
20 устойчивого к сере катализатора или в генераторе озона, обычно основанном на коронном разряде. Диоксид серы после окисления анализируют, используя чувствительный к сере детектор, такой как серо-хемиллюминесцентный детектор (SCD), пламенно-фотометрический детектор (FPD) или импульсный пламенно-  
25 фотометрический детектор (PFPD). Когда требуется идентификация соединений серы, примеси серы могут быть добавочно сконцентрированы и отправлены непосредственно на разделительную колонку и детектор, минуя окислительный узел.

Анализатор содержания углеводородов анализирует как общее содержание  
30 углеводородов (таких как метан), так и отдельные углеводороды на разных стадиях процесса. Для чистого для использования в напитках углекислого газа общее содержание углеводородов в продукте должно быть ниже 50 ч/млн с различным  
35 пределом для отдельных соединений, таких как бензол (<20 миллиардных долей), ацетальдегид (<0,1 ч/млн) и метанол (<10 ч/млн). Для требующих высокой чистоты применений в электронике содержание тяжелых углеводородов (>C<sub>3</sub>) должно быть  
40 ниже 0,1 ч/млн. Для измерения общего содержания углеводородов, как концентратор образца, так и разделительную колонку пропускают, и образец направляют непосредственно на FID для измерения. Для измерения содержания отдельных углеводородных составляющих образец направляют в концентратор и в  
45 разделительную колонку и направляют на FID детектор для анализа.

Детали аналитической системы приведены на чертеже. На чертеже труба 14  
представляет собой линию подачи образца аналитической установки. Труба 16  
направляет часть образца газа через вентиль 18 и трубу 26 на многоходовой  
45 вентиль 28А. Газ-носитель, такой как азот, направляют через трубу 20 и вентиль 22, соединяя с трубой 26 и смешивая с образцом газа.

Труба 30 направляет образец газа в концентратор 42А, разделительную  
колонку 43А и затем на детектор 44. Данные анализа, собранные на этом детекторе,  
50 поступают по линии 48 в виде сигнала на интегратор/компьютер, который не показан. Для анализа углеводородных составляющих может быть использован FID (пламенно-ионизационный детектор).

Другую часть образца газа направляют по трубе 14 к трубе 32, где ее смешивают с воздухом, который поступает по трубе 34. Этот образец газа направляют на

необязательный катализатор окисления серы или генератор озона 36 и через трубу 38 на многоходовой вентиль 28В. Труба 39 направляет образец на 42В, разделительную колонку 43В и другой детектор 46. Для детектирования примесей серы детектор 46 может представлять собой FPD (пламенно-фотометрический детектор). Линия 52 выходит из детектора 46 и доставляет данные анализа в виде сигнала на интегратор/компьютер, который не показан.

Термостат камеры газового хроматографа 65 вмещает оба детектора, такие как узлы детектирования серы и углеводородов, но может также включать колонку концентратора и газовую хроматографическую колонку в одном интегральном узле. Это предпочтительно для снижения общей стоимости аналитической системы.

Вентили 28А и 28В на чертеже получают образцы с различных присоединенных к ним участков процесса очистки, и участок, с которого получен образец, можно отследить с помощью компьютера. Это позволяет осуществлять наблюдение за примесями на разных стадиях процесса.

Сигналы от детекторов преобразуют в концентрации различных примесей с помощью интегратора и/или компьютера, и информация может быть отображена для использования оператором или передана на центральный пункт. В случае резкого повышения уровня примесей или других данных, указывающих, что необходимый уровень чистоты не достигнут, оператор может приостановить или остановить процесс очистки до тех пор, пока отклонение не будет исследовано.

Установка и способы настоящего изобретения разработаны для того, чтобы решить проблемы с примесями в углекислом газе, особенно в углекислом газе, поставляемом в места его использования в производственных процессах. Благодаря одновременному проведению очистки и анализа оператор производственного оборудования может быть уверен в стабильном обеспечении углекислым газом гарантированного качества.

Отрасли производства или потребители, для которых настоящее изобретение представляет интерес, включают в себя, не ограничиваясь ими, производство и обработку продуктов питания; производство электроники, электронных компонентов и узлов; очистку лекарственных препаратов; газирование безалкогольных напитков, пива и воды; покрытие емкостей и резервуаров для хранения, содержащих легковоспламеняющиеся жидкости и порошки; покрытие веществ, портящихся на воздухе, таких как растительное масло, пряности и благовония.

#### Пример 1

Образец, содержащий 1 ч/млн бензола в углекислом газе, пропускают при скорости потока 50 см<sup>3</sup>/мин через различные 2,0"×1/8" (5 см × 0,3 см) колонки, заполненные активированным оксидом алюминия, силикагелем, цеолитом DAY и Poropak Q соответственно. Колонку помещают в камеру термостата газового хроматографа при 50°C и присоединяют к детектору FID. Движение потока образца продолжают около 10 минут, причем ни для одной из колонок не наблюдают проскока бензола.

Движение потока образца останавливают и пропускают через колонку азот как газ-носитель. Температуру в термостате поднимают до 150°C менее чем за одну минуту и ведут наблюдение за выходом колонки, используя детектор FID. Очень небольшую десорбцию бензола наблюдают для активированного оксида алюминия, силикагеля и DAY благодаря их высокому сродству к бензолу. Однако с Poropak Q бензол полностью десорбируется менее чем за 1 минуту.

Для Poropak Q концентрационный коэффициент оказывается равным 500 в сравнении с 1 см<sup>3</sup> образца. При условии, что предел детектирования бензола равен 0,5

ч/млн для детектора FID, способ концентрации образца делает возможным измерение концентрации бензола вплоть до 1 миллиардной доли при помощи того же детектора. Настоящий способ пригоден для других примесей, таких как альдегиды и спирты. Настоящий способ также пригоден для других газов и других примесей.

Настоящее изобретение особенно подходит для выявления примесей в частично очищенном продукте или конечном продукте, поскольку более низкий уровень содержания примесей в потоке газа не требует большой адсорбционной емкости в концентраторах 42А и 42В, которые работают при температуре окружающей среды или более высокой. К тому же адсорбенты в этих концентраторах должны представлять собой слабые адсорбенты (такие как Poropak Q для бензола), чтобы примеси легко десорбировались при нагревании термостата ГХ. Сильные адсорбенты, такие как цеолиты и активированный оксид алюминия, подходят плохо, поскольку с них труднее десорбировать примеси.

Несмотря на то, что настоящее изобретение описано со ссылкой на некоторые варианты осуществления и пример, многочисленные изменения, дополнения и пропуски, которые сочтет необходимыми специалист в данной области техники, могут быть сделаны без выхода за пределы сущности и объема настоящего изобретения.

#### Формула изобретения

1. Способ измерения концентрации примесей во время очистки газа, включающий в себя

а) пропуск потока газа, содержащего примеси, через адсорбирующее газ устройство в течение промежутка времени при температуре окружающей среды или более высокой, для того, чтобы примеси были адсорбированы;

б) прекращение движения потока газа; и

в) десорбирование и анализ примесей в прекратившем движение потока газа с помощью детектора.

2. Способ по п.1, в котором газ представляет собой углекислый газ.

3. Способ по п.1, в котором примеси выбраны из группы, состоящей из  $H_2S$ ,  $COS$ , диметилсульфида, бензола, альдегидов, спиртов с низкой длиной углеродной цепи и углеводородов.

4. Способ по п.1, в котором адсорбирующее газ устройство включает в себя колонку со слоем сорбента в газовом хроматографе.

5. Способ по п.4, в котором газ десорбируют из колонки со слоем сорбента через газоразделительную колонку.

6. Способ по п.4, в котором газовый хроматограф включает в себя аналитическое устройство для измерения содержания примесей органических соединений, выбранных из группы, состоящей из бензола, альдегидов, спиртов с низкой длиной углеродной цепи и углеводородов.

7. Способ по п.4, в котором газовый хроматограф связан с аналитическим устройством для измерения содержания соединений серы.

8. Способ по п.1, в котором детектор выбран из пламенно-ионизационного детектора (FID) и фотометрического ионизационного детектора (PID) для детектирования углеводородных примесей и пламенно-фотометрического детектора (FPD), серо-хемиллюминесцентного детектора (SCD) и импульсного пламенно-фотометрического детектора (PFPD) для детектирования соединений серы.

9. Способ по п.5, дополнительно включающий повышение температуры газоразделительной колонки.