

Misure di H_2S , CO_2 e H_2O via laser e cella fotoacustica

Sono presentate diverse applicazioni, relative all'industria del natural gas, di sistemi fotoacustici basati su fibra ottica e laser a diodo per misure di H_2S , CO_2 e H_2O e di altri elementi che assorbono nel range NIR. Il range di misura può variare da pochi ppm fino alle percentuali in concentrazione

**Attila Varga,
Gábor Gulyás,
Hilase, Ungheria
Zoltán Bozóki,
Dipartimento di
Ottica ed Elettronica
Quantistica,
Università di Szeged,
Ungheria**

Dopo vent'anni di sperimentazione il Dipartimento di ottica ed Elettronica quantistica ungherese ha creato uno spin-off costituendo la società Hilase che ha portato alla realizzazione di una nuova famiglia di analizzatori fotoacustici (figura 1) basati su fibra ottica e laser a diodo. Negli ultimi tempi la misura della concentrazione in fase gas, applicando il concetto di assorbanza per le specie molecolari in esame, sta prendendo sempre più piede, perché i valori di assorbanza sono caratteristici per ogni molecola (specialmente per quelle a basso peso molecolare), rendendo l'analisi veramente selettiva ed affidabile. Generalmente l'assorbanza è misurata tramite la spettroscopia ottica o quella fotoacustica e recentemente nuovi studi⁽¹⁾ hanno evidenziato come l'utilizzo di una sorgente di luce di almeno 5 mW di potenza consenta al metodo fotoacustico di essere decisamente migliorativo rispetto all'ottico, sia in termini di minima sensibilità di analisi, sia per la ripetibilità della misura e sia per il tempo di risposta. In dettaglio un analizzatore fotoacustico consiste di una sorgente luminosa, avente o l'intensità stessa o la propria lunghezza d'onda modulabile e di una cella di misura dove il gas fluente viene illuminato dalla luce modula-

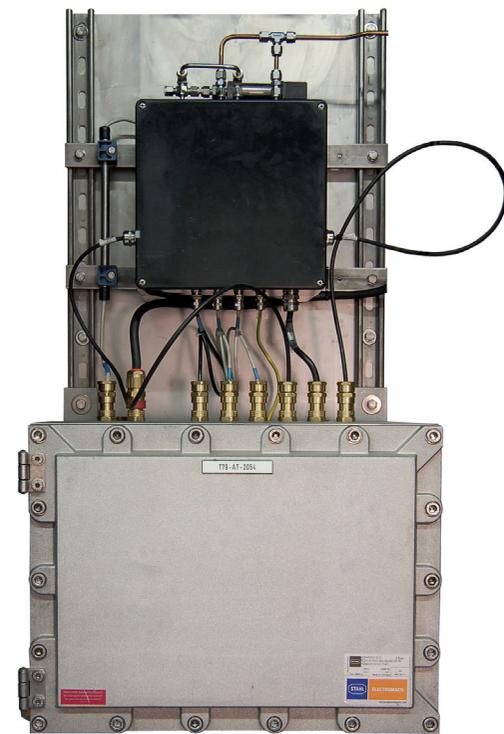
ta. L'assorbanza della luce all'interno della cella genera un riscaldamento e attraverso una espansione termica viene generata un'onda sonora. Questa cella presenta una geometria specifica per amplificare questa onda acustica, nella maggior parte dei casi, fino alla risonanza, cioè la frequenza di modulazione del laser è fatta coincidere con una delle frequenze di risonanza acustica della cella medesima. Il microfono attaccato alla cella sente questa onda sonora generata nella cella e l'ampiezza della stessa viene determinata dal segnale del microfono attraverso gli algoritmi di misura interni.

La minima sensibilità dipende da molti fattori caratteristici dell'analizzatore fotoacustico che sono stati discussi in modo approfondito in uno studio ad hoc⁽²⁾.

Configurazione a più celle

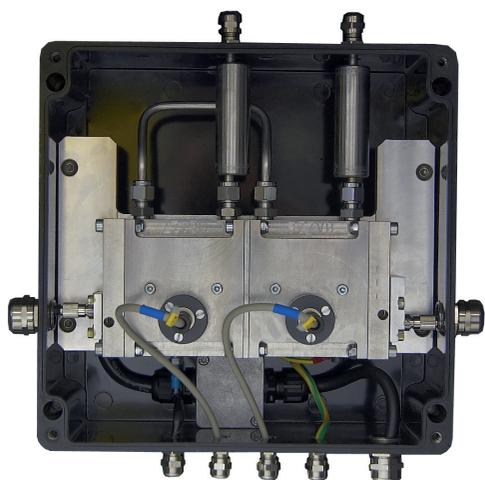
Grazie alla trascurabile attenuazione che il passaggio attraverso la cella fotoacustica provoca alla luce, è tecnicamente possibile far attraversare al raggio laser una seconda, una terza cella e così via secondo una classica configurazione in serie: questo è uno dei vantaggi principali rispetto alla spettroscopia ottica.

Ad esempio, con 2 celle in serie uno

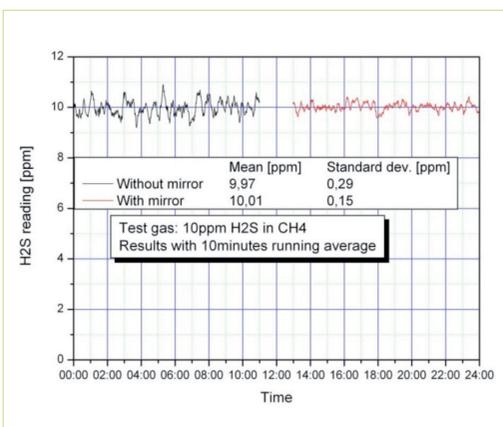


1 - Analizzatore Hilase con celle analitiche nella parte superiore

stream gassoso contenente H_2S viene analizzato nella prima (figura 2), poi viene fatto passare per uno scrubber per rimuovere lo stesso idrogeno solforato senza modificare il resto della composizione e poi rimisurato nella seconda cella: misurando la differenza fra i segnali fotoacustici dello stream originale con H_2S e quello senza, è possibile calcolarne la concentrazione, anche se il resto della composizione cambia continuamente⁽³⁾.



2 - Due celle fotoacustiche in serie attraversate dal laser



3 - Minima sensibilità aumentata grazie al doppio laser e riflessione in un analizzatore fotoacustico

Miglioramento della sensibilità con fibre ottiche e riflessione

È possibile aumentare l'intensità della luce di un laser a diodo accoppiando due attraverso una fibra ottica; è inoltre possibile che il raggio di luce che lascia la cella possa essere riflesso indietro con uno specchio adeguatamente costruito.

In questo modo l'intensità della luce disponibile cresce, mentre il rumore di fondo della misura rimane praticamente inalterato, rendendo possibile una misura ancora più sensibile (figura 3).

Grazie a questa raffinata tecnologia è possibile arrivare ad una sensibilità di $\pm 0,3$ ppm (figura 4) che rappresenta un miglioramento di un fattore 5 rispetto alla configurazione con singola cella, utile magari nei casi con alta concentrazione.

La stessa velocità di risposta rispetto

alle variazioni della concentrazione del componente in analisi dà origine a delle vere e proprie discontinuità nell'espressione grafica dell'analisi in corso.

Anche lo stesso costo di ownership è stato drammaticamente ridotto in quanto la sorgente laser ha una durata media di circa 10 anni, mentre l'assenza di parti in movimento garantisce la mancanza di usura e, quindi, di manutenzioni pesanti ed onerose.

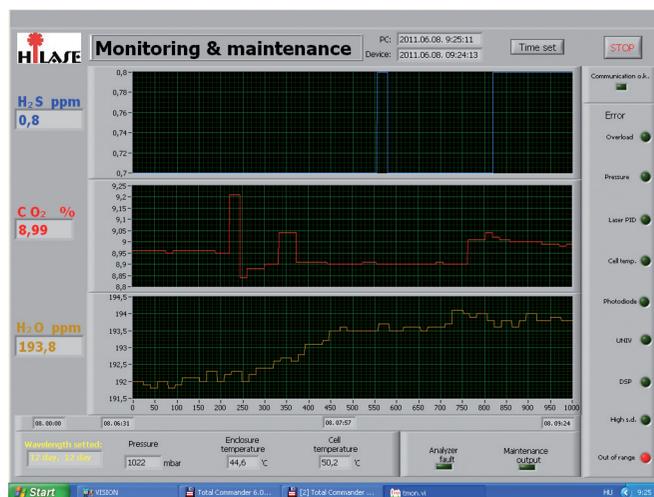
Applicazioni industriali

Lo strumento copre diverse applicazioni da processo per misure di differenti composti come H₂S prima e dopo l'iniezione di inibitori di corrosione, di H₂O, CO₂ e H₂S nel trattamento di natural gas e di LPG, H₂S e CO₂ nei trattamenti amminici, di H₂O nei trattamenti rigenerativi delle unità di essiccamento, ecc....

Il ridotto utilizzo del processo, circa 0,1 – 0,5 L/m, e l'analisi a bassa pressione sono due vantaggi non trascurabili sia dal punto di vista ambientale che di sicurezza per gli operatori in campo.

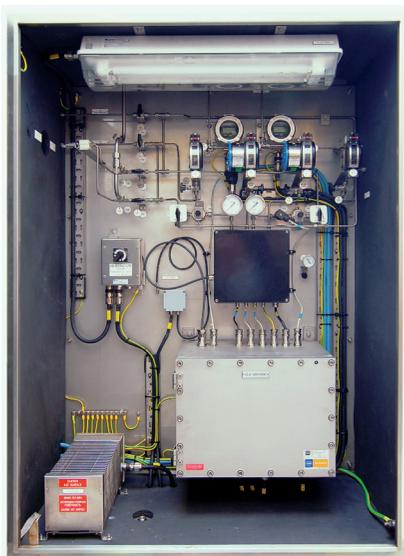
L'analizzatore, pur essendo di tipo

Il completamento dell'analizzatore HILASE attraverso sistemi di trattamento del campione ed eventuale integrazione in cabinet completi, anche certificati per zona pericolosa, è eseguito dal gruppo HOBRE Instruments BV. Partner italiano per la sua commercializzazione è TECNOVA HT, *global player* nei prodotti e sistemi di analisi in linea (www.tecnovaht.it), che, oltre alla installazione dell'analizzatore, si occupa anche della manutenzione ordinaria e straordinaria attraverso la sua consociata TECNOVASERVICE.



4 - Sinottico con velocità di risposta dell'analisi vs concentrazione

stand-alone, può essere integrato in cabinet e quadri con sistema di campionamento integrato e certificati per area pericolosa (figura 5).



5 - Analizzatore Hilase integrato con sistema di campionamento in un cabinet termostato

BIBLIOGRAFIA

- (1) Bozóki Z., Mohácsi Á., Szabó G., Bor Z., Erdélyi M., Chen W., Tittel F. K. 2002. Near infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: a comparative study of photoacoustic and direct optical absorption methods. *Applied Spectroscopy*, 56, 715-719.
- (2) Bozóki Z., Pogány A., Szabó G. 2011. Photoacoustic instruments for practical applications: present, potentials and future challenges. *Applied Spectroscopy Reviews*. 46, 1-37.
- (3) Varga A., Bozóki Z., Szakáll M., Szabó G. 2006. Photoacoustic System for On-line Process Monitoring of Hydrogen Sulfide (H₂S) Concentration in Natural Gas Streams. *Applied Physics B*. 85, 315-321.