



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 424**

51 Int. Cl.:
G01N 21/85 (2006.01)
G01N 21/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06744202 .0**
96 Fecha de presentación : **13.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1893980**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2008**

54 Título: **Desarrollo de puntas desechables/sellables para sondas espectroscópicas.**

30 Prioridad: **20.06.2005 EP 05253809**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.09.2011

73 Titular/es: **BP Oil International Limited**
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB

72 Inventor/es: **Thomson, Alasdair Iain**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 364 424 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Desarrollo de puntas desechables/sellables para sondas espectroscópicas

La presente invención se refiere al desarrollo de puntas desechables/sellables para sondas espectroscópicas para medir espectros electromagnéticos, en concreto espectros en el infrarrojo cercano (NIR, near infrared).

5 La espectroscopía NIR es una técnica espectroscópica bien conocida, que observa específicamente las absorciones de radiación infrarroja con frecuencias por encima de 4000 cm^{-1} . La espectroscopia NIR puede utilizarse para medir la intensidad de los matices de las vibraciones moleculares en una molécula que contiene enlaces carbono-hidrógeno, oxígeno-hidrógeno y nitrógeno-hidrógeno. Las bandas de absorción carbono-hidrógeno (C-H) son útiles típicamente para mezclas de compuestos orgánicos. Diferentes tipos de enlaces C-H, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, alifáticos y olefínicos, absorben luz a frecuencias características diferentes. La magnitud de la banda de absorción en el espectro es proporcional al número de enlaces C-H presentes en la muestra. Por lo tanto, la espectroscopía NIR se utiliza a menudo para obtener la huella de una muestra y, correlacionando empíricamente dicha huella, pueden conocerse asimismo las propiedades intrínsecas de la muestra.

15 La región NIR entre 780 nanómetros (nm) y 2500 nm ($12\ 800$ a 4000 cm^{-1}) es un área de gran interés y contiene gran cantidad de información molecular en forma de combinaciones y matices procedentes de vibraciones poliatómicas. Las técnicas matemáticas son esenciales para utilizar esta información y para calcular las propiedades deseadas. Las patentes de EE. UU. números 5 490 085; 5 452 232 y 5 475 612, por ejemplo, describen la utilización de NIR para determinar el octanaje, el rendimiento y/o las propiedades de un producto de un proceso químico o un proceso de separación a partir del análisis de las alimentaciones a dicho proceso, y los rendimientos y/o las propiedades de un producto de una operación de mezclado, de nuevo a partir del análisis de las alimentaciones al mismo.

La espectroscopia NIR puede ser aplicada a petróleos crudos y a otros flujos de refinería de hidrocarburos. Por ejemplo, los documentos WO 00/039 561 y WO 03/048 759 describen la aplicación de NIR al análisis de petróleo crudo.

25 El análisis de las muestras de petróleo crudo, por ejemplo, puede llevarse a cabo generando modelos quimiométricos que correlacionan datos espectrales a partir de muestras "estándar" (es decir, caracterizadas) de petróleo crudo, con las propiedades conocidas de las muestras, y aplicando a continuación dichos modelos al espectro de muestras "desconocidas" para caracterizar las propiedades de las mismas.

30 La "quimiometría" es la aplicación de técnicas matemáticas y estadísticas a los análisis de datos complejos, y por lo tanto "modelo quimiométrico" se refiere a un modelo generado a partir de la aplicación de dichas técnicas correlacionando datos espectrales procedentes de una muestra, con propiedades de la muestra y del camino óptico de la célula. El modelo quimiométrico determina la relación entre los datos espectrales y el camino óptico de la célula como lo haría para las propiedades químicas y/o físicas (a través de autovectores o de una matriz de covarianza).

35 La generación del modelo quimiométrico puede realizarse utilizando una entre diversas técnicas matemáticas y estadísticas, tal como se describe, por ejemplo, en las publicaciones "Principal Component Analysis", de I. T. Jolliffe, Springer-Verlag, Nueva York, 1986; D. M. Halland y E. V. Thomas, Anal. Chem., 60, 1202 (1988), ó K. R. Beebe y B. R. Kowalski, Anal. Chem., 59, 1007A (1987).

40 El análisis de muestras tales como petróleos crudos se realiza típicamente utilizando una célula de transmisión en la cual se introduce la muestra. Normalmente, las células tienen un camino óptico relativamente corto, de manera que se transmite una señal razonable a través de la célula. Sin embargo, dichas células requieren limpieza cuando se utilizan con sustancias tales como petróleos crudos. Esto no es en absoluto una tarea trivial cuando se utilizan células fijas (sólidas), de manera que las células desmontables son la opción preferida. Las células desmontables pueden ser desensambladas, limpiadas y a continuación reensambladas de nuevo para su reutilización.

45 Sin embargo, el problema que presentan las células desmontables es que durante el ensamblaje y el reensamblaje el camino óptico de la célula puede variar. Con la células que tienen un camino óptico relativamente corto, incluso cambios pequeños en el camino óptico puede tener consecuencias significativas sobre el espectro obtenido. Por ejemplo, cuando se están midiendo datos espectrales para muestras de petróleo crudo "estándar" (es decir, caracterizado) para la generación de un modelo quimiométrico adecuado que correlacione diversos perfiles de las muestras de petróleo crudo, con los datos espectrales, las variaciones en el camino óptico de la célula pueden tener efectos perjudiciales significativos sobre el modelo obtenido.

50 Por convención existen tres tipos principales de sondas espectroscópicas que pueden ser utilizadas dentro de las mencionadas células de transmisión; la sonda de transflexión (transmisión reflexión), la sonda ATR (attenuated total

reflectance, reflectancia total atenuada) y la sonda DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa). La sonda de transflexión comprende una sonda NIR que contiene dos fibras ópticas, normalmente de sílice, de forma que la luz es transmitida a una fibra que a continuación se proyecta a través de una lente/ventana en el extremo inferior de la sonda y se refleja (mediante un espejo) de vuelta a través de la ventana a la fibra de retorno. Una separación entre la ventana y el espejo (el soporte de la muestra) permite que la muestra de interés entre al haz de luz y por lo tanto se obtiene un espectro de absorción.

La sonda DRIFTS es similar a la primera, si bien no hay un espejo presente en la sonda, per se, para reflejar la luz de vuelta a la fibra de retorno y, por lo tanto, se utiliza normalmente para recoger espectros de muestras sólidas.

El documento JP 2 194 351 se refiere a la medición de muestras de petróleo utilizando un dispositivo de medición con un conducto de extracción del petróleo sobrante.

El documento US 2004/0086215 describe un dispositivo de sonda de fibra óptica que tiene un extremo de muestreo desmontable, extremo de muestreo que tiene una cámara de muestras con una superficie reflectante.

Desgraciadamente, durante el ensamblaje de la célula de transmisión para caracterizar una muestra, puesto que existe aire presente en el camino óptico, genera imprecisiones significativas en los datos obtenidos.

Los solicitantes consideran que la presente invención da a conocer un aparato que, en primer lugar, permite que la muestra de líquido sea sellada en el interior de la célula y que se mantenga ventajosamente a temperaturas y presiones elevadas y, en segundo lugar, permite que la medición espectroscópica de las muestras de líquido se realice con un grado mayor de precisión, al eliminar el aire del camino óptico y/o impedir que entre aire en el camino óptico.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una célula sellable para medir el espectro electromagnético de una muestra de líquido, tal como se define mediante la reivindicación independiente 1. La utilización de esta célula se define mediante la reivindicación independiente 12.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la sonda espectroscópica comprende dos fibras ópticas de sílice, una de las cuales permite que la radiación electromagnética (por ejemplo, radiación infrarroja o casi infrarroja) sea transferida desde una fuente a la muestra, y la otra es para recibir la radiación transmitida y/o reflejada desde la muestra. Preferentemente, la sonda es cilíndrica.

La sonda puede estar fabricada de cualquier material apropiado, preferentemente metal, más preferentemente acero inoxidable. Preferentemente, la sonda es cilíndrica, en la cual el diámetro de la sección transversal, D, es preferentemente mayor de 1,5 mm y menor de 30 mm; mas preferentemente, mayor de 6 mm y menor de 7 mm; y en el caso más preferente mayor de 6,2 mm y menor de 6,6 mm.

La tapa desmontable de la sonda espectroscópica comprende un soporte de muestras con un espejo reflectante en su base, y por lo menos una o varias ranuras (preferentemente dispuestas vertical o helicoidalmente, más preferentemente dispuestas verticalmente) a lo largo de la pared interna de la tapa, ranura o ranuras que permiten que un fluido, por ejemplo una muestra del líquido y/o un gas tal como aire o cualesquiera componentes volátiles de una muestra, escape de entre la muestra y la cabeza de la sonda, cuando la sonda es insertada en la tapa. En una realización preferida de la invención, la tapa comprende, por lo menos, una ranura dispuesta verticalmente en su pared interna, que conecta el soporte de la muestra a la parte superior de la tapa, y permite que un fluido, tal como aire o un exceso de la muestra de líquido, escape de la célula. La ranura puede tener una entre muchas formas y configuraciones diferentes, por ejemplo tener una sección transversal en forma de V o en forma de U.

Dichas una o varias ranuras tienen, preferentemente, un área en sección transversal de por lo menos 0,1 mm² para no limitar en exceso el flujo de líquidos, en concreto de líquidos viscosos.

Esto es debido a que un flujo más lento del líquido es, en general, menos eficiente en la extracción de gases, tales como aire o componentes volátiles de la muestra, de entre el soporte de la muestra y la cabeza de la sonda. La tapa extraíble puede estar fabricada de cualquier material apropiado, preferentemente teflón o un material termoplástico tal como polipropileno o polietileno.

El espejo reflectante puede estar fabricado de cualquier material apropiado, preferentemente aluminio. El soporte de la muestra, que tiene el espejo reflectante en su base, adopta preferentemente la forma de una depresión en la base de la tapa, siendo la anchura o el diámetro de la depresión más estrechos que la anchura o el diámetro interno del resto de la tapa.

5 La tapa desmontable está adaptada para alojar, por lo menos, la cabeza de la sonda. La distancia entre la pared exterior de la sonda espectroscópica, y la pared interior de la tapa desechable es menor de 0,4 mm. En una realización de la invención, la tapa desmontable es más estrecha que la sonda y es, preferentemente, hasta 0,4 mm más estrecha que la sonda, más preferentemente hasta 0,2 mm más estrecha. En esta realización, la tapa está fabricada de un material que puede estirarse y ajustarse sobre, por lo menos, la cabeza de la sonda espectroscópica.

Preferentemente, la tapa es cilíndrica, en la que el diámetro interior D' es preferentemente mayor que $(D - 0,4 \text{ mm})$, más preferentemente mayor que $(D - 0,2 \text{ mm})$. El diámetro interno D' de la tapa, es preferentemente menor que $(D + 0,4 \text{ mm})$, más preferentemente menor que D .

10 La muestra es una muestra líquida. La muestra puede ser una muestra de hidrocarburos, por ejemplo un petróleo crudo o una muestra "equivalente". Por muestra "equivalente" se entiende una muestra que puede ser utilizada en lugar de, o mezclada con un petróleo crudo en una refinería, tal como un crudo sintético, un biocomponente, un flujo intermedio, tal como un residuo, gasoil, gasoil de vacío, nafta, material craqueado, y mezclas de uno o varios de los mencionados componentes. La presente invención es especialmente útil para la medición de líquidos que contienen volátiles.

15 Otras muestras de hidrocarburos a las cuales puede aplicarse el proceso de la presente invención incluyen combustibles, lubricantes, polímeros (polímeros líquidos o fusiones de polímeros) y productos petroquímicos que son propensos a ensuciarse.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, la medición espectroscópica comienza con una muestra de líquido que ocupa el soporte de la muestra en la base de la tapa extraíble. A continuación, la sonda espectroscópica es insertada (manteniendo a la vez el contacto con las paredes internas de la tapa) hacia abajo verticalmente en la base de la tapa, hasta que alcanza la parte superior de la muestra de soporte, punto en el cual la sonda no puede seguir insertándose. Los gases, tales como aire o cualesquiera componentes volátiles en la muestra de líquido, son forzados a través de una o varias ranuras en la pared interna de la tapa, que se extiende desde el

25 soporte de la muestra hasta la parte superior de la tapa y proporciona un medio para que los gases y cualquier muestra de líquido en exceso escapen de la célula, e impide que se formen burbujas de gas y queden atrapadas entre el soporte de la muestra y la cabeza de la sonda. La presencia de burbujas es indeseable puesto que puede afectar negativamente a la calidad de los datos espectrales.

30 Normalmente, la cabeza de la sonda espectroscópica es más ancha que el soporte de la muestra de manera que, cuando está insertada por completo en la tapa, la sonda no entra en el soporte de la muestra, y la muestra ocupa el soporte de la muestra y la totalidad, o parte, de la ranura o las ranuras. La ranura o ranuras en las paredes internas de la tapa se extienden, preferentemente, desde el soporte de la muestra y suben hasta la parte superior de la tapa para permitir que los gases y la muestra de líquido en exceso salgan de la célula.

35 De acuerdo con una realización preferentemente, después de la inserción de la sonda espectroscópica en la tapa, la célula ensamblada es transferida a un bloque de calentamiento de aluminio en el que la célula es sellada utilizando una prensa de acero inoxidable. A continuación, se calienta toda la célula (y por lo tanto, la muestra) y se registra el espectro.

Preferentemente, la célula se utiliza para analizar la muestra mediante espectroscopía por infrarrojos o espectroscopía NIR, más preferentemente espectroscopía NIR.

40 Una ventaja de la presente invención, es que la muestra puede llevarse a temperaturas y presiones elevadas sin la pérdida de sustancias volátiles. Adecuadamente, dentro del soporte de la muestra la temperatura está en el rango entre 10 °C y 200 °C, dependiendo de la muestra. Par a propósitos prácticos, es más preferible una temperatura ligeramente por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo en el rango de 30 °C a 90 °C. No se exc luyen las temperaturas y presiones fuera de los límites indicados; sin embargo, no caen bajo las realizaciones preferidas de la presente invención.

45 Antes de la medición de la muestra de interés, puede medirse el camino óptico de la célula llenando la célula con una solución estándar, tal como tolueno, y midiendo el espectro. Preferentemente, de acuerdo con la presente invención el camino óptico de la sonda está en el rango entre 0,5 mm y 10 mm. El camino óptico se define por la distancia que viaja la radiación electromagnética a través de la muestra antes de alcanzar el detector. De este modo,

50 cuando la radiación incidente pasada desde una fibra óptica, a través de la muestra en el soporte de muestras, se refleja desde el espejo, y pasa de vuelta a través de la muestra, entonces el camino óptico será el doble del grosor de la parte de la muestra situada entre dichas una o varias fibras ópticas en la sonda espectroscópica, y el espejo reflectante.

Según el proceso mencionado, cada vez que se realiza una medición diferente el camino óptico variará, y por lo tanto es ventajoso utilizar un modelo quimiométrico que se auto-calibre para un camino óptico variable. Esta mencionada medición del camino óptico para construir el modelo quimiométrico puede ser realizada mediante la utilización de bandas de etalón, tal como se da a conocer en la solicitud de PCT PCT/GB2006/000 841.

- 5 Preferentemente, la tapa es desechable para reducir las probabilidades de contaminar las muestras analizadas posteriormente. Los mencionados materiales preferidos para la tapa son particularmente adecuados a este respecto gracias a su coste relativamente bajo.

10 A partir de la presente invención, resulta evidente que la sonda reivindicada es preferentemente una sonda DRIFTS. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención el solicitante considera que sería de conocimiento general para un experto en la materia utilizar el conocimiento mencionado, para cualquier sonda que se parezca a la DRIFTS, o incluso para una sonda ATR. La presente invención no aplica a una sonda de transflexión.

La invención se ilustra mejor mediante las figuras anexas, en las cuales:

La figura 1 es una sección longitudinal a través de una célula DRIFTS, de acuerdo con la presente invención;

- 15 la figura 2 es una sección longitudinal a través de la misma célula DRIFTS que se ilustra en la figura 1, después de una rotación de 90° en torno al eje A-A;

la figura 3 es una sección transversal de la tapa extraíble de la célula DRIFTS ilustrada en las figuras 1 y 2; y

- 20 la figura 4 muestra una secuencia de etapas realizadas típicamente en orden, para recoger un espectro utilizando la célula de la presente invención.

La figura 1 muestra una célula DRIFTS que comprende una sonda 1 con dos fibras ópticas 2 y 3 de sílice. La cabeza de la sonda está insertada en una tapa desmontable 4. La tapa tiene un soporte 5 de la muestra, en forma de depresión circular en la base de la tapa. En la base del soporte de la muestra hay un espejo reflectante 6, que refleja la radiación transmitida a través de una muestra en el soporte de la muestra, de vuelta a través de la muestra.

- 25 La figura 2 muestra la misma célula DRIFTS que se muestra en la figura 1, después de una rotación de 90° a través de un eje A-A', en la cual se muestra una ranura 7 que conecta el soporte de la muestra con la parte superior de la superficie interna de la tapa. La figura 3 es una sección transversal a través del eje B-B' de la tapa extraíble 4 mostrada en las figuras 1 y 2, que muestra el soporte 5 de la muestra y el espejo reflectante 6 en la base de la tapa, y la ranura 7 que conecta el soporte de la muestra con una pared interna de la tapa.

- 30 La figura 4 muestra una secuencia de etapas mediante las cuales puede recogerse un espectro, por ejemplo un espectro NIR, para una muestra de líquido utilizando una célula acorde con la presente invención. En la etapa (x), se recoge un espectro de fondo en el cual el soporte de muestras no contiene muestra. En la etapa (y) se añade la muestra al soporte de muestras en la misma tapa extraíble, la sonda se inserta en la tapa, y se recoge un espectro de la muestra. Después de la extracción del fondo puede calcularse en espectro de la muestra. En la etapa (z), se desecha la tapa extraíble, y se deja limpia la sonda, opcionalmente con la ayuda de un disolvente adecuado.
- 35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una célula sellable para medir el espectro electromagnético de una muestra de líquido, célula que tiene una sonda espectroscópica (1) y una tapa extraíble, desechable (4), sonda espectroscópica (1) que comprende una cabeza y, por lo menos, una fibra óptica (2, 3), y la cual tapa (4) puede alojar, por lo menos, la cabeza de la sonda espectroscópica (1), y tiene un soporte (5) de la muestra con un espejo reflectante (6) en su base, en donde la distancia entre la pared exterior de la sonda espectroscópica (1) y la pared interior de la tapa (4) es menor de 0,4 mm, en la que la pared interna de la tapa (4) comprende, por lo menos, una ranura (7) que permite que un fluido (8) escape de entre la cabeza de la sonda (1) y el soporte (5) de la muestra cuando la sonda (1) es insertada en la tapa (4).
- 10 2. Una célula sellable acorde con la reivindicación 1, en la que dicha, por lo menos, una ranura (7) en la pared interna de la tapa (4) se extiende desde el soporte (5) de la muestra hasta la parte superior de la tapa (4).
3. Una célula sellable acorde con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la tapa (4) es más estrecha que la sonda espectroscópica (1).
- 15 4. Una célula sellable acorde con la reivindicación 3, en la que la tapa (4) es hasta 0,4 mm más estrecha que la sonda espectroscópica (1).
5. Una célula sellable acorde con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cabeza de la sonda espectroscópica (1) es más ancha que el soporte (5) de la muestra.
- 20 6. Una célula sellable acorde con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la sonda espectroscópica (1) y la tapa (4) son cilíndricas, y el diámetro de la sonda espectroscópica es mayor de 1,5 mm y menor de 30 mm.
7. Una célula sellable acorde con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la tapa (4) está fabricada de teflón, polipropileno o polietileno.
8. Una célula sellable acorde con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el área en sección transversal de la ranura (7) es, por lo menos, de 0,1 mm².
- 25 9. Una célula sellable acorde con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el espejo reflectante (6) está fabricado de aluminio.
10. Una célula sellable acorde con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la sonda espectroscópica (1) comprende dos fibras ópticas (2, 3) de sílice.
- 30 11. Una célula sellable acorde con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la sonda (1) es una sonda DRIFTS
12. Utilización de una célula sellable acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para mediciones espectroscópicas de una muestra de líquido (8).
13. Utilización acorde con la reivindicación 12, en la que la muestra (8) de líquido contiene sustancias volátiles.
- 35 14. Utilización acorde con la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en la que las mediciones espectroscópicas son mediciones espectroscópicas NIR.
15. Utilización acorde con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en la que la muestra (8) de líquido es petróleo crudo, crudo sintético, un biocomponente, una corriente intermedia, o mezclas de uno o varios de los mismos.
- 40 16. Utilización acorde con la reivindicación 15, en la que la muestra (8) de líquido es una corriente intermedia seleccionada entre un residuo, gasoil, gasoil de vacío, nafta, material craqueado, y mezclas de uno o varios de los mismos.
17. Utilización acorde con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en la que la muestra (8) de líquido se selecciona entre combustibles, lubricantes, polímeros (polímeros líquidos o fusiones de polímeros) y productos petroquímicos que son propensos a ensuciarse.

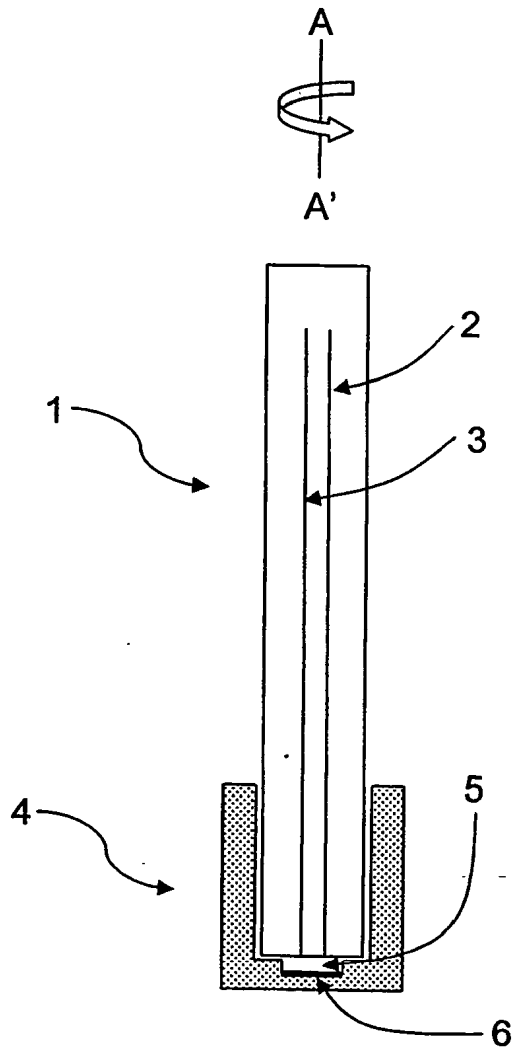


Figura 1

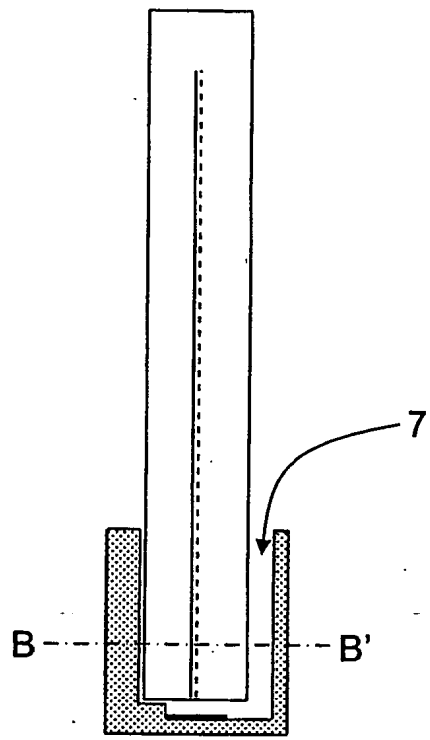


Figura 2

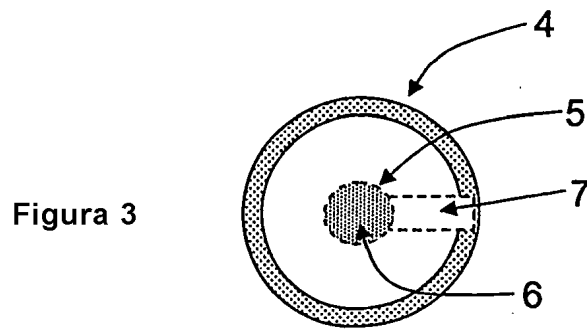


Figura 3

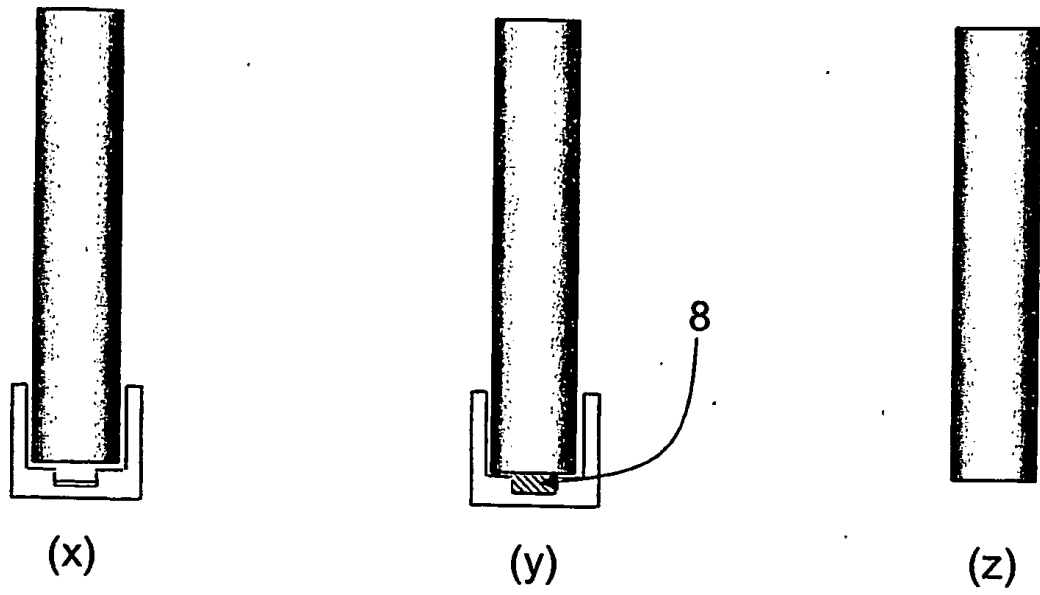


Figura 4