

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 831**

51 Int. Cl.:

G01N 21/75 (2006.01)
G01N 33/22 (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)
G01N 35/08 (2006.01)
G01N 33/28 (2006.01)
G01N 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2012 E 12776097 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2702397**

54 Título: **Método y aparato para la determinación de parámetros de sistema para reducir la corrosión de unidad de crudo**

30 Prioridad:

27.04.2011 US 201113095042

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

17.08.2016

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**BANKS, RODNEY H.;
CIOTA, STEVEN R. y
WELZ, SASCHA**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 579 831 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

Método y aparato para la determinación de parámetros de sistema para reducir la corrosión de unidad de crudo

5 **Antecedentes de la invención**

Esta invención se refiere en general a métodos de reducir la corrosión en una unidad de crudo. Más específicamente, la invención se refiere a métodos para optimizar parámetros de sistema en una corriente de proceso de una unidad de crudo para reducir la corrosión en la unidad de crudo. La invención tiene relevancia particular para el muestreo de agua a punto de rocío y agua del manguito del acumulador para medir parámetros del sistema y responder a tales medidas para reducir la corrosión y/o el depósito de subproductos de corrosión en la unidad de crudo.

En una refinería de petróleo crudo, generalmente el petróleo se bombea desde un tanque de almacenamiento a una unidad de crudo para el procesamiento. La unidad de crudo limpia el petróleo mediante lavado con agua en una desalinizadora y después separa el petróleo en fracciones en una torre de destilación atmosférica. Estas fracciones se bombean a varias unidades de procesamiento después de la unidad de crudo (por ejemplo, coquizador, unidad de desintegración catalítica, hidrotratador, etc.). Aunque la corrosión y la deposición de subproductos de corrosión (la última algunas veces denominada en el presente documento incrustaciones o ensuciamiento) se producen en muchas áreas de una unidad de crudo, la corrosión e incrustaciones más graves típicamente tienen lugar en el sistema de condensación superior de un sistema de torre de destilación atmosférica.

El procesamiento en la unidad de crudo de las refinerías se ha vuelto crecientemente difícil en los últimos años y se predice que se vuelva incluso más desafiante y complejo por varias razones. Por ejemplo, los aumentos significativos en los precios del petróleo crudo han producido que los refinadores persigan agresivamente crudos de "oportunidad" o "desafiantes" que son obtenibles a precios de descuento. El menor precio está ligado a una propiedad del crudo tal como contenido alto en ácido o contenido alto en sólidos que lo hace menos deseable que los crudos de referencia ligeros, desazufrados.

Los refinadores transfieren crudos de pizarras bituminosas más frecuentemente que en el pasado debido a un inventario de petróleo crudo disponible mínimo combinado con la variedad de petróleo crudo aumentada. Un cambio a crudo de pizarra bituminosa típicamente perturba la condición de estado estacionario de una unidad de crudo durante hasta varias horas. Generalmente, aproximadamente el ochenta por ciento de la corrosión e incrustaciones se producen durante estos cambios o interrupciones, que normalmente duran aproximadamente el veinte por ciento del tiempo. Si los problemas de incrustaciones y corrosión son lo suficientemente graves, el refinador interrumpirá el procesamiento del petróleo crudo o mezcla de crudos que producen el problema. Sin embargo, estos crudos desafiantes están disponibles para el refinador a un descuento, lo que los hace, por tanto, más rentables. Interrumpir tales crudos problemáticos es, por consiguiente, una opción no muy popular.

En esfuerzos para reducir la corrosión, una unidad de crudo puede ser revisada dos o tres veces por semana, o en algunos casos a diario. El servicio diario proporciona en el mejor de los casos una vista instantánea de un sistema de unidad de crudo dinámico. El tipo de crudo y/o los tanques de almacenamiento de crudo bruto se cambian varias veces a la semana, algunas veces a diario. El contenido de cada tanque es diferente de los otros, de modo que cada cambio produce un cambio en la calidad de la alimentación a la unidad de crudo, muchas veces perturbando la condición de estado estacionario y produciendo interrupciones en el sistema. Las operaciones de precalentamiento, desalinización, y destilación cambian con el crudo nuevo, enviando productos y/o fuentes de agua efluente fuera de especificación. Normalmente tienen lugar muchos ajustes durante varias horas (en algunos casos días) para devolver a la unidad de crudo a la operación en estado estacionario.

La práctica actual más corriente en las industrias para controlar tales interrupciones y optimizar la operación de la unidad de crudo es proporcionar suficiente mano de obra y horas-hombre. Por ejemplo, cada unidad de crudo puede tener una dotación de operación de tres a diez personas, dependiendo del tamaño y complejidad de la unidad. Esta dotación puede pasar el día recogiendo varias muestras para ensayos de laboratorio de química húmeda, y midiendo y haciendo ajustes para temperatura y flujo para mantener la unidad funcionando dentro de la especificación. Tal práctica típicamente se orienta hacia mantener la unidad operando apropiadamente con respecto a valores de corte y puntos finales de calidad de fraccionamiento, prestándose mínima atención a un programa de control de la corrosión química de especialidad. Si una interrupción es grave, se deben hacer cambios a las sustancias químicas del proceso y/o se pueden recomendar cambios en los niveles, flujos, o temperaturas alrededor de la unidad de crudo para mantener el sistema dinámico en una condición tan óptima como sea posible.

Los intentos para compensar la falta de involucración humana periódica o a veces prolongada incluyen instalar pH-metros en línea en torres de destilación atmosféricas por encima de los maguitos de agua del acumulador; sin embargo, debido a una alta velocidad de incrustaciones del sensor de pH solo un pequeño porcentaje de estos medidores operan correctamente durante cualquier duración de tiempo. La instrumentación en línea, tal como pH-metros, requiere mantenimiento y calibración rutinarias. Además, el pH en línea solamente sigue el pH y envía una alarma al operador cuando el pH está fuera de los límites de control. Con frecuencia, los pH metros mal calibrados

5 y/o con incrustaciones producen alarmas frecuentes. Esta frecuencia tiende a minimizar la eficacia del sistema de alarma. Debido a la falta de éxito industrial con la medida de pH en línea y otros esfuerzos de seguimiento, los refinadores no han perseguido instrumentación en línea más exótica y eficaz para procesar programas químicos. Por tanto, existe una necesidad en marcha para métodos en línea y/o automáticos más sofisticados y eficaces para monitorizar parámetros y reducir la corrosión en unidades de crudo.

La patente US4370848 divulga el preámbulo de la reivindicación 1.

10 Breve compendio de la invención

La invención se define por el método de la reivindicación 1. Las formas de realización preferidas se definen por las reivindicaciones dependientes.

15 Breve descripción de las figuras

Se describe una descripción detallada de la invención posteriormente en el presente documento con referencia específica que se hace a los dibujos en los que:

20 La figura 1 es un gráfico usado para mostrar cómo se puede usar el punto isobéptico para determinar parámetros de una muestra líquida.

La figura 2 contiene gráficos usados para ilustrar como se pueden usar puntos isobépticos a diferente pH para determinar parámetros de una muestra líquida. En estos gráficos el eje Y izquierdo es absorbancia para puntos isobépticos y canales de pH. El eje Y derecho es la proporción pH/Isos.

25 La figura 3 es un gráfico usado para ilustrar la precisión de las medidas de la invención.

La figura 4 es un gráfico usado para ilustrar cómo TPPTSA y lucigenina pueden determinar la concentración de cloruro usando proporción de fluorescencia. El eje Y es intensidad de fluorescencia.

30 La figura 5 es un gráfico usado para ilustrar cómo se puede usar la fluorescencia de lucigenina para medir cloruro usando la corrección de absorbancia para volúmenes de muestra y reactivo. En este gráfico Cuentas de canal es intensidad de luz transmitida para la curva Trans. Es intensidad de fluorescencia para la curva de fluorescencia. La absorbancia del colorante lucigenina se calcula por $\log_{10}(\text{ref/trans})$.

35 La figura 6 es una ilustración de la vista lateral de un aparato usado para medir parámetros de una muestra líquida.

La figura 7 es una ilustración de la vista superior de un aparato usado para medir parámetros de una muestra líquida.

40 La figura 8 es una ilustración de un diagrama de flujo de varios componentes en un aparato usado para medir parámetros de una muestra líquida.

45 La figura 9 es un gráfico usado para ilustrar la corrección de turbidez en medidas de Fe.

La figura 10 es un gráfico que ilustra las curvas de respuesta para cloruro por turbidez usando medida de absorbancia. En este gráfico, Cuentas de canal es intensidad de luz transmitida para la curva Trans. La absorbancia del AgCl en suspensión se calcula mediante $\log_{10}(\text{ref/trans})$ donde la curva de referencia no se muestra. Esta absorbancia se da como el eje X en la figura 11.

50 La figura 11 es un gráfico que ilustra una curva de calibración no lineal para cloruro por absorbancia de la turbidez formada por reacción de la muestra con nitrato de plata.

55 Descripción detallada de la invención

Para los fines de esta solicitud la definición de estos términos es como sigue:

60 "Electrodo BDD" significa un electrodo que está al menos parcialmente cubierto con material de diamante de tipo p en el que en algunos de los sitios de enlace covalente donde estarían los átomos de carbono en un material de diamante puro hay átomos de boro covalentemente unidos en su lugar. El electrodo BDD se usa en una célula electroquímica en la que el electrodo BDD es el ánodo.

"Muestra blanco" significa una muestra líquida que no contiene reactivo.

“Aguas del manguito” significa una muestra líquida tomada de la fase acuosa de una fracción destilada de petróleo, en la que la fracción se ha condensado y separado en una fase acuosa y una fase orgánica y comúnmente (pero no necesariamente) se recogen de un acumulador situado después de un intercambiador de calor.

5 “Colorímetro” significa un dispositivo, que mide la intensidad de luz transmitida a una longitud de onda particular que pasa a través de una muestra.

10 “Controlador” significa un operador manual o un dispositivo electrónico que tiene componentes tales como un procesador, dispositivo de memoria, medio de almacenamiento digital, tubo de rayos catódicos, monitor de cristal líquido, monitor de plasma, pantalla táctil, u otro monitor, y/u otros componentes que es operable para integración con uno o más circuitos integrados específicos de aplicación, programas, instrucciones o algoritmos ejecutables por ordenador, uno o más dispositivos cableados, dispositivos inalámbricos, y/o uno o más dispositivos mecánicos y que es operable para integrar el/los bucle(s) de retroalimentación, prealimentación, o predictivos, y sus funciones pueden estar en una localización central, tal como un servidor de red, para la comunicación sobre una red de área local, una red de área amplia, una red inalámbrica, conexión a internet, enlace de microondas, enlace infrarrojo, y similares, otros componentes tal como un acondicionador de señal o monitor de sistema pueden estar incluidos para facilitar la transmisión de la señal y los algoritmos de procesamiento de señal.

20 “Agua de punto de rocío” significa una muestra líquida tomada en el punto de condensación inicial de vapor a agua o la temperatura a la que una fase de agua líquida se separa del vapor de agua e hidrocarburos líquidos y empieza a formar agua líquida según se enfría el vapor. Esta muestra se puede formar en colectores que se enfrían por hélices que contienen agua de refrigeración que se hace circular a través de ellos. El agua de punto de rocío contendrá la mayor cantidad de HCl y otros ácidos respecto a muestras de agua tomadas en puntos posteriores.

25 “Ferrocina” significa una mezcla de 3-(2-piridil)-5,6-bis(ácido 4-fenilsulfónico)-1,2,4-tricina, sal monosódica y tioglicolato de amonio.

30 “Fluorómetro” significa un dispositivo que mide la intensidad de la luz que está generada por una muestra según fluoresce que tiene una longitud de onda diferente que la luz proyectada en la muestra. La luz de fluorescencia se puede medir a un ángulo (que puede ser 90°) con respecto a la luz proyectada en la muestra.

35 “Interfase” significa la interconexión sólida, electromagnética, óptica, virtual, u otra, entre el analizador y al menos otro elemento a través de la cual electricidad, plasma, luz, radiación, fluido, datos, información, materia, reactivo, residuos, material que se va a muestrear, energía, calor, líquido y/o gas pasan entre el analizador y el elemento.

“PTSA” significa ácido pireno tetrasulfónico.

40 “Burbujear” significa introducir gas en un líquido para el fin de crear una pluralidad de burbujas que migran hacia arriba en el líquido y eliminan un material particular del líquido mediante el contacto entre las burbujas y el material particular.

“Desazufrar” significa eliminar o hacer no reactiva una composición indeseada particular presente en una fracción acuosa, incluyendo, pero no limitado a sulfuro de hidrógeno y otros compuestos basados en azufre.

45 “TPPTSA” significa ácido 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfino-tetrasulfónico, tetrasodio hidrato.

50 “Medidor de turbidez” o “turbidímetro” significa un dispositivo que mide la intensidad de luz en un líquido que se dispersa de un haz de luz fuente como resultado de que el haz de luz fuente interacciona con partículas en el líquido. La longitud de onda de la luz dispersada es la misma que la de la luz proyectada en la muestra.

55 En el caso de que las definiciones anteriores o una descripción establecida en otra parte en esta solicitud sea inconsistente con un significado (explícito o implícito) que se usa comúnmente, en un diccionario, o establecida en una fuente incorporada por referencia a esta solicitud, la solicitud y los términos de las reivindicaciones en particular se entiende que se deben interpretar según la definición o descripción en esta solicitud, y no según la definición común, definición de diccionario, o la definición que se incorporó por referencia. A la luz de lo anterior, en el caso de que un término solo se pueda entender si se interpreta por un diccionario, si el término está definido por la *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5ª Edición, (2005), (Publicada por Wiley, John & Sons, Inc.) esta definición controlará cómo se va a definir el término en las reivindicaciones.

60 Las formas de realización de la invención incluyen un método de analizar y un aparato para analizar propiedades y contenidos de una muestra de agua. La muestra de agua puede ser de condensadores superiores de la unidad de crudo. El análisis se puede usar para controlar un sistema de control de corrosión química.

65 Al menos una forma de realización de la invención se dirige a un método de medir parámetros de sistema para el control de la alimentación de producto en una refinería de petróleo crudo. Al menos una forma de realización se dirige a un método de reducir corrosión en una refinería de petróleo crudo haciendo uso de los parámetros medidos.

Al menos una forma de realización se dirige a un intercambiador de calor operado junto con al menos un sensor capaz de detectar los parámetros. Los parámetros son un elemento seleccionado de la lista que consiste en: concentración de metal, concentración de cloruro, pH y cualquier combinación de los mismos. Los metales contemplados por la invención para la detección incluyen, pero no están limitados a: hierro, cobre, molibdeno, níquel y zinc. En al menos una forma de realización, uno o más de los parámetros se miden mediante un analizador, que tiene al menos un sensor.

Medir las propiedades y composiciones de varias fracciones de agua condensadas puede ser complicado. Las fracciones que se analizan típicamente son composiciones muy diversas (y al menos parcialmente) y acuosas que comprenden agua, hidrocarburos ligeros, sulfuro de hidrógeno, y sólidos en suspensión de sulfuros de hierro y óxidos de hierro que pueden estar aglomerados con sustancias orgánicas más pesadas, aminas, amoniaco, ácido orgánico (tal como ácido acético) y sílice. Las fracciones típicamente varían en pH, concentración de cloruro, y concentración de hierro y el conocimiento de estos valores es importante en operación de instalaciones apropiada. Si el pH es demasiado bajo, se puede producir la corrosión del equipo posterior. El exceso de cloruro es un indicador de que está presente ácido clorhídrico corrosivo excesivo. El exceso de hierro es indicativo de corrosión de acero y reacciona con sulfuros para formar partículas de FeS que se depositan en superficies internas del sistema. De uso particular es determinar los valores de parámetros pronto en la región de condensación para permitir tiempo adecuado para poner en práctica apropiadamente un programa de control de corrosión tal como inyectar estratégicamente aminas neutralizantes (para el control del pH), inhibidores de formación de película (para el control de hierro), soluciones causticas (para el control del HCl), y similares.

Sin embargo, realizar estas medidas es todo un desafío ya que las composiciones de las fracciones son dañinas para la mayoría de los sensores. En los sensores del estado de la técnica, tuberías de plástico de diámetro pequeño, bombas peristálticas, válvulas y otras partes mecánicas rápidamente se ensucian y/o atascan. Partículas, aceites y otras sustancias orgánicas producen cambios en niveles basales y errores de calibración en componentes ópticos. El equipo colorimétrico en particular se puede volver impreciso debido a color de fondo, interferencia de turbidez y ensuciamiento de las superficies ópticas. Los dispositivos electroquímicos y especialmente los electrodos selectivos de iones pueden ser alterados por compuestos de sulfuro, que con frecuencia están presentes en cantidades que superan cientos de ppm.

Idealmente los parámetros se determinarían cuando o antes de que las fracciones entren en los intercambiadores de calor y/o en o antes del punto de rocío del vapor. El valor de los parámetros recogidos en el punto de rocío proporciona la predicción más precisa de qué grado y forma de corrosión posterior se producirá finalmente y permite el uso preciso de un programa de control de corrosión y maximizaría la vida de los intercambiadores de calor.

Desafortunadamente, prácticamente ninguna muestra en el punto de rocío está normalmente disponible. Como resultado, una práctica común es en su lugar obtener medidas en aguas del manguito donde el agua en la fracción se ha condensado por completo y usar esa medida para controlar la dosis química y la necesidad para un programa de control de corrosión. Se pueden obtener muestras de punto de rocío según las divulgaciones de las patentes en EE UU 4.355.072 y 5.425.267 y la solicitud de patente en EE UU 12/263904.

Los métodos del estado de la técnica de medir parámetros tales como pH, cloruro y hierro con colorimetría están basados en reactivos. Implican añadir una cantidad conocida de reactivo a un volumen fijado de muestra. Esto tiene un número de desventajas. Primero, si hay un error en añadir la cantidad correcta de reactivo, la lectura será incorrecta ya que la absorbancia medida depende de la cantidad de reactivo. Segundo, es engorroso porque se debe retirar un volumen específico de muestra de un sistema dinámico. Para resultados precisos, normalmente se usa un proceso de inicio-parada. Este proceso consiste en adquirir una muestra y medir un volumen conocido en un recipiente. Después se añade una cantidad conocida de reactivo y se mezcla. Un sistema mucho mejor implicaría medir un parámetro añadiendo un pequeño volumen de reactivo en una muestra que fluye sin necesidad de controlar la cantidad de reactivo. En tal sistema, según se dispersa el reactivo añadido en la muestra que fluye, su concentración disminuye continuamente. Por tanto, los métodos del estado de la técnica darían errores puesto que la absorbancia medida depende de la cantidad ahora desconocida de reactivo en la muestra. Esto se puede superar referenciando la cantidad de muestra por un valor que se refiere al volumen de reactivo en la muestra o concentración de reactivo en la muestra.

En al menos una forma de realización se mide un parámetro directamente añadiendo una cantidad de un reactivo a una muestra líquida de una corriente de proceso de refinería y midiendo directamente una propiedad óptica directamente relacionada a esa cantidad de reactivo en donde el parámetro medido no depende de conocer la concentración del reactivo en la muestra líquida. En al menos una forma de realización el parámetro medido es un elemento seleccionado de la lista que consiste en: pH, concentración de hierro (u otro metal), y concentración de cloruro.

En una forma de realización el pH se mide directamente usando el punto isobéptico de un colorante colorimétrico. La figura 1 ilustra un gráfico de la absorbancia frente a la longitud de onda de la misma concentración de un colorante colorimétrico en muestras que tienen varios valores de pH. Mientras que cada una de las diferentes muestras de pH tiene una absorbancia única a la longitud de onda del pH, todas comparten una única longitud de

onda a la que el colorante colorimétrico muestra un nivel de absorbancia constante independientemente del pH, el punto isobéptico. Haciendo la proporción de la absorbancia a la longitud de onda del pH respecto a esa en el punto isobéptico, el valor de pH obtenido es independiente de la cantidad relativa de reactivo o muestra. En el estado de la técnica se usa un algoritmo que se basa en saber el volumen de la muestra y la longitud de onda de absorbancia máxima para determinar el pH.

Sin embargo, en la invención, en vez de simplemente usar la absorbancia máxima para determinar el pH, se determina el pH haciendo la proporción de la absorbancia máxima respecto al punto isobéptico. El punto isobéptico para el colorante colorimétrico específico usado es una característica predeterminada del colorante que depende solo de su concentración. Además, para ese colorante, la absorbancia máxima también se conoce para varios valores de pH. Como resultado, una vez se toman las lecturas colorimétricas para una muestra, si las absorbancias isobéptica y máxima se conocen, y las lecturas confirman el punto isobéptico predeterminado, entonces las lecturas se pueden identificar como correspondientes al gráfico de un pH específico y el pH para la muestra se puede saber sin la necesidad de saber la concentración de reactivo. Las medidas de muestras blanco iniciales permiten que se tomen lecturas precisas incluso para muestras que son más difíciles de medir con los métodos del estado de la técnica tal como muestras muy turbias o coloreadas que interfieren con la absorbancia máxima medida. Asimismo, las medidas de muestras blanco corrigen para incrustaciones acumuladas del tubo óptico. Hacer la proporción de la absorbancia máxima respecto a la absorbancia isobéptica anula los efectos de variación de la intensidad de la fuente de luz y variación de la capacidad de respuesta del detector. En al menos una forma de realización los efectos que son aditivos tal como color, turbidez, e incrustaciones del tubo se corrigen mediante sustracción del blanco. En al menos una forma de realización los efectos que son proporcionales tal como intensidad de la luz y sensibilidad del detector se corrigen haciendo la proporción.

En al menos una forma de realización, las lecturas ópticas se realizan en un número de golpes de empuje de la bomba para un número de medidas mientras que la muestra reaccionada fluye a través del colorímetro. Se rellenan matrices de datos con todos los datos de transmitancia para el punto isobéptico y la banda de pH. Los fotodiodos de referencia para ambos LED también se leen y se usan para corregir cualquier variación en la variación de intensidad de emisión de la fuente de luz. Los datos representativos para tres carreras en los estándares de calibración se representan en la figura 2, donde los ejes izquierdos son absorbancia para los dos canales. Las curvas isobépticas ilustran cómo aumenta la concentración del colorante de pH hasta un pico y después desciende de vuelta al nivel basal. Puesto que las carreras son idénticas en función, se ve que las curvas isobépticas son iguales mientras que las curvas de pH aumentan a pH mayor. Los ejes derechos son las proporciones calculadas de absorbancias de pH e isobéptica corregidas por blanco. Las curvas cociente (ph/Isos) deben ser idealmente líneas planas si la corrección isobéptica es válida. Se ve que alrededor del área del pico son horizontales. Estas gráficas claramente muestran el valor de nuestra técnica de hacer la proporción y cómo se producen valores precisos. Las lecturas se podrían haber tomado en cualquier parte donde la proporción es constante con la tolerancia de error deseada, no solo en el pico, por ejemplo. En comparación, los métodos del estado de la técnica que usan el mismo intervalo de lectura, habrían producido errores significativos ya que la absorbancia en solo la longitud de onda del pH varía mucho.

Los primeros cuatro puntos basales, o puntos de la muestra blanco, se promedian y almacenan. Estos existen según la muestra líquida entre el punto de inyección del reactivo y el tubo óptico fluye a través del tubo óptico. Según la muestra líquida sigue fluyendo a través del tubo óptico, la muestra mezclada con el reactivo fluye a través del tubo óptico en el que se toman las lecturas. Después de recoger todas las lecturas, se examinan las matrices para el pico en la respuesta isobéptica. El pico correspondiente en la curva de pH también se extrae. Se calculan las absorbancias a partir de las transmitancias de pico y los valores de referencia como \log_{10} (referencia del pico/transmitancia del pico) y se corrigen para incrustaciones del tubo y turbidez de la muestra restando las absorbancias blanco.

La proporción de pH corregido respecto a absorbancias isobépticas corregidas se introduce en la ecuación de calibración.

La ecuación de calibración de pH es según la función lineal:

$$pH = pK + pH_{pendiente} \times \log(Abs/(Abs_{11} - Abs))$$

Abs_{11} es la proporción para el estándar de pH 11 y es una constante en la ecuación que representa la absorbancia máxima en la longitud de onda del pH. Usando las otras dos proporciones estándar de pH, pK y $pH_{pendiente}$ se calculan como constantes. Cuando se mide una muestra desconocida, la proporción para la muestra, Abs , se pone en la ecuación y se encuentra el pH. La figura 4 muestra una línea de calibración típica y la ecuación usada en calcular el pH. Debido a que el colorante se vuelve menos sensible por encima de pH 7,5, hay alguna imprecisión en esta área. En al menos una forma de realización se usa un factor de corrección para la imprecisión por encima de pH 7,5.

En al menos una forma de realización el colorante colorimétrico usado es púrpura de bromocresol. El púrpura de bromocresol tiene un punto isobéptico a 488 nm y una absorbancia máxima a 590 nm debida al pH. Como

resultado, si se toman muestras constantemente de una corriente de proceso de refinería, se les añade púrpura de bromocresol, el pH se puede determinar de forma precisa haciendo la proporción de la absorbancia a 590 nm respecto a esa a 488 nm independientemente de si se sabe el volumen de muestra o la concentración de reactivo. Como resultado, se puede usar para obtener medidas precisas sin determinar primero o incluso saber el volumen del reactivo o teniendo que comparar el volumen del reactivo a un valor control. Esto permite que el analizador sea una verdadera aplicación en línea donde la dispersión de reactivo en la muestra que fluye siempre da resultados precisos. Esta es una mejora significativa sobre el estado de la técnica que solo daría valores precisos cuando se conociera la proporción reactivo/volumen de muestra que no se puede saber en una corriente de muestra que fluye. Por tanto, la invención permite evitar el método ineficaz de inicio-parada usado en el estado de la técnica.

En al menos una forma de realización los parámetros se miden directamente usando la proporción de la fluorescencia de dos colorantes fluorescentes. En el estado de la técnica se han usado colorantes fluorescentes para medir el contenido en cloruro y el pH de una muestra midiendo la fluorescencia en los colorantes en la muestra donde las cantidades de colorante y muestra se conocen ambas. En al menos una forma de realización, se añaden dos o más colorantes fluorescentes a una muestra, cada uno de los cuales muestra fluorescencia clara a ciertas longitudes de onda. La intensidad de fluorescencia de un colorante a una longitud de onda particular es directamente dependiente del parámetro deseado y la intensidad de fluorescencia del otro colorante es completamente independiente del parámetro deseado. La intensidad de fluorescencia del segundo colorante es dependiente solo de su concentración en la mezcla de la muestra. Comparando la proporción de fluorescencia de los dos colorantes en las dos longitudes de onda en una muestra control donde el parámetro se conoce respecto a la proporción de fluorescencia de una muestra desconocida, se puede determinar el parámetro de la muestra desconocida.

En al menos una de las formas de realización los colorantes usados son lucigenina (nitrato de 9,9'-bis-N-metilacridinio) y PTSA para determinar la concentración de cloruro por extinción de fluorescencia. A 510 nm, la fluorescencia de lucigenina depende de la concentración de cloruro mientras que PTSA no da fluorescencia allí. A 405 nm la fluorescencia de PTSA es independiente de la concentración de cloruro mientras que la lucigenina no fluoresce allí. Comparando la proporción de la fluorescencia a 510 nm y 405 nm en un control respecto a una muestra medida, se pueden determinar los parámetros de las muestras medidas.

Otro colorante de referencia adecuado es TPPTSA que fluoresce a 670 nm y cuya fluorescencia es independiente de la concentración de cloruro. Haciendo la proporción de la fluorescencia de lucigenina a 510 nm respecto a la fluorescencia de TPPTSA a 670 nm, se corrige la variación en la concentración de colorante y el volumen de muestra. La figura 4 ilustra los espectros respectivos para TPPTSA y lucigenina con y sin cloruro.

En al menos una forma de realización el contenido en el parámetro deseado se determina directamente midiendo la extinción de fluorescencia usando solo un colorante. En al menos una forma de realización el colorante fluorescente único es un colorante cuya fluorescencia disminuye a una longitud de onda particular por dilución y cuya fluorescencia disminuye por la presencia de una composición particular, por ejemplo, por una que contiene iones cloruro. Como se ilustra en la figura 5, en al menos una forma de realización, este colorante único es lucigenina cuya absorbancia a 433 nm depende solo de su concentración, mientras que a 510 nm su fluorescencia depende de la presencia de iones cloruro y su concentración. Haciendo la proporción de su fluorescencia respecto a su absorbancia, se anula el efecto de dilución o concentración del colorante en la muestra. El cambio en la proporción entre un valor control y una muestra medida se puede usar para determinar la cantidad de cloruro en una muestra.

En al menos una forma de realización se toma una lectura de absorbancia colorimétrica de un complejo formado entre un parámetro y un reactivo añadido. Se añade un reactivo que no muestra él mismo resultados colorimétricos a una longitud de onda determinada, pero forma un complejo coloreado particular en presencia de un parámetro, la presencia de ese complejo producirá una lectura de absorbancia aparente. En al menos una forma de realización, se añade ferrocina a una muestra. A 560 nm la ferrocina misma no muestra apreciablemente absorbancia. Sin embargo, si está presente hierro, la ferrocina forma complejos con el hierro y muestra absorbancia a 560 nm que se puede usar para determinar la cantidad exacta de hierro presente. Si la absorbancia se lee cuando está presente un exceso de ferrocina, entonces el valor para hierro es preciso sin saber exactamente cuánta ferrocina o muestra está presente. En al menos una forma de realización, un tampón de reactivo ferrocina altera las lecturas de fondo del sensor y da lecturas erróneas a 560 nm, de modo que se toma una segunda lectura a 690 nm donde el complejo Fe-ferrocina no absorbe y la lectura de fondo a esta longitud de onda se resta de esa a 560 nm. El nivel de fondo debido a turbidez o color se elimina de la lectura.

En al menos una forma de realización, se añade nitrato de plata a la muestra. El nitrato de plata no absorbe apreciablemente a 680 nm, pero el nitrato de plata reacciona con cloruro para formar cloruro de plata. El cloruro de plata en suspensión se puede detectar midiendo la absorbancia a 680 nm de la trayectoria de un haz de luz que pasa a través de una muestra. También se puede detectar midiendo la turbidez en un turbidímetro a 680 nm. La medida entonces no depende del nivel de la concentración de nitrato de plata.

Con referencia ahora a la figura 6, se muestra allí un aparato (100) útil para determinar parámetros usando lecturas colorimétricas, turbidimétricas o de fluorescencia. El aparato comprende un tubo múltiple (101) en el que se introduce una muestra líquida de una fuente. El líquido puede pasar después a una cámara (103) en la que se

inyectan una o más fuentes de reactivo (104). La cámara incluye un dispositivo de mezclado (105) que puede ser mecánico, basado en flujo, ultrasónico, o basado en cualquier otra tecnología de mezclado conocida en la técnica. En una forma de realización, se conecta una bomba de reactivos a la cámara (103) por un capilar para minimizar el volumen muerto donde se puede producir la difusión de muestra y reactivo. Esto evita imprecisiones causadas por una inyección de reactivo que principalmente comprende muestra que había retrodifundido en la bomba de reactivo. En otras formas de realización, el aparato se construye y organiza para evitar este problema con pinzas de punta ancha (pico de pato) elastoméricas o con otros dispositivos que previenen el reflujo conocidos en la técnica.

Después de la adición de reactivo, la muestra líquida pasa a través de una trayectoria de tubo de sensor (110) a lo largo de la cual está al menos un colorímetro, turbidímetro o sensor fluorométrico (106). El colorímetro (106) comprende al menos un sensor óptico (107) y también puede incluir al menos una fuente de luz (108). El sensor (107) puede estar en línea y/o a un ángulo de más de cero y menos de 180 grados. En al menos una forma de realización el sensor (107) está localizado en un ángulo de 90 grados respecto a la fuente de luz (108). Opcionalmente puede haber un sensor óptico (107) localizado directamente por encima de la fuente de luz cuyo propósito es leer solo la salida de luz de la fuente de luz para referenciar lecturas del colorímetro y fluorómetro. Cualquier variación debido al envejecimiento o cambios de temperatura se puede corregir haciendo la proporción respecto a la lectura del sensor (107).

En al menos una forma de realización las fuentes de luz se proyectan y los detectores celulares de paso ven la muestra en el mismo plano. En al menos una forma de realización este plano es perpendicular a la trayectoria del tubo del sensor que la muestra atraviesa. En al menos una forma de realización todos los sensores son perpendiculares al tubo y están situados en el mismo desplazamiento a lo largo del tubo de modo que se mide el mismo volumen exacto de muestra por todos los detectores simultáneamente de modo que toman la misma "foto" de la muestra que fluye a través del tubo sensor.

Después y por encima del sensor (107) está un tubo en ángulo (109). El tubo en ángulo (109) comprende una parte de la longitud del tubo que se extiende a lo largo de una trayectoria que se extiende en un ángulo más horizontal que la trayectoria del tubo sensor verticalmente en ángulo (110). La colocación y forma de la trayectoria del tubo sensor (110) y la trayectoria del tubo en ángulo (109) facilita la migración de burbujas de gas hacia arriba lejos del sensor del colorímetro o fluorómetro (106). En al menos una forma de realización, la trayectoria del tubo sensor (110) es sustancialmente vertical. En al menos una forma de realización, al menos una parte del tubo en ángulo (109) es sustancialmente horizontal. En al menos una forma de realización, como se ilustra en la figura 6 al menos una parte del tubo en ángulo (109) es una forma de U invertida. En al menos una forma de realización, se toman lecturas del sensor en sincronización a una bomba de muestra de modo que las lecturas se toman cuando la bomba está en su golpe de entrada donde el flujo de la muestra se para momentáneamente. Esto permite que cualquier burbuja flote fuera de la trayectoria óptica de modo que se obtenga una lectura verdadera de absorbancia óptica o fluorescencia.

Como se ilustra en la figura 7, en al menos una forma de realización el aparato (100) comprende más de un sensor (106a, 106b). En al menos una forma de realización más de uno de los sensores son planares relativos a la trayectoria del tubo sensor (110). Los sensores planares permiten medidas simultáneas de más de un parámetro. En al menos una forma de realización, el aparato (100) puede contener un sensor de temperatura, tal como un termistor, RTD, termopar, y similares, de modo que se puede realizar la compensación de temperatura de las medidas de absorbancia o fluorescencia.

En al menos una forma de realización después de pasar a través del tubo en ángulo (109), la muestra o bien se elimina o se devuelve a la corriente de fluido industrial de la que vino. Puesto que los varios sensores hacen medidas de parámetros que son independientes del volumen de la muestra, el aparato se puede construir y organizar para recibir continuamente líquidos de muestra y puede proporcionar medidas continuas sin parar constantemente la entrada de líquido para controlar el volumen de la muestra.

En al menos una forma de realización el aparato comprende un mecanismo para burbujear la muestra antes de su análisis por el/los sensor(es). El burbujeo facilita la eliminación de materiales de la muestra que de otra manera alterarían, prevendrían, o complicarían de otra manera el análisis del sensor. En al menos una forma de realización el burbujeo se logra por aeración de la muestra con aire, nitrógeno, o cualquier otro gas para eliminar materiales que son volátiles o para hacer reaccionar los materiales con el gas con el fin de eliminar sus efectos adversos.

En al menos una forma de realización se añade ácido, tal como ácido nítrico o en combinación con un oxidante, tal como peróxido de hidrógeno a la muestra antes de o durante el burbujeo para aumentar la velocidad de eliminación de material indeseado volátil o reaccionar con el material indeseado.

En al menos una forma de realización la muestra pasa a través de un filtro para eliminar las partículas gruesas antes de que la muestra se analice. El filtro puede tener un tamaño de poro de entre 10-200 micrómetros. Sensores de flujo o presión también pueden seguir el progreso de la muestra a través del analizador. En al menos una forma de realización la muestra pasa a través de un refrigerador o calentador para hacerla compatible con el analizador y químicas del reactivo. En al menos una forma de realización el analizador contiene un reactivo limpiador para eliminar las incrustaciones en el analizador. El limpiador puede ser una o más aminas orgánicas tal como

etanolamina o metoxipropilamina o un oxidante tal como hipoclorito o peróxido de hidrógeno. El limpiador se puede introducir en el analizador a través de una válvula de 3 vías, bomba, o por cualquier otro mecanismo adecuado.

5 En al menos una forma de realización se mide al menos un parámetro según los métodos y aparatos divulgados en las patentes en EE UU 5.326.482, 5.324.665 y 5.302.253. En al menos una forma de realización el analizador comprende un elemento seleccionado de la lista que consiste en un cuerpo de pistón cerámico, una bomba solenoide (en lugar de bomba peristáltica), mezcladores de flujo turbulento con parte sin movimiento (en lugar de tubo helicoidal o mezcladores estáticos). En al menos una forma de realización está presente un detector de fugas. El detector de fugas puede ser un sensor de presión en el tubo múltiple (u otra parte del aparato) o un sensor de conductividad localizado bajo el tubo múltiple.

10 En al menos una forma de realización el aparato comprende al menos uno de los sensores de seguimiento divulgados en la patente en EE UU 5.734.098. En al menos una forma de realización el aparato comprende además instrumentos para medir temperatura, presión, velocidad de flujo, y peso de la muestra. En al menos una forma de realización la anchura de la trayectoria del tubo sensor (110) es óptima para mantener el mezclado de los reactivos con la muestra. En al menos una forma de realización el aparato de mezclado se construye y organiza para mezclar los reactivos con la muestra en la misma posición en la que se tomarán las lecturas del sensor.

15 El aparato se puede dimensionar y sus varios componentes localizar y construir de modo que puede ser un componente modular de un sistema de proceso fluido total. Esto permite cambios (tal como instalación, eliminación, mantenimiento y/o actualización) de solo un elemento del sistema de proceso sin requerir una modificación de otras partes del o del sistema entero. En al menos una forma de realización al menos algunas de las interfaces comprenden sellos elastoméricos. En al menos una forma de realización el aparato está acoplado a una placa sólida dimensionada para ajustarse a un tamaño prestablecido en una pared o soporte. En al menos una forma de realización el tubo múltiple del analizador y/o armazón que contiene el analizador mismo está así dimensionado. Esto permite que se use el analizador como un dispositivo de "lave en mano" o "tablero de clavijas" como se entiende el término en la técnica. En al menos una forma de realización, el tubo múltiple se construye según los estándares para componentes de distribución de fluido de soporte de superficie según los estándares descritos en American National Standards, ANSI/ISA-76.00.02-2002, ISA (2002). En al menos una forma de realización uno o más componentes del aparato (o el aparato como un todo) se construyen y organizan de uno o más sistemas de ensamblaje de sustrato conector de componentes modulares como se describe en la patente en EE UU 7.178.556.

20 En al menos una forma de realización uno o más ingredientes de la muestra se desazufan antes de la muestra sea analizada por el/los sensor(es). Varios compuestos basados en azufre interfieren con varios análisis (y en particular análisis colorimétricos). En al menos una forma de realización se burbujea gas para eliminar H₂S de la muestra. En al menos una forma de realización el gas que se burbujea es uno seleccionado de la lista que consiste en: aire, hidrógeno, nitrógeno, helio, y cualquier combinación de los mismos.

25 En un ejemplo descrito en el presente documento, antes de un análisis de cloruro la muestra se precondiciona para desazufar el material que tiene azufre en la muestra. El azufre con frecuencia existe en fracciones en la forma de sulfuros y tiosulfatos. Mientras que los métodos del estado de la técnica enseñan desazufar óxidos de azufre haciéndolos reaccionar con iones hidrógeno para formar sulfito de hidrógeno o sulfato de hidrógeno, sus enseñanzas respecto a desazufar tiosulfato requieren reacciones con peróxido de hidrógeno y ebullición, tales reacciones de ebullición son poco prácticas en el contexto de un analizador en línea. El azufre y los tiosulfatos en particular son particularmente dañinos ya que envenenan la plata usada en la detección del cloruro y estropean electrodos selectivos de iones. Además, el sulfuro de plata es insoluble y puede obturar o atascar varios componentes. También algunos sulfuros son no volátiles de modo que el burbujeo solo no puede eliminarlos. La célula BDD se usa para eliminar estas especies no volátiles.

30 En al menos una forma de realización el aparato puede realizar análisis fraccional en tiempo real. En una corriente de proceso industrial es bastante común para la composición de la corriente cambiar durante el tiempo debido a varios cambios que se producen en el sistema. Esto significa que las muestras líquidas que pasan a través de varias localizaciones a tiempos diferentes tendrán propiedades diferentes. Puesto que el aparato puede realizar análisis continuo, las propiedades de cada fracción se pueden determinar continuamente según se forman.

35 Con respecto ahora a la figura 8 se muestra una representación esquemática de algunos componentes presentes en al menos una forma de realización inventiva. El aparato comprende una válvula de cierre a través de la cual pasa la muestra. Un termómetro mide la temperatura y un filtro grueso elimina materia particulada grande. Una válvula de seguridad y un sensor de presión están antes o después de los sensores colorimétricos. El flujo y turbidez también se miden con equipo apropiado. Un segundo filtro fino clarifica además la muestra antes del análisis colorimétrico. Al menos un sensor se usa para medir cada uno de pH, hierro y cloruro. Cada sensor corresponde a una fuente de reactivo, una bomba de reactivo, y una cámara de mezclado. Una célula BDD puede estar antes, después o ambos de los sensores colorimétricos. Se proporciona un puerto para inyectar soluciones de calibración. En al menos una forma de realización la muestra se puede filtrar a través de un filtro tangencial además de o en lugar de un filtro grueso y fino. En al menos una forma de realización el aparato se divide en dos ramas para segregar las dos químicas principales, distintas (por ejemplo, donde una rama se burbujea y la otra no).

En otro ejemplo, el aparato comprende una célula BDD. Algunos ingredientes de muestra, que son resistente al burbujeo y desazufrado químico, se pueden en su lugar abordar con una célula BDD. Por ejemplo, los compuestos sulfoxi interfieren con el análisis colorimétrico y son difíciles de burbujear o desazufrar químicamente. Sin embargo, una célula BDD oxida los compuestos sulfoxi, por ejemplo, oxidando tiosulfato a sulfato y, de esta manera neutraliza los problemas que los compuestos sulfoxi causarían de otra forma. En al menos una forma de realización la célula BDD también impone una temperatura uniforme en la muestra independientemente de la temperatura de la muestra cuando se retira de la corriente de proceso industrial. En al menos una forma de realización la temperatura de la muestra se mantiene a una temperatura que es óptima para uno o más de los análisis que se van a realizar.

Las células de electrodo BDD son particularmente útiles ya que proporcionan un gran intervalo potencial sin descomponer agua, tienen un fondo de capacitancia bajo, son muy resistentes a la naturaleza dura de la muestra de agua del manguito, y son químicamente inertes y no tienden a adsorber constituyentes de la muestra. La célula de electrodo BDD tiene un alto sobrepotencial para la formación de gas, lo que permite que se use un voltaje muy alto y muy eficaz para oxidar los materiales que tienen azufre y generar radicales hidroxilo.

En un ejemplo, la célula de electrodo BDD es un ánodo y el cátodo es un conductor inerte. El cátodo puede ser un elemento similar a y/o seleccionado de la lista que consiste en: carbono, carbono vítreo, platino, acero inoxidable, aleaciones hastelloy, y cualquier combinación de las mismas. En al menos una forma de realización la célula de electrodo BDD está en una luz que tiene un volumen interno de entre 5 y 100 ml. El aparato puede comprender un módulo que tiene un electrodo BDD rodeado por una malla de cátodo. Opcionalmente, se añade ácido nítrico a la muestra para incrementar su conductividad y aumentar la oxidación. En un ejemplo el módulo del electrodo BDD contiene un agujero superior para la eliminación de residuos y ventilación de gas.

La célula de electrodo BDD se puede usar para generar varios productos incluyendo: radicales hidroxilo, ozono, dióxido de carbono, e hipoclorito. Los productos BDD se pueden usar para destruir contaminantes biológicos en al menos una parte del aparato.

En al menos una forma de realización el aparato proporciona información a un sistema de control tal como el descrito en la solicitud de patente en EE UU 12/263904. En al menos una forma de realización las lecturas de parámetro determinadas están interconectadas con un sistema de control y producen: la adición de más, la adición de menos, o parar completamente de añadir: ácido, base, cáustica, inhibidor de corrosión, neutralizador, inhibidor de película, agua, y cualquier combinación de los mismos. En al menos una forma de realización la muestra deriva de aguas del manguito.

En al menos una forma de realización el aparato se usa para medir propiedades de muestras líquidas diferentes de y otras que muestras de aguas del manguito.

En al menos una forma de realización los niveles de hierro en la muestra se miden como sigue: el reactivo y una muestra líquida reaccionan durante un periodo de tiempo antes de que se lea la absorbancia para que el hierro insoluble se solubilice y forme complejos. En al menos una forma de realización el intervalo de tiempo es al menos 2 minutos. Como normal, los primeros cuatro puntos de muestra blanco se leen y almacenan como lecturas basales para corregir las absorbancias finales para incrustaciones del tubo. Después de la inyección del reactivo, la muestra reaccionada se bombea durante una cierta cantidad de tiempo, 7 segundos, para poner el pico de la muestra en la trayectoria óptica del colorímetro. Después de dos minutos, se toman un número de lecturas (tal como 20) y los resultados se promedian.

Para cada longitud de onda, las lecturas de la muestra blanco pura se restan de las tomadas después de dos minutos. Después la absorbancia corregida a 690 nm se resta de esas a 560 nm. El valor resultante se pone en una ecuación de calibración simple de la forma $[Fe] = k \times Abs$, donde Abs es la absorbancia corregida final. La ventaja del paso del blanco a 690 nm se puede apreciar con referencia a la figura 9 que muestra resultados para muestras en las que se añadió turbidez. La corrección es una mejora sobre sin corrección. Otra ventaja es la corrección de los cambios en absorbancia causados por el tampón tal como la solubilización de material en suspensión.

En al menos una forma de realización el cloruro se mide como sigue: La fluorescencia de lucigenina en solución ácida se extingue por aniones tal como Cl^- y HS^- . Es el indicador más sensible para cloruro con una $K_{SV} = 390 M^{-1}$. Se obtiene una respuesta lineal a cloruro con $F^0/F = 1$, donde F^0 es la intensidad de fluorescencia para sin cloruro y F es la intensidad de fluorescencia medida de la muestra que contiene cloruro. La pendiente de la respuesta se determina durante una calibración de dos puntos. Para el procedimiento de análisis, la muestra se acidifica y después se burbujea para eliminar el H_2S interferente. Después se añade lucigenina y la muestra mezclada fluye a través del fluorómetro. Los primeros cuatro puntos de muestra blanco se leen como absorbancia y fluorescencia basal. Se recogen matrices de datos para todos los canales según la muestra mezclada fluye a través del fluorómetro. La figura 5 muestra gráficos de la respuesta para cloruro 0 ppm y 150 ppm. Se ve que una curva de fluorescencia se extingue por un factor de 2 en el gráfico de 150 ppm. La curva de transmitancia para lucigenina muestra un pico donde la curva de fluorescencia alcanza un pico y es este punto donde se calcula el cloruro. También se pueden usar otros puntos ya que la proporción corrige para la concentración de reactivo. La absorbancia

del pico corregida se calcula restando la absorbancia basal del pico. Similarmente, la fluorescencia corregida se encuentra restando la fluorescencia basal del pico. La proporción de los dos valores corregidos se usa en la ecuación de calibración para obtener la concentración de cloruro en la muestra.

5 En al menos una forma de realización el cloruro se mide como sigue: Se añade un reactivo tal como nitrato de plata a la muestra y se obtienen los valores de absorbancia basales. La muestra se lee según fluye dando aproximadamente 6-8 segundos para que se forme turbidez. La figura 10 muestra las respuestas de turbidez y transmitancia según fluye la muestra a través del dispositivo. Se ven curvas bastante diferentes dependiendo de la concentración de cloruro. Se produce la formación de doblete por encima de 10 ppm donde los tiempos de los picos varían con la concentración. Este efecto no permite que se use un método de muestra estática ya que el tiempo cuando eluyen los picos no se sabe. (Una forma de realización aquí es que se mide la turbidez en el pico de una muestra que fluye y no después de un tiempo especificado ya que la posición del pico variará con la concentración de cloruro). Los mejores resultados se obtuvieron cuando se usa el segundo pico de transmitancia. Se aplica corrección basal a la absorbancia del pico a partir del cual se deriva la concentración de cloruro. Como se ve en la figura 11, la respuesta es no lineal y se ajustó una polinomial de orden 2 a los datos. Usando ecuaciones estándar, se calculan los coeficientes para los términos Abs^2 y Abs durante una calibración de tres puntos. Opcionalmente, a bajas concentraciones de cloruro solo el término Abs se puede usar ya que la respuesta es casi lineal.

20 En la invención, se usa ácido peracético para destruir sulfuros y compuestos sulfoxi, tal como sulfuro de hidrógeno, tiosulfato, y sulfito, y para eliminar suficientemente sus efectos interferentes en el análisis de cloruro en aguas industriales tal como condensados aéreos o aguas de manguito. Los compuestos de azufre tal como sulfuro de hidrógeno, H_2S , y compuestos sulfoxi, tal como tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$ y sulfito, SO_3^{2-} , interfieren seriamente con métodos basados en reactivos de análisis de cloruro. Como se ha mencionado previamente, los compuestos de plata e indicadores de extinción fluorescente son útiles en analizar aguas de muestra. Desafortunadamente, estos compuestos de azufre reaccionan irreversible y totalmente con y consumen toda la Ag^+ primero, formando un precipitado negro, insoluble que cubre y ensucia todas las superficies y de esta manera previene la reacción de cloruro con Ag^+ necesaria para el análisis apropiado. En el caso de extinción de fluorescencia de lucigenina, por ejemplo, estos compuestos de azufre extinguen significativamente la fluorescencia y por tanto estropean su eficacia para el análisis. Como resultado, un método de análisis eficaz mejoraría cuando todos los sulfuros se reducen al menos a no más que niveles traza o se convierten sustancial o completamente a sulfato inocuo antes del análisis de cloruro.

35 Los métodos conocidos de eliminar sulfuros volátiles incluyen burbujeo de gas que necesita acidificar la muestra y borboteo un gas, aire o nitrógeno habitualmente, y dejar que el H_2S volátil se evapore fuera de la muestra. El problema principal con este método es que los compuestos sulfoxi no volátiles no se eliminan o destruyen. Estos compuestos aún permanecen en la mezcla para producir interferencia.

40 El burbujeo se puede combinar con reacción de los sulfuros con peróxido de hidrógeno, comúnmente usado, para eliminar algunos compuestos sulfoxi pero se requiere hervir durante un tiempo mínimo para asegurar la eliminación completa. Tal proceso desgraciadamente no es compatible con un analizador en línea. Incluso usando peróxido de hidrógeno al 30% no es completamente eficaz sin hervir. Usar otros oxidantes tal como iones metálicos en estado de alta valencia, Ce^{4+} , Fe^{3+} , tampoco es eficaz.

45 Como se ha mencionado previamente, un método electroquímico que usa un electrodo BDD para oxidar sulfuro y compuestos sulfoxi a sulfato mejora la calidad del análisis en presencia de compuestos sulfoxi. Al tiempo que esto funciona, los componentes y procedimientos adicionalmente requeridos añaden complejidad adicional al analizador. También este procedimiento es difícil de optimizar ya que no se sabe cuándo todos los sulfuros se han convertido y en algunos casos, el cloruro se puede oxidar.

50 En la invención, se usa ácido peracético para eficazmente destruir totalmente todos los compuestos sulfuro y sulfoxi. En al menos una forma de realización el ácido peracético opera en no más de 20 minutos. En al menos una forma de realización el ácido peracético opera a 25C. El proceso que usa ácido peracético es tan eficaz que no se requiere burbujeo (pero en al menos una forma de realización se realiza junto con burbujeo). Mientras que el peróxido de hidrógeno mismo falla para oxidar los materiales sulfoxi, en combinación con ácido peracético, la eliminación es muy eficaz. En al menos una forma de realización la combinación del peróxido de hidrógeno con el ácido peracético es completamente eficaz. El reactivo de ácido peracético residual no afecta la reacción posterior con Ag^+ . En el método de la invención los reactivos usados son ácido peracético al 2-10% (preferiblemente al 5%) en equilibrio con peróxido de hidrógeno al 10-35% (preferiblemente el 23%) en agua.

60 Esta aplicación de ácido peracético es muy beneficiosa y bastante inesperada. Mientras que el uso de ácido peracético se usa comúnmente en higienización de alimentos y agua para destruir enlaces S-S y S-H durante la higienización en materiales biológicos contaminantes, su capacidad de destruir compuestos de azufre en aguas de refinería es completamente inesperada. Además, la mayor parte de la química que se sabe que afecta a los compuestos sulfoxi también degradaría o rompería por completo la química basada en plata necesaria para el análisis de agua. El hecho de que el ácido peracético libere eficazmente el agua de refinería de compuestos sulfoxi y a la vez deje sin afectar la química basada en plata lo hace de gran utilidad.

65

REIVINDICACIONES

1. Un método de medir al menos una propiedad de una muestra predominantemente líquida, comprendiendo el método los pasos de:
- 5 añadir al menos un reactivo químico a la muestra, el reactivo químico capaz de inducir un efecto óptico medible cuando se añade a la muestra que está directamente relacionado con la propiedad que se va a detectar, medir el efecto óptico, y
- 10 deducir el valor de la propiedad comparando el efecto óptico medido con valores predeterminados asociados con la propiedad que se va a determinar, en donde la relación entre el efecto óptico medido y la propiedad que se va a determinar es independiente del volumen de la muestra líquida e independiente del volumen del reactivo añadido a la muestra,
- 15 **caracterizado por**
- eliminar tiosulfato $S_2O_3^{2-}$ y sulfito, SO_3^{2-} de la muestra añadiéndole una composición limpiadora que comprende ácido peracético al 2-10% en equilibrio con peróxido de hidrógeno al 10-35%, y agua, de modo que la composición limpiadora no afecte la reacción con Ag^+ .
- 20 2. El método de la reivindicación 1 en donde la propiedad medida es un elemento seleccionado de la lista que consiste en: pH, concentración de hierro, concentración de cloruro, y cualquier combinación de los mismos.
3. El método de la reivindicación 1 en donde el efecto óptico medido es un efecto colorimétrico, efecto de turbidez o un efecto fluorescente.
- 25 4. El método de la reivindicación 1 en donde el efecto óptico se mide determinando un nivel de absorbancia a una longitud de onda particular cuya medida es reconocida como un punto isobéptico para todos los valores de la propiedad, detectando al menos otro nivel de absorbancia para otra longitud de onda, comparando los dos niveles de absorbancia con datos predeterminados, y correlacionando los dos niveles de absorbancia con los niveles de absorbancia conocidos de un valor particular de la propiedad.
- 30 5. El método de la reivindicación 1 en donde el efecto óptico se mide por los reactivos que son al menos dos colorantes fluorescentes, la fluorescencia de uno de los colorantes a una primera longitud de onda se ve afectada por el valor de la propiedad y la fluorescencia del otro colorante a una segunda longitud de onda no se ve afectada por el valor de la propiedad, el método comprende además los pasos de medir la proporción de la intensidad de fluorescencia de la primera y segunda longitudes de onda en la muestra, comparar esa proporción con la proporción de la fluorescencia de la primera y segunda longitudes de onda en un control que tiene un valor conocido de esa propiedad, y correlacionar el cambio proporcional en las dos proporciones respecto al valor de la propiedad.
- 35 6. El método de la reivindicación 1 en donde el efecto óptico se mide por la absorbancia y fluorescencia de los reactivos donde la absorbancia no se ve afectada por el valor de la propiedad y la fluorescencia se ve afectada por el valor de la propiedad, comparando la proporción de la fluorescencia respecto a la absorbancia respecto a un control que tiene un valor conocido de la propiedad, y correlacionando el cambio proporcional en las dos proporciones respecto a la propiedad.
- 45 7. El método de la reivindicación 1 en donde el reactivo forma un complejo con un compuesto que causa la propiedad, la absorbancia del complejo a una longitud de onda predeterminada está directamente relacionada con la cantidad de ese compuesto presente y no con la cantidad de reactivo añadido, y la corrección por color y turbidez de la muestra se hace leyendo a una longitud de onda donde el complejo no absorbe.
- 50 8. El método de la reivindicación 1 en donde la muestra se coloca en un aparato (100), el aparato comprende al menos una fuente de reactivo (104) construida y organizada para alimentar el reactivo en una cámara (103) donde se mezcla con la muestra y la muestra se mueve pasando un sensor óptico (107) que mide la propiedad óptica.
- 55 9. El método de la reivindicación 8 que comprende además una fuente de luz (108).
- 60 10. El método de la reivindicación 9 en donde la fuente de luz (108) se coloca en línea o perpendicular al sensor óptico (107).
- 65 11. El método de la reivindicación 8 que comprende además una trayectoria de flujo de sensor en ángulo vertical (109) a través de la cual fluye la muestra, la luz medida que pasa al sensor óptico (107) pasa horizontalmente a través de la muestra.

- 5
12. El método de la reivindicación 10 en el que hay al menos dos fuentes de luz y correspondientes sensores ópticos (106a, 106b) en línea con las fuentes de luz, la trayectoria en línea entre las fuentes de luz y los sensores ópticos es sustancialmente perpendicular a la trayectoria de flujo de la muestra, estando los sensores construidos y organizados para medir una propiedad óptica del mismo volumen de la muestra en la misma región de la trayectoria de flujo.
- 10
13. El método de la reivindicación 8 que comprende además un tubo después del sensor óptico (107), al menos una parte del tubo está más alta que el sensor y está horizontalmente en ángulo, el tubo se construye y organiza para facilitar la migración de burbujas de gas lejos del sensor, en donde el tubo está en una forma seleccionada de la lista que consiste en: forma de U invertida, doblado, curvado, y en ángulo.
- 15
14. El método de la reivindicación 8 que comprende además una fuente de gas situada antes del sensor óptico (107), la fuente de gas construida y organizada para burbujear materiales indeseados lejos de la muestra, en donde se añade un material de pre-burbujeo a la muestra antes de su burbujeo, siendo el material de pre-burbujeo un elemento seleccionado de la lista que consiste en: ácido, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, y cualquier combinación de los mismos, el material de pre-burbujeo aumenta la velocidad de expulsión de los materiales indeseados de la muestra.

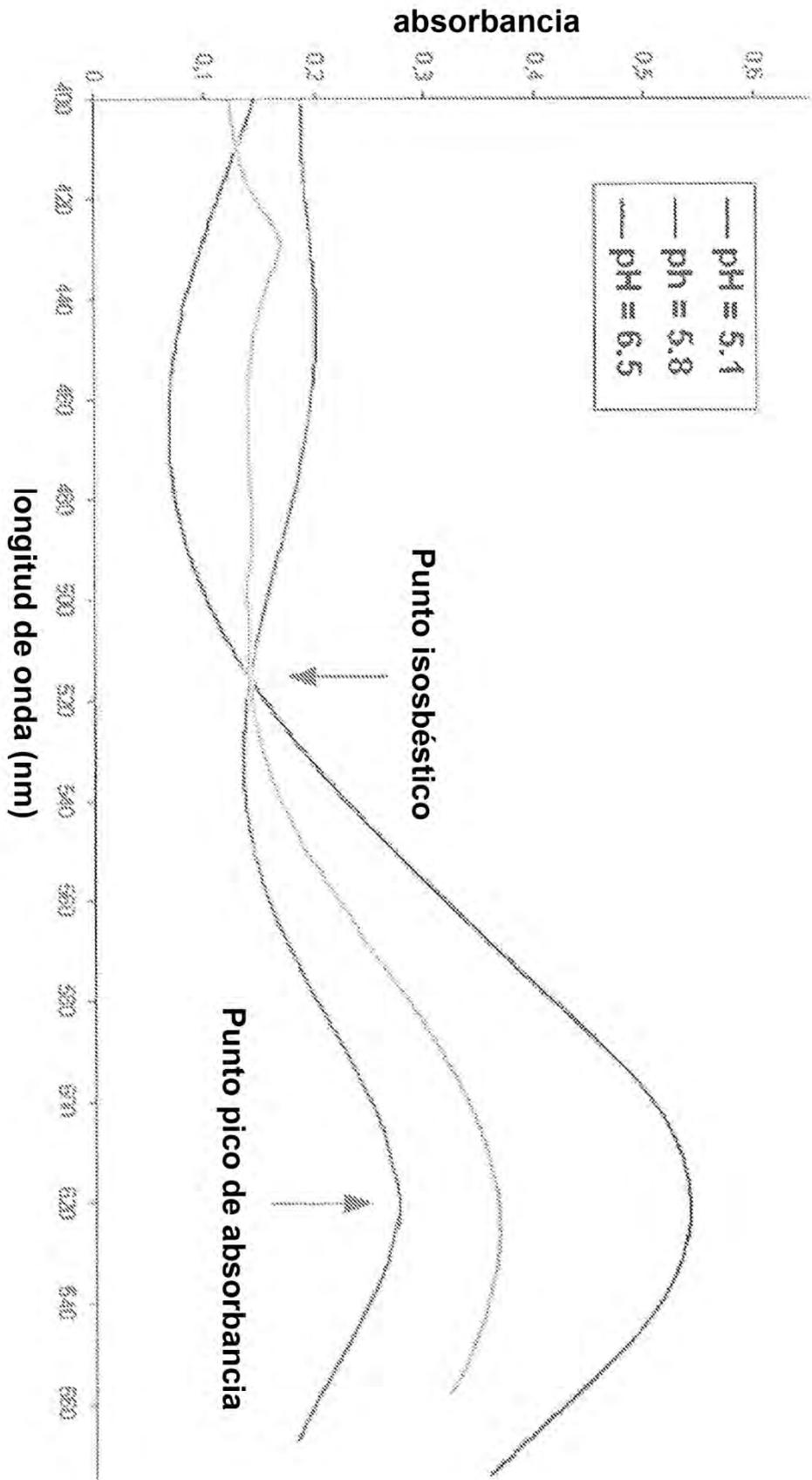


FIGURA 1

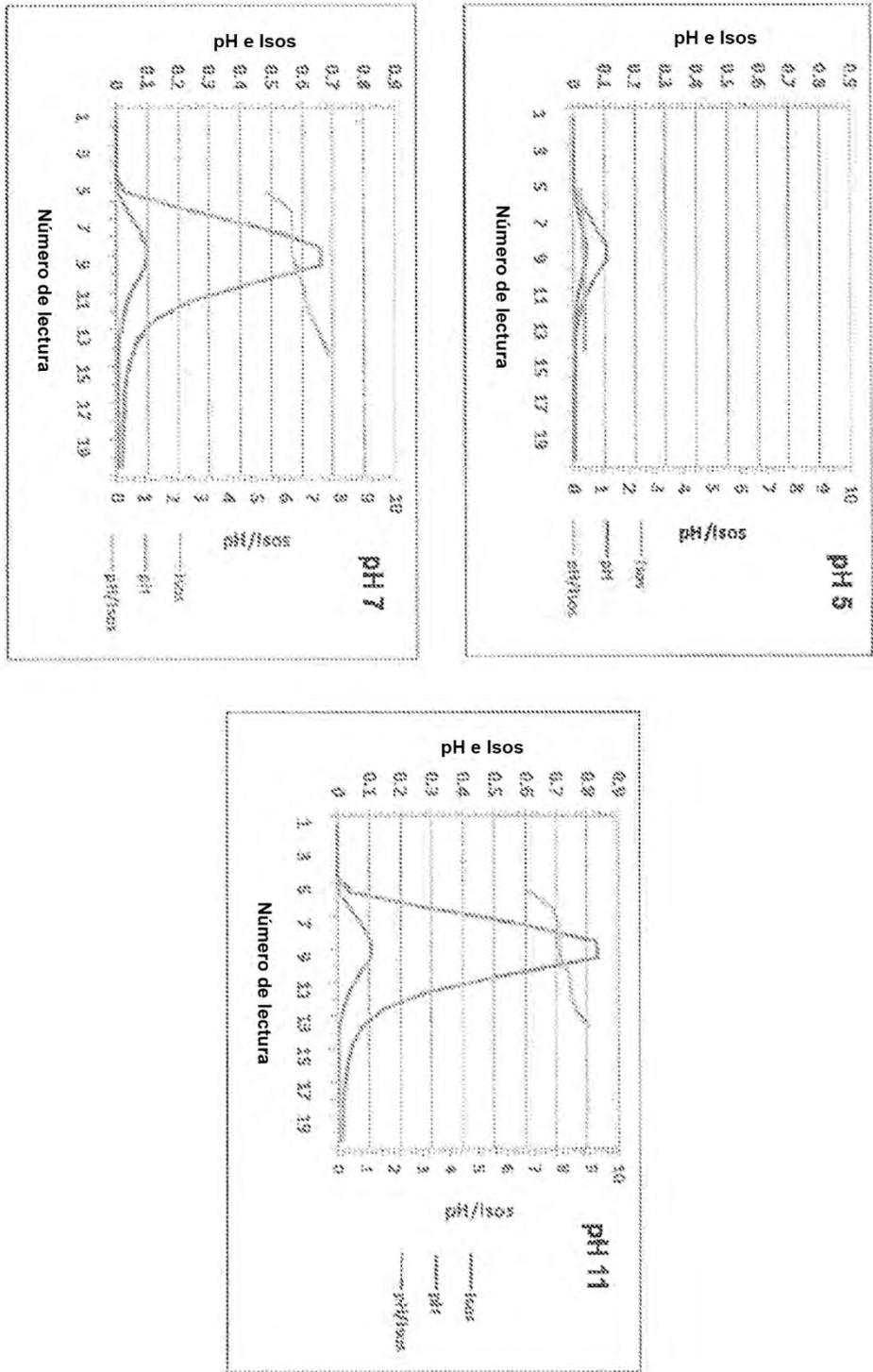


FIGURA 2

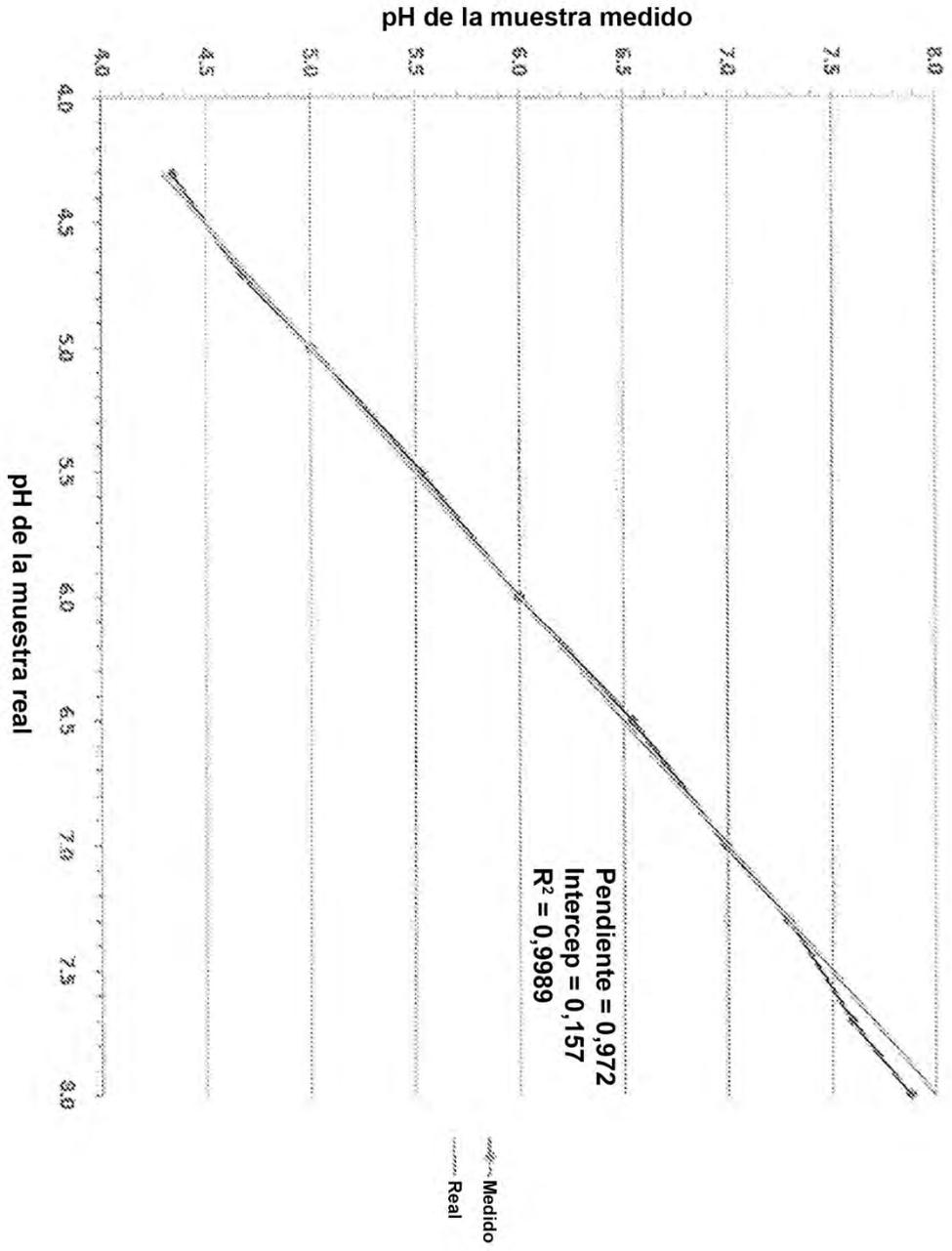


FIGURA 3

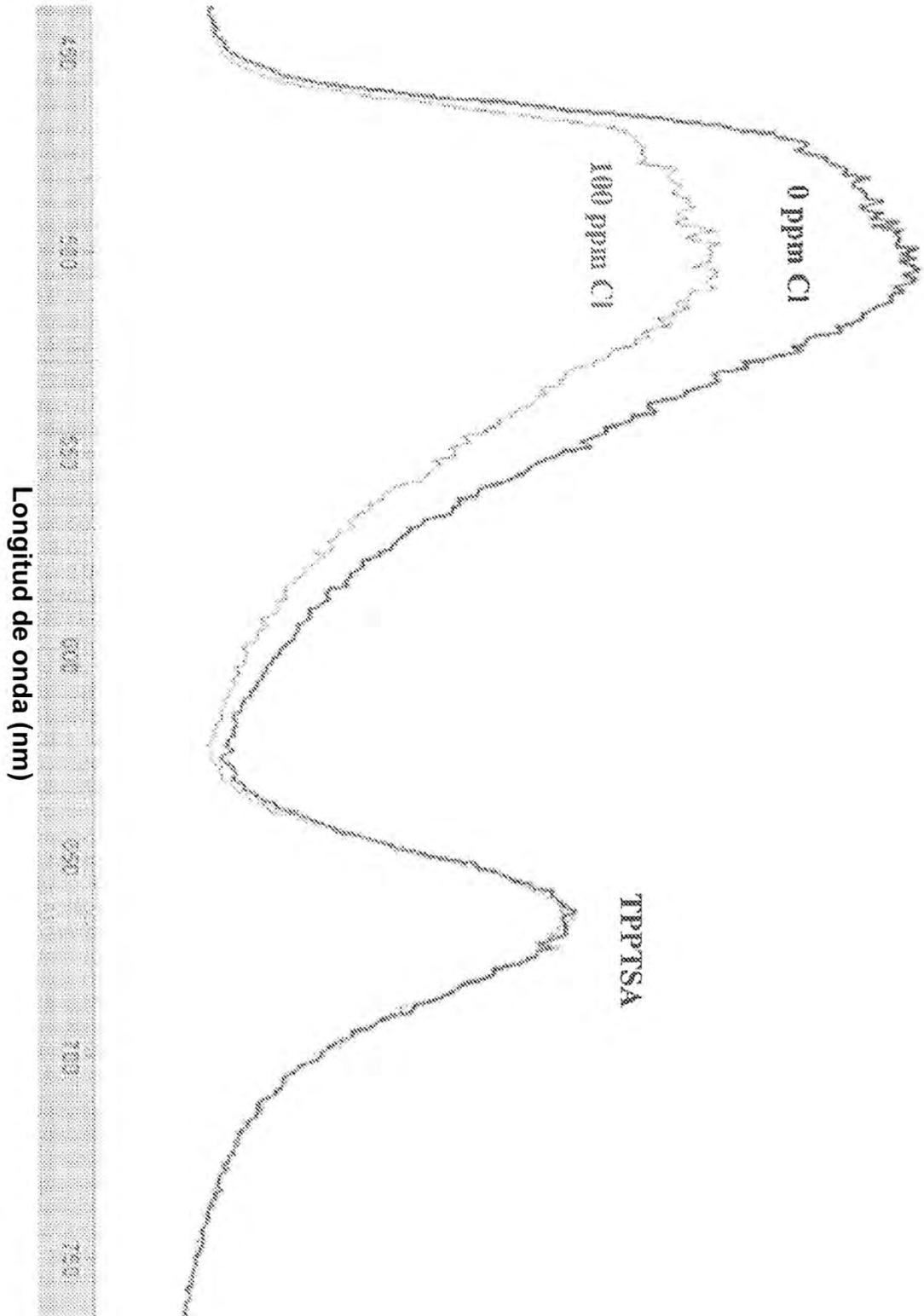


FIGURA 4

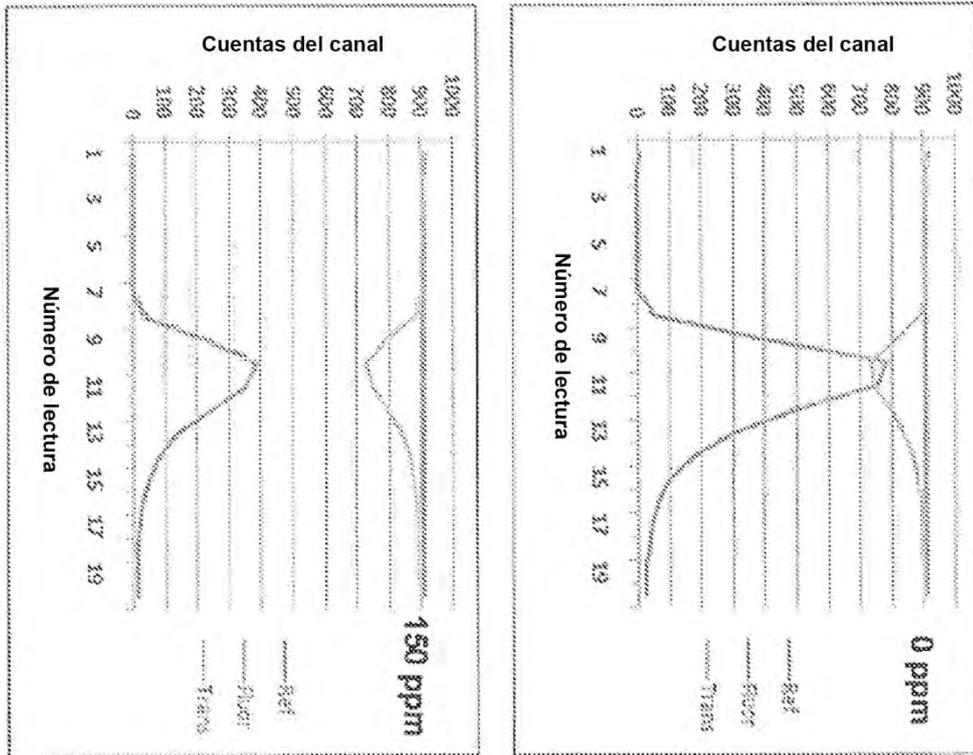


FIGURA 5

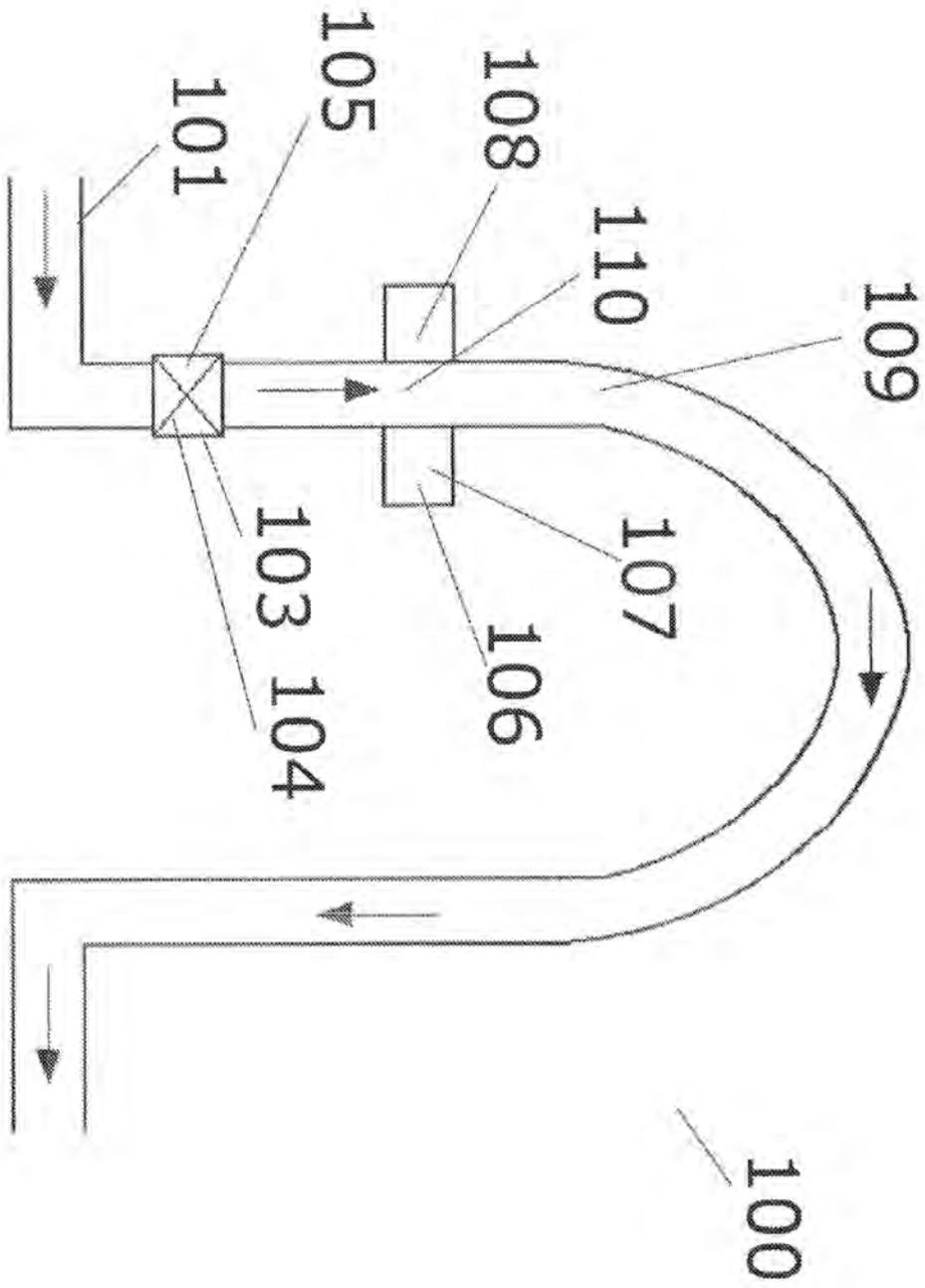


FIGURA 6

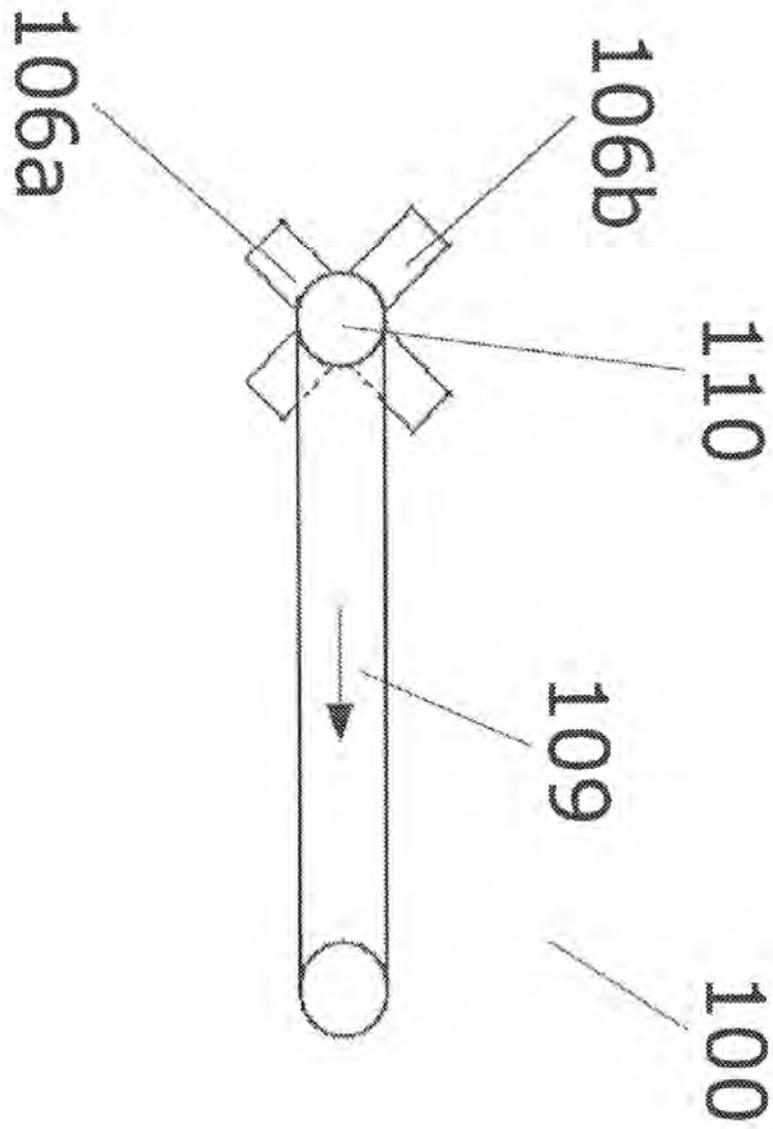


FIGURA 7

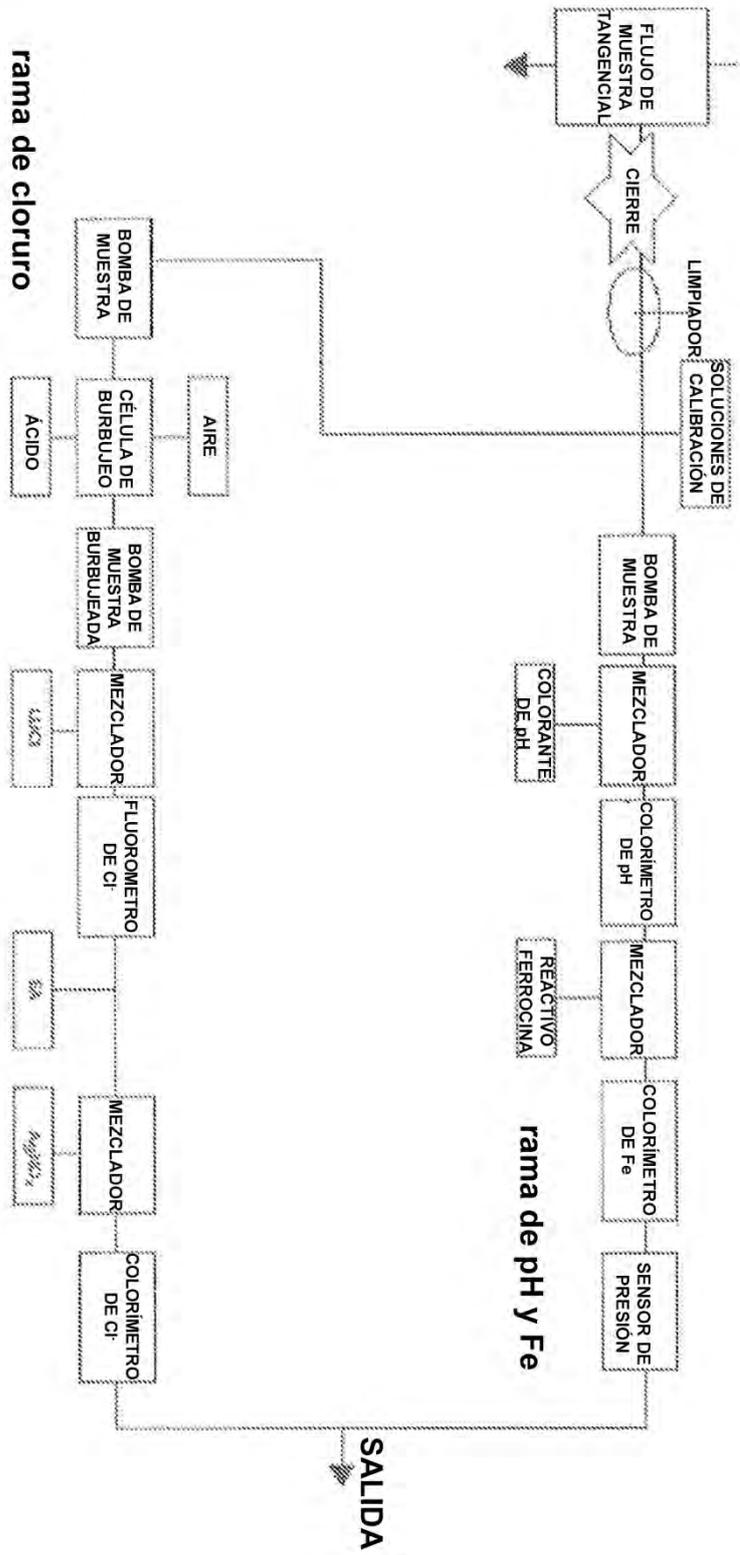


FIGURA 8

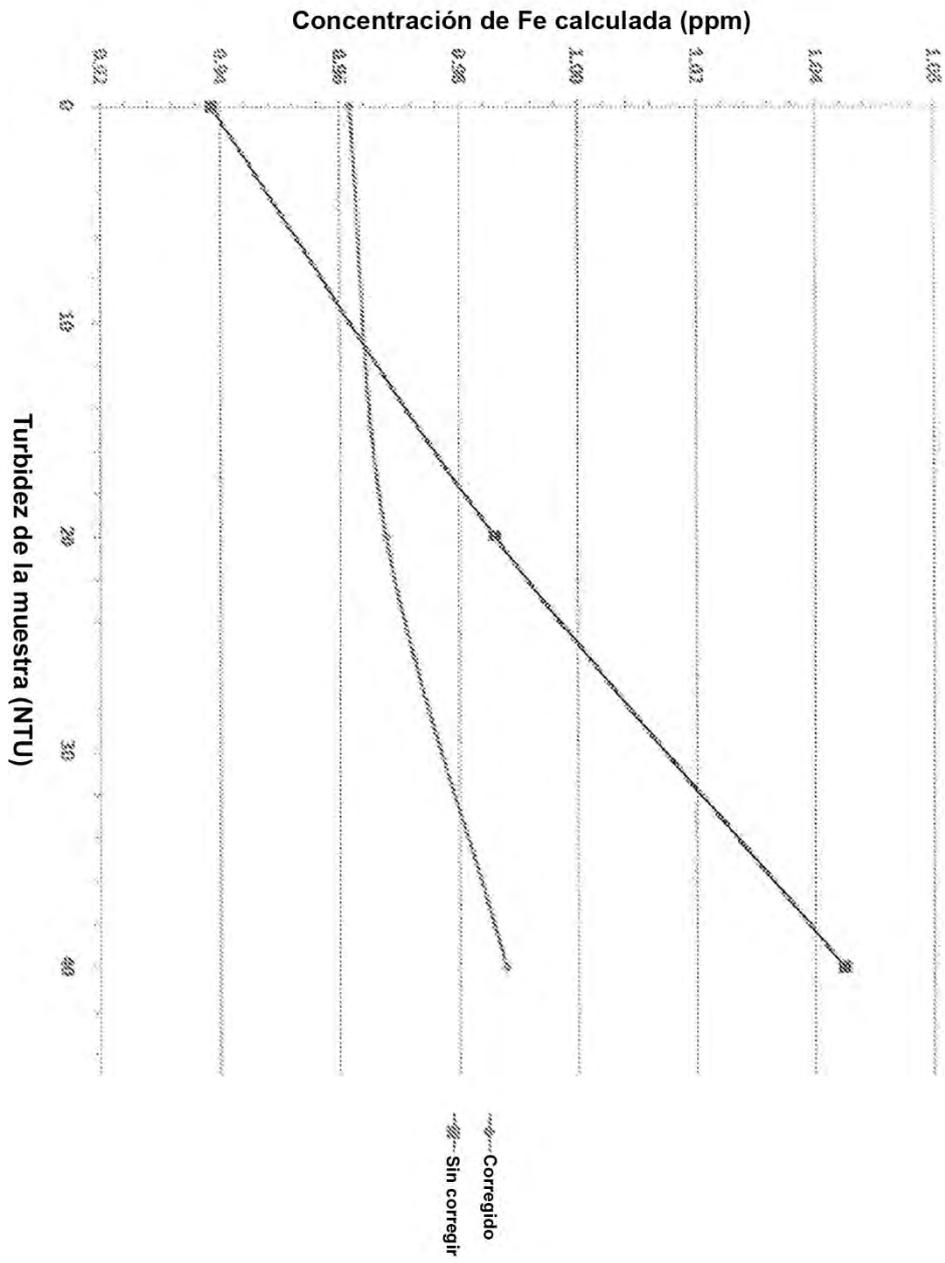


FIGURA 9

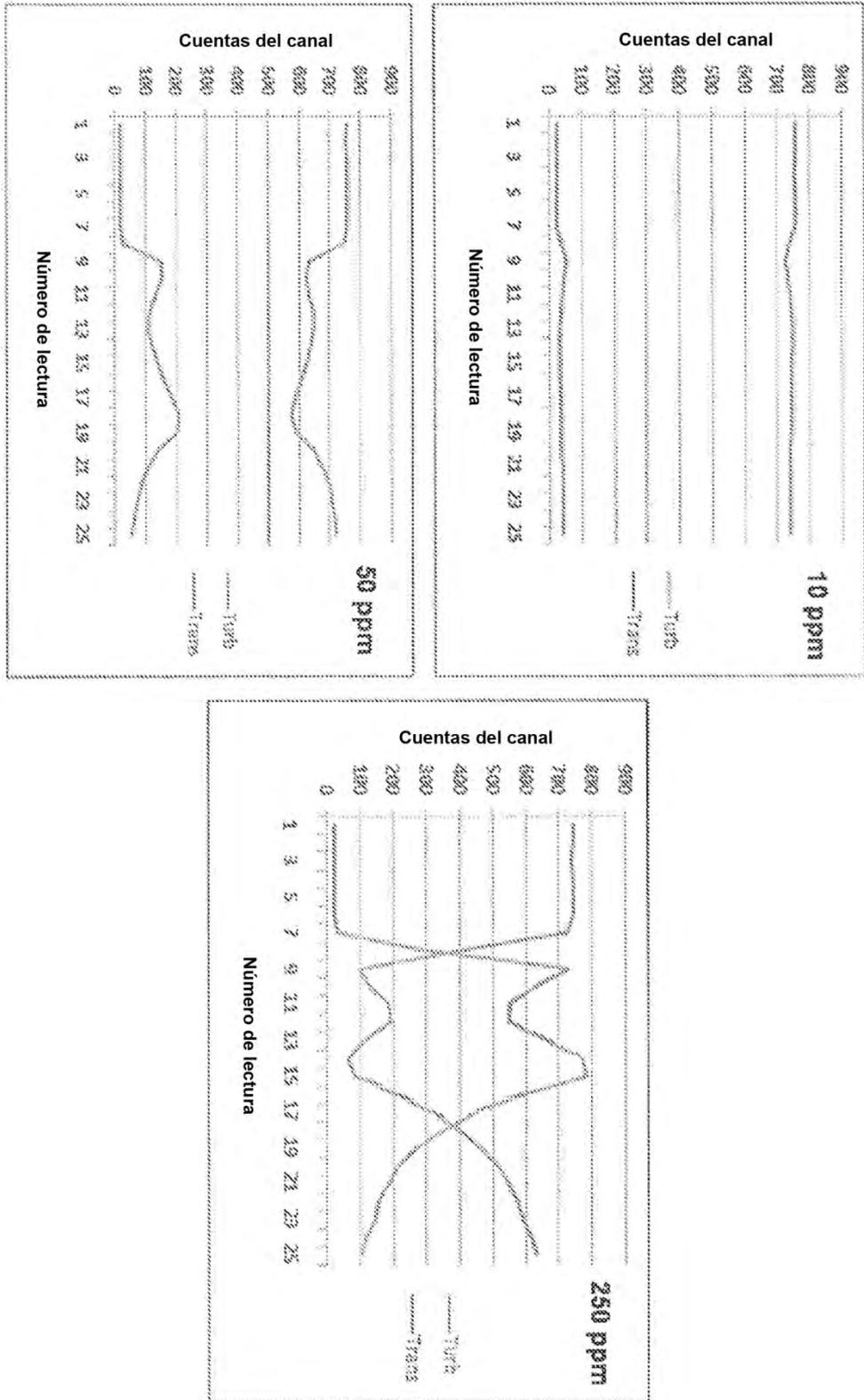


FIGURA 10

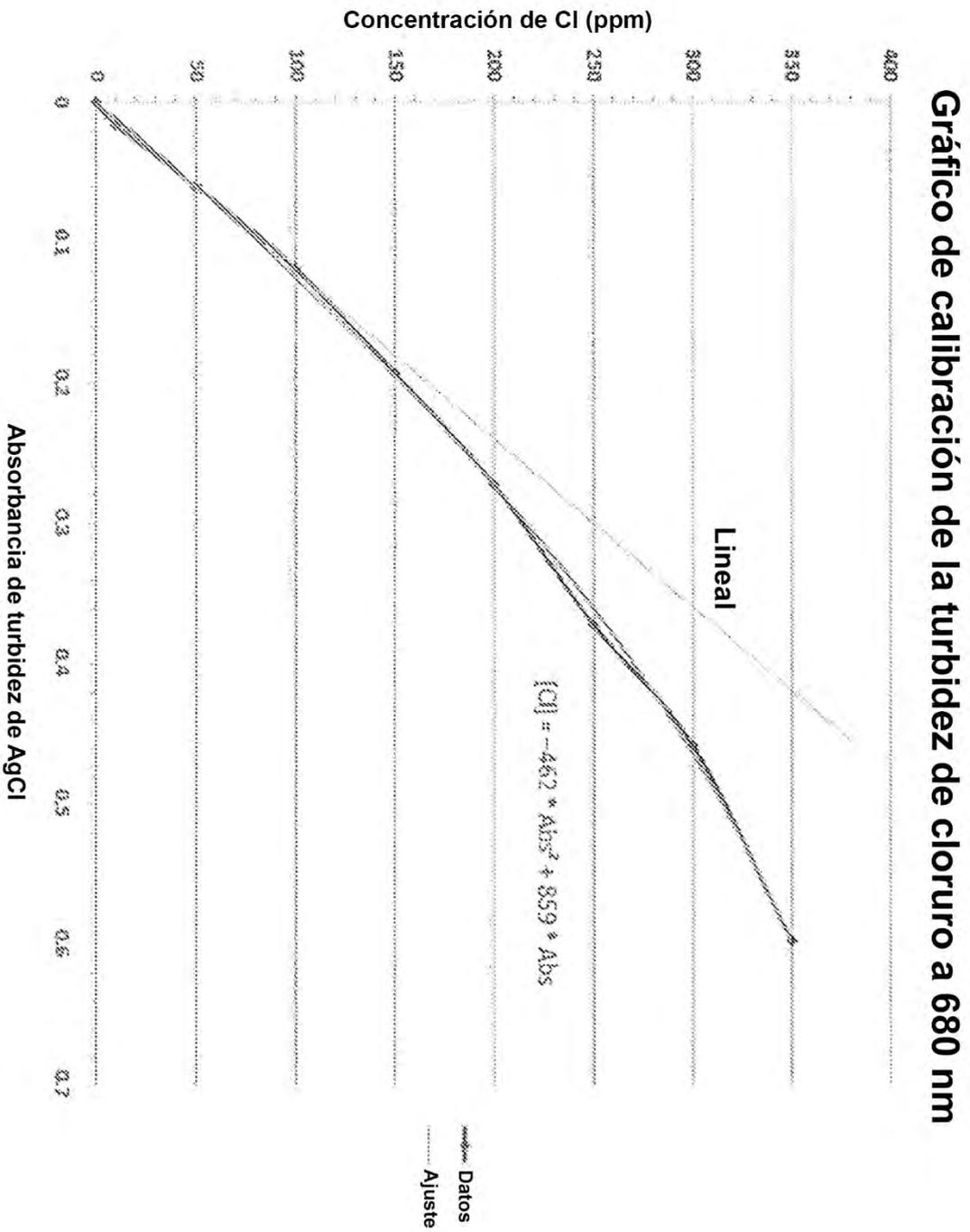


FIGURA 11