



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월31일

(11) 등록번호 10-1984674

(24) 등록일자 2019년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 21/75 (2006.01) G01N 21/31 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7014106

(22) 출원일자(국제) 2011년11월30일

심사청구일자 2016년11월22일

(85) 번역문제출일자 2013년05월31일

(65) 공개번호 10-2013-0141569

(43) 공개일자 2013년12월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/062529

(87) 국제공개번호 WO 2012/075076

국제공개일자 2012년06월07일

(30) 우선권주장

12/957,854 2010년12월01일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20090177143 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자

날코 컴파니

미합중국 일리노이주 네이퍼빌시 웨스트 딜 로드
1601

(72) 발명자

뱅크스 로드니 에이치.

미국 60502 일리노이 오로라 그린레이크 드라이브
1504

시오타 스티븐 알.

미국 60516 일리노이 다우너스 그로브 스프링사이드
애버뉴 6801

웰츠 사스차

미국 60607 일리노이 시카고 더블유. 아담스 스트리트 #249 1040

(74) 대리인

특허법인(유한)유일하이스트

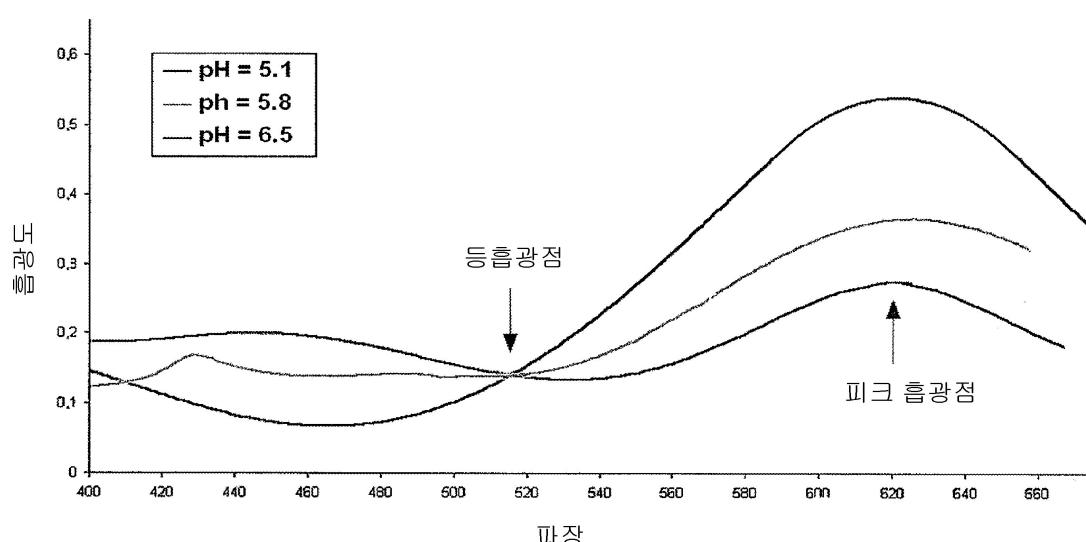
심사관 : 박준영

(54) 발명의 명칭 원유 시설의 부식을 감소시키기 위한 시스템 파라미터 측정 방법 및 장치

(57) 요 약

본 발명은 액체 시료 중의 여러 물질들의 양을 측정하기 위한 방법 및 장치를 제공한다. 본 발명의 장치는, 특히 탄력적이기 때문에, 정유 과정에서 나오는 부트수와 같은 매우 가혹한 액체 시료에 대해 반복적으로 사용될 수 있다. 본 발명은 시료의 pH, 염소의 양 및/또는 철의 양 중 적어도 하나를 측정하기 위해 적어도 하나의 부피 및/또는 농도에 무관한 광학 분석법을 사용한다. 광학적 특성은 비색도, 형광도 또는 이를 둘 다이며, 염료, 치화제, 혼탁 유발 화합물 및 기타 광학적인 효과를 발휘하는 시약을 시료에 첨가함으로써 나타난다. 측정이 농도와 부피에 무관하기 때문에, 측정은 연속적으로, 신속하게 이루어질 수 있고, 종래 기술의 측정 체계에서의 불편한 시작 및 중단 절차를 배제할 수 있다. 본 발명의 방법은 BDD 셀을 사용하여 광학적 분석에 방해가 되는 물질(예컨대, 술풍시 화합물)을 산화시키는 단계 및/또는 시료를 가스로 폭기시키는 단계를 더 포함한다.

대 표 도



(56) 선행기술조사문현

US20090296083 A1

US20060099714 A1

US6285807 B1

US20020039793 A1

US5462880 A

JP소화59105545 A

US20040087031 A1

US4999305 A

US5302253 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

액체를 포함하는 시료의 적어도 한 특성을 측정하는 방법으로서,

BDD(Boron-doped Diamond anode) 셀, 챔버, 적어도 하나의 화학 시약을 상기 챔버로 공급하도록 구성되고 마련된 적어도 하나의 시약원을 포함하는 장치 내부에 상기 시료를 위치하는 단계;

상기 BDD 셀을 통해 상기 시료를 통과시켜 상기 시료 내에 설록시 화합물을 산화시키는 단계;

상기 산화시키는 단계 후, 상기 챔버 내에서, 상기 시료에 첨가되면 검출될 특성과 직접 관련된 측정 가능한 광학 효과를 유발할 수 있는 상기 적어도 하나의 화학 시약을 상기 시료에 첨가하는 단계;

상기 챔버 내에서 상기 화학 시약과 상기 시료를 혼합하여 혼합된 시료를 형성하는 단계;

광센서를 통하여 상기 혼합된 시료를 이동시키는 단계;

상기 혼합된 시료의 적어도 두개의 광학적 특성들을 측정하여 상기 시료의 측정된 광학 효과를 결정하는 단계; 및

적어도 하나의 특성과 관련되어 상기 측정된 광학 효과를 미리 정해진 값들과 비교하는 것에 의해 적어도 하나의 특성 값을 도출하는 단계를 포함하며,

상기 측정된 광학 효과는 상기 액체를 포함하는 상기 시료의 부피와 무관하고 상기 시료에 첨가되는 상기 적어도 하나의 시약의 부피와 무관한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 측정된 특성은 pH, 철 농도, 염소 농도 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 일람에서 선택되는 한 품목인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 적어도 두개의 특성들은 비색 효과, 혼탁 효과 또는 형광 효과 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 적어도 두개의 광학적 특성들을 측정하여 상기 시료의 측정된 광학 효과를 결정하는 단계는, (i)상기 적어도 하나의 특성의 모든 값들에 대해서 그 측정값이 등흡광점인 특정 과장에서의 흡광도 레벨을 측정하고, (ii) 다른 한 과장에 대해 적어도 하나의 다른 흡광도 레벨을 검출하고,

상기 적어도 하나의 특성의 값을 도출하는 단계는, 상기 두 흡광도 레벨들을 미리 정해진 데이터와 비교하고, 그리고 두 흡광도 레벨을 상기 적어도 하나의 특성의 특정 값을 갖는 기지의 흡광도 레벨들과 관련짓는 것에 의해서 측정되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 시약은 적어도 두 개의 형광 염료들을 포함하고, 제1 과장에서의 염료들의 형광 중 하나는 상기 적어도 하나의 특성의 값에 의해 좌우되고 제2 과장에서의 다른 염료들의 형광 중 하나는 특성의 값과 무

관한 형광 염료들인 시약에 의해서 측정되며,

상기 시료 중의 제1 및 제2 파장들에서의 형광 세기의 비를 측정하는 단계와,

상기 비를 특성의 기지값을 갖는 대조군에서의 상기 제1 및 제2 파장들에서의 형광 세기의 비와 비교하는 단계와,

두 비에서의 비례적 변화를 특성 값과 관련짓는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 광학 효과는, 상기 시약의 특성 값에 무관한 흡광도와 특성 값에 좌우되는 형광에 의해서, 형광의 흡광도에 대한 비를 특성의 기지값을 갖는 대조군과 비교하고 두 비들에서의 비례적인 변화를 특성값과 관련짓는 것에 의해 측정되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 시약은 상기 특성을 유발시키는 화합물과 착물을 형성하고, 미리 정해진 파장에서의 착물의 흡광도는 존재하는 화합물의 양과 직접적인 관련이 있고 첨가된 시약의 양과는 직접적인 관련이 없고, 상기 시료의 색상과 탁도에 대한 교정은 복합체가 흡수하지 않는 파장에서의 판독값에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 광센서와 일렬로 또는 직교하게 위치된 광원을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

온도의 영향을 교정하기 위해서 온도 측정이 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

센서의 하류측에 있는 투브를 더 포함하며, 투브의 적어도 일부분은 센서보다 높이 있고 수평하게 각이 쳐 있으며, 투브는 기포가 센서로부터 멀어지는 방향으로 용이하게 이동할 수 있게 하도록 구성되고 마련되며,

투브는 역U자 형상, 구부러진 형상, 만곡된 형상 및 각진 형상으로 이루어진 일람에서 선택되는 한 형상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 시약은 브롬크레졸 퍼플, 플루오레세인, PTSa(Pyrene tetrasulfonic acid), TPPTSa(5,10,15,20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine-tetrasulfonic acid, tetrasodium hydrate), 칼세인 블루(calcein blue), 페로진, 질산은, 티오글리콜산(thioglycolic acid), 암모니아, pH 완충제, 제2철 환원제, 형

광염료, 루시게닌 및 이들의 임의의 조합으로 구성된 일람에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

오염물질(foulant) 제거용 세정제를 시료의 특성을 측정하는 데에 사용되는 적어도 한 물품에 첨가하는 단계를 더 포함하며, 상기 세정제는 에탄올아민, 메톡시프로필아민, 차염소산염, 과산화수소, 질산 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 일람에서 선택되는 한 품목인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대체로 원유 시설(crude unit)의 부식을 감소시키기 위한 방법에 관한 것이다. 구체적으로는, 본 발명은 원유 시설의 부식을 감소시키기 위해 원유 시설의 공정 스트림의 시스템 파라미터를 최적화하는 방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 노점수(dew point water)와 축적조 부트수(accumulator boot water)를 샘플링하여 시스템 파라미터를 측정하고 그 측정값에 응답하여 원유 시설의 부식 및/또는 부식 부산물 침적을 감소시키는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 원유 정제시, 원유는 그 처리를 위해 저장 탱크로부터 원유 시설로 펌핑되는 것이 보통이다. 원유 시설은 탈염 장치에서의 수세를 통해 원유를 세정한 다음 상압 증류탑에서 원유를 유분(fraction)들로 분리한다. 이 유분들은 원유 시설의 하류측에 있는 여러 처리 시설들(예컨대, 코커(coker), 촉매 분해기, 수첨개질기(hydrotreater) 등)로 펌핑된다. 원유 시설의 많은 영역들에서 부식과 부식 부산물 침적(본 명세서에서는 가끔 이를 오염(fouling)이라고도 함)이 일어나지만, 일반적으로 부식과 오염은 상압 증류탑 시스템의 오버헤드 응축 시스템(overhead condensing system)에서 가장 심하게 일어난다.

[0003] 근년 들어 원유 시설의 정유 공정은 점점 어려워지고 있으며, 여러 가지 이유로 더욱 힘들고 복잡해질 것으로 예상된다. 예를 들어, 원유 가격의 대폭적인 상승으로 인해 정유회사들은 할인된 가격으로 입수할 수 있는 "처리제약" 또는 "처리곤란" 원유("opportunity" or "challenging" crude)를 적극적으로 찾아 나서게 되었다. 원유의 가격이 낮을수록 원유는 산과 고형분 함량이 높은 특성을 지니게 되고, 이에 따라 저유황 경질의 표준 원유(light crude benchmark crude) 보다 덜 양호하게 된다.

[0004] 정유회사들은 원유의 종류가 증가함과 더불어 원유 재고량을 최소화함으로 인해서 원유 슬레이트(crude slate)를 이전보다 훨씬 더 자주 변경한다. 일반적으로 원유 슬레이트를 변경하면 원유 설비는 최대 수 시간 동안 정상 상태에서 벗어나게 된다. 대체로 부식과 오염의 대략 80%가 이러한 변경 도중 또는 정상 상태가 중단되어 있는 도중에 일어나는데, 이러한 변경 또는 정상 상태의 중단은 시간적으로는 약 20% 정도 지속된다. 오염 또는 부식 문제가 극심하면 정유회사들은 이러한 문제를 발생시키는 원유의 처리 또는 원유들의 혼합을 중단한다. 그렇지만, 이러한 처리곤란 원유는 정유회사의 입장에서는 할인된 가격에 입수할 수 있기 때문에 이익을 더 많이 남길 수 있는 것이다. 따라서 이와 같은 문제성 원유의 사용을 중단하기로 선택하는 것은 그다지 흔한 일은 아니다.

[0005] 부식을 감소시키고자 하는 노력에서, 원유 시설은 한 주에 두 번 또는 세 번, 어떤 경우에는 매일 정비될 수 있다. 매일 정비한다 하더라도 동적 원유 시설 시스템에 대한 순간적인 정보(snapshot view)만을 얻을 수 있을 뿐이다. 원유의 종류 및/또는 생 원유(raw crude) 저장 탱크는 일주일에 몇 번씩, 어떤 경우에는 매일 변경된다. 각 탱크의 내용물은 서로 다르며, 이에 따라 변경시마다 원유 시설로의 공급 품질에 변화가 생기게 되어 정상 상태로부터 여러 번 벗어나게 되고 시스템의 중단이 일어나게 된다. 예열, 탈염 및 증류 작업들은 새로운 원유로 인해 달라지고, 산물 및/또는 유출수원이 규격에 미달되게 된다. 일반적으로 몇 시간(어떤 경우에는 며칠)에 걸쳐서 많은 조정을 한 후에야 원유 시설은 정상 작동 상태로 복귀된다.

[0006] 이러한 시스템 중단을 방지하고 원유 시설의 작동을 최적화시키기 위해서 업계에서 현재 가장 일반적으로 행해지고 있는 관행은 충분한 인력과 인시(man-hour)를 투입하는 것이다. 예를 들어, 원유 시설 각각에는 원유 시설의 규모와 복잡성에 따라 세 명 내지 열 명으로 이루어진 작업조가 있을 수 있다. 이 작업조는 하루 종일 실

험실에서의 습식 화학 검사를 위한 여러 가지 시료들을 수집하고, 원유 시설이 계속 규격 내에서 작동될 수 있게 온도와 유량을 측정하고 이들에 대한 조정을 행하는 작업을 한다. 이러한 관행은 일반적으로 특별한 화학 부식 제어 프로그램에는 최소한의 주의만 기울이면서 분별 품질 기준점(cut point) 및 종말점에 대해 원유 시설의 작동을 적절하게 유지시키도록 구성되어 있다. 시스템 중단이 심각한 경우에는, 이 동적 시스템을 가능한 최적의 상태로 유지하기 위해서, 공정 화학 물질에 대한 변경을 행할 수 있고 그리고/또는 원유 시설에 대해 레벨, 유량 또는 온도 변경을 할 수 있다.

[0007] 주기적인 혹은 일시적인 인력 부족을 보충하기 위해 상압 증류탑의 오버헤드 축적조 부트(overhead accumulator boot)에 온라인 pH미터(online pH meter)를 설치하는 시도가 있었으나, pH 센서에 대한 오염율이 높아서 이 미터들 중 일정 기간 동안 올바르게 작동되는 미터들의 비율은 낮다. pH미터와 같은 온라인 계측 장치는 정기적인 유지보수와 보정이 필요하다. 또한, 온라인 pH미터는 pH를 추적하여 pH가 제어 한계를 벗어나는 경우에 작업자에게 경고를 보내기만 할 뿐이다. 가끔, pH미터의 보정이 불량하고 그리고/또는 pH미터에 오염이 이루어진 경우에는 경고가 자주 발생된다. 이와 같이 경고가 자주 발생되면 경고 시스템의 유효성이 최소화되는 경향이 있다. 온라인 pH 측정 및 그 외의 감시 노력과 관련하여 업계에서 성공한 사례가 없기 때문에 정유회사들은 공정 화학 물질 프로그램에 대한 신형의 효과적인 온라인 계측 장치를 추구하지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에 따라, 원유 시설의 파라미터를 감시하고 부식을 감소시키기 위한 더욱 정교하고 효과적인 온라인 및/또는 자동 방법에 대한 지속적인 요구가 있다.

[0009] 배경기술 항목에 기재된 기술은 특별히 명시하지 않는 한 본 명세서 내에서 인용하는 어떤 특허, 간행물 또는 다른 정보를 본 발명에 대한 "종래기술"로서 인정하고자 기재된 것은 아니다. 또한, 배경기술 항목과 관련하여 선행기술조사가 행해졌거나 혹은 미국의 37 CFR 1.56(a)에 규정된 다른 정보가 존재한다는 의미로 해석해서는 안 된다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 적어도 한 실시예는 액체가 대부분인 시료의 적어도 한 특성을 측정하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 1) 시료에 첨가되면 검출될 특성과 직접 관련된 측정가능한 광학 효과를 유발할 수 있는 적어도 하나의 화학 시약을 시료에 첨가하는 단계, 2) 광학 효과를 측정하는 단계, 및 3) 측정될 특성과 관련되어 측정된 광학 효과를 미리 정해진 값들과 비교하는 것에 의해 특성 값을 도출하는 단계를 포함한다. 측정된 광학 효과와 측정될 특성 간의 관계는 액체 시료의 부피와 무관하고 시료에 첨가되는 시료의 부피와 무관하다.

[0011] 측정된 특성은 pH, 철 농도, 염소 농도 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 일람에서 선택되는 한 품목일 수 있다. 측정되는 광학 효과는 비색 효과, 혼탁 효과 또는 형광 효과일 수 있다. 시약은 시료와 완전히 혼합될 수 있다. 광학 효과는 특성의 모든 값들에 대해서 그 측정값이 등흡광점으로 인식되는 특정 파장에서의 흡광도 레벨을 측정하고, 다른 한 파장에 대해 적어도 하나의 다른 흡광도 레벨을 검출하고, 두 흡광도 레벨을 미리 정해진 데이터와 비교하고, 그리고 두 흡광도 레벨을 특성의 특정 값을 갖는 기지의 흡광도 레벨들과 관련짓는 것에 의해서 측정될 수 있다. 시약은 브롬크레졸 퍼플, 플루오레세인, PTS, TPPTS, 칼세인 블루(calcein blue), 폐로진, 질산은, 티오글리콜산(thioglycolic acid), 암모니아, pH 완충제, 제2철 환원제, 형광염료, 루시게닌 및 이들의 임의의 조합으로 구성된 일람에서 선택될 수 있다.

[0012] 광학 효과는 적어도 두 개의 형광 염료들로서 제1 파장에서의 염료들의 형광 중 하나는 특성의 값에 의해 좌우되고 제2 파장에서의 다른 염료들의 형광 중 하나는 특성의 값과 무관한 형광 염료들인 시약에 의해서 측정될 수 있다. 본 발명의 방법은, 시료 중의 제1 및 제2 파장들에서의 형광 세기의 비를 측정하는 단계와, 상기 비를 특성의 기지값을 갖는 대조군에서의 제1 및 제2 파장들에서의 형광 세기의 비와 비교하는 단계와, 두 비에서의 비례적 변화를 특성 값과 관련짓는 단계를 더 포함할 수 있다. 광학 효과는, 시약의 특성 값에 무관한 흡광도와 특성 값에 좌우되는 형광에 의해서, 형광의 흡광도에 대한 비를 특성의 기지값을 갖는 대조군과 비교하고 두 비들에서의 비례적인 변화를 특성값과 관련짓는 것에 의해 측정될 수 있다. 시약은 특성을 유발시키는 화합물과 착물을 형성하고, 미리 정해진 파장에서의 착물의 흡광도는 존재하는 화합물의 양과 직접적인 관련이 있고 첨가된 시약의 양과는 직접적인 관련이 없고, 시료의 색상과 탁도에 대한 교정은 복합체가 흡수하지 않는 파장에서의 관독값에 의해 이루어질 수 있다.

[0013] 시료는 시약을 챔버로 공급하도록 구성되고 마련된 적어도 하나의 시약원을 포함하는 장치 내부에 위치되며, 시약은 챔버에서 시료와 혼합되고, 혼합된 시료는 광학적 특성을 측정하는 광센서를 지나서 이동할 수 있다. 장치는 광센서와 일렬로 또는 직교하게 위치된 광원을 더 포함할 수 있다. 광원은 또한 시약이 첨가되기 전에 시료가 통과하게 되는 BDD 셀과 일렬로 또는 직교하게 위치될 수 있다. BDD 셀은 슬록시 화합물을 산화시키도록 구성되고 마련될 수도 있다. 광원은 또한 수직으로 배치된 센서 유동 경로와 일렬로 또는 직교하게 위치될 수도 있으며, 이 유동 경로를 통해서 시료가 유동하고 광센서로 들어가는 측정광은 수평으로 시료를 통과할 수 있다. 적어도 두 개의 광센서들이 있을 수 있으며, 이 센서들은 수직 유동 경로에 대해 수평인 평면을 따라 위치된다. 본 발명의 장치는 센서의 하류측에 있는 투브를 더 포함하며, 투브의 적어도 일부분은 센서보다 높이 있고 수평하게 각이 쳐 있으며, 투브는 기포가 센서로부터 멀어지는 방향으로 용이하게 이동할 수 있게 하도록 구성되고 마련된다. 투브는 역U자 형상을 가질 수 있다. 본 발명의 장치는 센서의 상류측에 있는 가스원을 더 포함할 수 있으며, 가스원은 불필요한 물질들을 시료 밖으로 폭기시키도록 구성되고 마련된다. 본 발명의 장치는 시료가 채취되는 화학 공정 스트립의 작동 중 적어도 일부를 통제하는 제어 시스템과 접속될 수 있고, 측정 데이터에 따라 제어 시스템에서는 특성에 응답하여 반대 조치를 실시한다.

[0014] 본 발명의 다른 특징들과 장점들은 본 발명의 명세서에 기재되어 있으며, 하기의 상세한 설명을 참조하면 명확하게 알 수 있을 것이다.

[0015] 이하 도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 등흡광점을 이용하여 액체 시료의 파라미터들을 측정하는 방법을 보여주기 위한 사용된 그래프이다.

도 2는 각기 다른 pH에서의 등흡광점들을 이용하여 액체 시료의 파라미터들을 측정하는 있는 방법을 보여주는 그래프들이며, 이 그래프들에서 좌측의 Y축은 등흡광점들과 pH 채널에 대한 흡광도이고 우측의 Y축은 pH/ISO 비이다.

도 3은 본 발명의 측정의 정확성을 보여주기 위한 그래프이다.

도 4는 TPPTSA와 루시게닌을 가지고 형광 비연산을 이용하여 염소 농도를 결정하는 방법을 보여주기 위한 그래프로서, Y축은 형광 세기이다.

도 5는 루시게닌 형광을 가지고 시료 부피와 시약 부피에 대한 흡광도 교정을 이용하여 염소를 측정하는 방법을 보여주기 위한 그래프로서, 채널 카운트(channel counts)는 투과도 곡선에 대해서는 투과광 세기이고 형광 곡선에 대해서는 형광 세기이며, 루시게닌 염료의 흡광도는 $\log_{10}(\text{ref/trans})$ 로 계산된다.

도 6은 액체 시료의 파라미터를 측정하는 데에 사용되는 장치를 도시한 측면도이다.

도 7은 액체 시료의 파라미터를 측정하는 데에 사용되는 장치를 도시한 평면도이다.

도 8은 액체 시료의 파라미터를 측정하는 데에 사용되는 장치의 여러 부품들을 도시한 흐름도이다.

도 9는 Fe 측정시의 탁도 교정을 보여주기 위한 그래프이다.

도 10은 흡광도 측정을 이용한 탁도에 의한 염소에 대한 응답 곡선을 도시한 그래프로서, 채널 카운트는 투과도 곡선에 대해서는 투과광 세기이며, 혼탁된 AgCl의 흡광도는 $\log_{10}(\text{ref/trans})$ 에 의해 계산되는데 그 응답 곡선은 도시되어 있지 않으며, 흡광도는 도 11에 X축으로 주어져 있다.

도 11은 시료가 질산은과 반응함으로써 형성된 탁도의 흡광도에 의한 염소에 대한 비선형 보정 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 명세서에서는 다음과 같이 용어를 정의한다.

[0018] "BDD 전극"은 순수한 다이아몬드 소재에서는 탄소 원자들이 존재할 공유 결합 위치들 중 일부분에 탄소 원자들 대신 보론 원자들이 공유 결합되어 있는 p형 다이아몬드 소재로 적어도 부분적으로 덮인 전극을 의미한다. BDD 전극은 화학 전지에 사용되며, 이 때 BDD 전극은 양극이다.

[0019] "바탕 시료(blank sample)"는 시약을 포함하고 있지 않은 액체 시료를 의미한다.

- [0020] "부트수(boot water)"는 액상의 원유 증류 유분에서 나온 액체 시료를 의미하는데, 유분은 응축되어 액상과 유기상(organic phase)으로 분리되고 보통(그러나 반드시 그러하지는 않음) 열교환기 하류측에 있는 축적조에서 수집된다.
- [0021] "비색계(colorimeter)"는 시료를 통과하는 특정 파장의 투과광의 강도를 측정하는 장치를 의미한다.
- [0022] "제어기(controller)"는 수동 조작 장치를 의미하거나, 또는 프로세서, 메모리 장치, 디지털 저장 매체, 음극선관, 액정표시장치, 플라즈마표시장치, 터치스크린 또는 다른 모니터 장치와 같은 부품들 및/또는 기타 부품들을 구비하며, 하나 이상의 주문형 반도체(Application Specific Integrated Circuit), 프로그램, 컴퓨터 실행 가능 명령 또는 알고리듬, 하나 이상의 유무선 장치 및/또는 하나 이상의 기계식 장치와 통합되어 작동 가능하며, 피드백, 피드포워드(feed-forward) 또는 예측 루프를 구성하도록 작동가능한 전자 장치로서, 그 기능들이 근거리 통신망(local area network), 광역 통신망(wide area network), 무선망(wireless network), 인터넷 연결, 마이크로파 링크(microwave link), 적외선 링크(infrared link) 등을 통해 네트워크 서버와 같은 중앙 위치에 있을 수 있고, 신호 전달 및 신호 처리 알고리듬을 용이하게 하기 위해 신호 변환기(signal conditioner) 또는 시스템 모니터와 같은 다른 부품들을 포함할 수도 있는 전자 장치를 의미한다.
- [0023] "노점수(dew point water)"는 증기가 처음 물로 응결되는 시점에서 채취되거나 혹은 증기가 냉각됨에 따라 액상의 물이 수증기 및 액체 탄화수소로부터 분리되어 액체인 물을 형성하기 시작하는 온도에서 채취된 액체 시료를 의미한다. 이 시료는 수집기에서 형성될 수 있는데, 수집기는 수집기를 통해서 순환하는 냉각수를 담고 있는 코일에 의해 냉각된다. 노점수는 좀 더 하류측에서 취한 물 시료들에 비해 가장 많은 양의 HCl과 기타 산을 포함할 것이다.
- [0024] "페로진(ferrozine)"은 3-(2-페리딜)-5, 6-비스(4-페닐술폰산)-1, 2,4-트리아진, 일나트륨 염(monosodium salt) 및 치오글리콜산 암모늄(ammonium thioglycolate)의 혼합물을 의미한다.
- [0025] "형광광도계(fluorometer)"는 시료가 형광을 발할 때 시료에 의해 발생되며 시료에 조사된 광과 다른 광을 갖는 광의 세기를 측정하는 장치를 의미한다. 형광은 시료에 조사된 광에 대한 각도(90° 일 수 있음)로 측정될 수 있다.
- [0026] "인터페이스(interface)"는 분석기와 적어도 하나의 다른 물품(item) 사이의 고형, 전자기적, 광학적, 가상 또는 기타 접속부를 의미하며, 분석기와 물품 사이에서 전기, 플라즈마, 광, 방사선, 유체, 데이터, 정보, 물질(matter), 시약, 폐기물, 샘플링될 재료, 에너지, 열, 액체 및/또는 가스가 물품을 통과한다.
- [0027] "PTSA"는 피렌 테트라술폰산(Pyrene tetrasulfonic acid)을 의미한다.
- [0028] "폭기(sparging)"는 다수의 기포를 발생시킬 목적으로 가스를 액체에 도입시키는 것을 의미하는데, 폭기에 의해 발생되는 기포는 액체 내에서 위로 이동하면서 기포와 특정 물질 간의 접촉을 통해 액체로부터 특정 물질을 제거하는 역할을 한다.
- [0029] "증화(sweeten)"는 수성 유분(aqueous fraction)에 존재하는, 황화수소 및 기타 황을 주성분으로 하는 화합물을 포함하지만 반드시 이에 한정되지는 않는, 특정의 원치 않는 조성물을 제거하거나 비활성화시키는 것을 의미한다.
- [0030] "TPPTSA"는 5,10,15,20-테트라페닐-21H,32H-포르핀-테트라술폰산, 테트라소디움 하이드레이트(5,10,15,20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine-tetrasulfonic acid, tetrasodium hydrate)를 의미한다.
- [0031] "탁도계(turbidity meter 또는 turbidimeter)"는 광의 소스 빔(source beam)이 액체 내의 입자들과 상호 작용함으로써 광의 소스 빔으로부터 산란되는 액체 내의 광의 세기를 측정하는 장치를 의미한다. 산란광의 파장은 시료에 조사된 광의 파장과 동일하다.
- [0032] 위와 같은 정의 또는 본 발명의 명세서의 다른 부분에서 명시된 기재 내용이 일반적으로 사용되는 사전적인 (명시적인 또는 묵시적인) 의미 또는 원용에 의해 그 내용이 본 발명의 명세서 내에 포함된 원전에 명시된 의미와 불일치하는 경우에는, 본 발명의 명세서, 특히 특허청구범위에서 사용된 용어들은 일반적인 정의, 사전적 정의 또는 원용에 의해 포함된 원전에 정의된 대로가 아닌 본 발명의 명세서에서 정의되거나 혹은 기재된 대로 이해해야 한다. 이를 감안하여, 어떤 용어를 사전적인 의미로 해석해야만 이해할 수 있는 경우에는, 만일 그 용어가 커크-오스머 화학기술 백과사전(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology) 제5판(2005년, 윌리, 존 앤드 선 인코포레이티드(Wiley, John & Sons Inc.)에서 발행)에 의해 정의된 것이라면, 이러한 정의를 바탕으로

특허청구범위에서 용어를 정의해야 한다.

- [0033] 본 발명의 실시예에는 물 시료의 특성과 내용물을 분석하는 방법 및 장치가 포함된다. 물 시료는 원유 시설의 오버헤드 응축기로부터 나올 수 있다. 분석은 화학 부식 제어 시스템을 제어하는 데 사용될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 적어도 한 실시예는 원유 정제시에 공급되는 산물의 제어를 위한 시스템 파라미터들을 측정하는 방법에 관한 것이다. 적어도 한 실시예는 측정된 파라미터들을 이용하여 원유 정제시에 부식을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 적어도 한 실시예는 파라미터들을 측정할 수 있는 적어도 하나의 센서와 함께 작동되는 열교환기에 관한 것이다. 파라미터들은 금속 농도, 염소 농도, pH 및 이들의 임의의 조합으로 구성된 일람에서 선택된다. 본 발명에서 검출하고자 하는 금속으로는 철, 구리, 몰리브덴, 니켈 및 아연을 포함하는데, 반드시 이에 한정되지는 않는다. 적어도 한 실시예에서는, 하나 이상의 파라미터가 적어도 하나의 센서를 구비한 분석기에 의해 측정된다.
- [0035] 여러 가지 응축수 유분들의 특성과 조성을 측정하는 것은 복잡할 수 있다. 분석되는 유분들은 일반적으로, 훨씬 무거운 유기물, 아민, 암모니아, 유기산(예컨대, 아세트산) 및 실리카와 함께 응집될 수 있는 물, 경질 탄화수소, 황화수소, 및 황화철과 산화철로 된 부유물질을 포함하는 매우 다양하며 (적어도 부분적으로는) 수성인 조성물들이다. 유분들은 일반적으로 pH, 염소 농도 및 철 농도가 다르며, 이 값들을 아는 것은 적절한 설비 작동에 있어서 중요하다. pH가 너무 낮으면, 하류측 설비의 부식이 일어날 수 있다. 과도한 염소는 과도한 부식성 염산이 존재한다는 것을 나타내는 지표(indicator)이다. 과도한 철은 강 부식의 지표이며, 황화물과 반응하여 시스템의 내면에 침적되는 FeS 입자를 형성한다. 파라미터 값들을 응축 구역에서 초기에 측정하면 중화용 아민(pH 제어용), 필름화 방지제(filming inhibitor)(철 제어용), 가성 용액(HCl 제어용) 등을 전략적으로 주입하는 것과 같은, 부식 제어 프로그램을 적절하게 규정하기에 충분한 시간을 얻을 수 있게 되므로 특허 유용하다.
- [0036] 그렇지만, 유분들의 조성물들이 대부분의 센서들에 해로우므로 이러한 측정을 행하는 것은 상당히 힘들다. 종래 기술의 센서들에서는, 직경이 작은 플라스틱 투브, 연동 펌프, 밸브 및 기타 기계식 부품들이 급속히 오염되고 그리고/혹은 폐색된다. 입자, 원유 및 기타 유기물로 인해 기준선(baseline)이 변동되고 광학 부품의 교정 오차가 발생될 수 있다. 특히 비색계 장비가 배경색, 혼탁 간섭(turbidity interference) 및 광학면의 오염으로 인해 부정확해질 수 있다. 전기화학 장치 및 특히 이온 선택성 전극들은 일반적으로 수 백 ppm을 초과하는 양으로 존재하는 황화물 조성물에 의해서 교란될 수 있다.
- [0037] 이상적으로는, 파라미터들은 유분들이 열교환기에 들어갈 때 혹은 그 전에 그리고/또는 중기의 노점에서 혹은 그 전에 측정될 것이다. 노점에서 수집된 파라미터들의 값들을 바탕으로 하류측에서의 부식의 정도와 형태가 궁극적으로 어떻게 일어날 것인지에 대해 가장 정확하게 예측할 수 있고 부식 제어 프로그램을 정확하게 이용할 수 있어, 열교환기의 수명을 최대화할 수 있을 것이다.
- [0038] 불행하게도, 일반적으로 노점 시료를 입수하기란 실질적으로 불가능하다. 그 결과 통상의 관행에서는 유분 내의 물이 완전히 응축되어 있는 부트수에 대한 측정값을 대신 얻어서 그 측정값을 화학물질 투입량과 부식 제어 프로그램에 대한 필요성을 제어하는 데에 사용하고 있다. 노점 시료들은 미국특허 제4,355,072호와 제5,425,267호 및 미국특허출원번호 제12/263,904호에 개시된 바에 따라 얻을 수 있다.
- [0039] 비색계를 이용하여 pH, 염소 및 철과 같은 파라미터들을 특정하는 종래의 방법들은 기본적으로 시약을 이용한다. 이러한 종래의 방법들은 기지량의 시약을 소정 부피의 시료에 첨가하는 것을 포함한다. 여기에는 여러 가지 단점이 있다. 우선, 정확한 양의 시약을 첨가하는 데에 오차가 있으면, 측정된 흡광도가 시약의 양에 따라 달라지기 때문에 판독치가 부정확할 것이다. 다음으로, 동적 시스템으로부터 특정 부피의 시료를 반드시 제거해야 하기 때문에 번거롭다. 정확한 결과를 위해서, 일반적으로는 시작-중단 프로세스(start-stop process)를 사용한다. 이 프로세스는 시료를 획득하는 단계와 기지량의 시료를 용기에 넣어서 계량하는 단계로 이루어진다. 그런 다음 기지량의 시약을 첨가하고 혼합한다. 더 우수한 시스템은 유동하는 시료 중에 작은 부피의 시약을 첨가함으로써 시약의 양을 제어할 필요 없이 파라미터를 측정하는 것을 포함한다. 이러한 시스템에서는, 첨가된 시약이 유동하는 시료 중에서 확산됨에 따라, 그 농도가 지속적으로 감소된다. 이에 따라, 종래 기술의 방법들에서는 측정 시점에서는 미지인 양의 시약에 따라 측정된 흡광도가 달라지기 때문에 오차가 발생될 것이다. 이러한 오차는 시료 중의 시약의 양 또는 시료 중의 시약 농도와 관련되는 밸브에 의해 시료의 양을 표준화(reference)시킴으로써 극복할 수 있다.
- [0040] 적어도 한 실시예에서는, 파라미터는 소정량의 시약을 정제 공정 스트림의 액체 시료에 첨가하고 시약의 양과

직접 관련된 광학적 특성을 직접 측정함으로써 직접 측정되는데, 측정된 파라미터는 액체 시료 중의 시약 농도를 아는 것과 무관하다. 적어도 한 실시예에서는, 측정된 파라미터는 pH, 철(또는 다른 금속) 농도 및 염소 농도로 이루어진 일람에서 선택되는 한 품목이다.

[0041] 적어도 한 실시예에서는, 비색 염료(colorimetric dye)의 등흡광점을 이용하여 pH를 직접 측정한다. 도 1은 각기 다른 pH값을 갖는 시료들 중의 농도가 동일한 비색 염료의 과장에 따른 흡광도를 나타낸 그라프이다. 각기 다른 pH를 갖는 시료들 각각이 pH 과장에서 고유의 흡광도를 갖는 반면에, 시료들 전부는 비색 염료가 pH에 관계없이 일정한 흡광도 레벨을 나타내는 하나의 과장, 즉 등흡광점을 공유한다. pH 과장에서의 흡광도를 등흡광점에서의 흡광도에 대해 비연산함으로써, 얻어진 pH값은 시약 또는 시료의 상대적인 양에 무관하다. 종래 기술에서는, pH를 측정하기 위해 시료의 부피와 최대 흡광 과장을 알아야 하는 알고리듬을 사용한다.

[0042] 그렇지만 본 발명에서는 종래와 달리 pH를 측정하는 데에 단순히 최대 흡광도를 이용하며, 최대 흡광도를 등흡광점에 대해 비연산(ratioing)함으로써 pH를 얻는다. 사용되는 특정 비색 염료의 등흡광점은 그 농도에 따라서만 달라지는 해당 염료의 미리 정해진 특성이다. 또한, 해당 염료에 대해서는, 각기 다른 pH값들에 대한 최대 흡광도 역시 알려져 있다. 그 결과, 등흡광점과 최대 흡광도를 아는 경우에 시료에 대해서 비색도 판독값을 얻고 판독값으로부터 미리 정해진 등흡광점을 확인하면, 판독값이 특정 pH의 그라프에 대응한다는 것을 확인할 수 있고 이에 따라 시약의 농도를 알 필요 없이 해당 시료의 pH를 알 수 있다. 초기에 바탕 시료를 측정해놓으면, 최대 흡광도의 측정에 방해를 일으키는 매우 혼탁하거나 혹은 색깔이 있는 시료와 같은, 종래 기술의 방법들로는 측정이 매우 어려운 시료들에 대해서도 정확한 판독이 가능하다. 마찬가지로, 바탕 시료 측정값들은 광학 튜브의 축적된 오염을 교정한다. 최대 흡광도를 등흡광도에 대해 비연산하면 광원 세기의 변화 및 검출기 응답성의 변화에 따른 효과들을 상쇄시킬 수 있다. 적어도 한 실시예에서는, 색, 탁도, 및 튜브 오염과 같은 부차적인 효과들은 바탕값 차감(blank subtraction)에 의해 교정된다. 적어도 한 실시예에서는, 광 세기와 검출기 감도와 같은 비례적인 효과는 비연산에 의해 교정된다.

[0043] 적어도 한 실시예에서는, 반응 시료가 비색계를 통과하여 유동하는 동안 다수의 측정값을 위해 다수의 펌프 푸시 스트로크(pump push stroke)에 대한 광학 판독을 행한다. 데이터 어레이는 등흡광점 및 pH 대역(band)에 대한 모든 투과도 데이터로 채워진다. 양 LED 용의 기준 광다이오드를 역시 판독되어 광원에서 방출되는 광 세기 변화의 어떠한 변화도 교정하도록 사용된다. 교정 표준기 상에서 세 번 실시한 대표 데이터를 도 2에 도시하였는데, 좌측 축선들은 두 개의 채널에 대한 흡광도이다. 등흡광 곡선들은 pH 염료 농도가 피크(peak)까지 증가하고 나서 다시 기준선까지 하강하는 모습을 나타내고 있다. 실시들은 기능 측면에서 동일하기 때문에, 등흡광 곡선들이 동일하게 보이는 반면 pH 곡선들은 pH가 높아질수록 증가한다. 우측 축선들은 바탕-교정 pH 및 등흡광점 흡광도(isosbetic absorbance)의 계산 비이다. 등흡광점 교정이 유효하다면 비곡선(pH/Isos)은 이상적으로는 평평한 선이어야 한다. 피크 영역 주변에서 비곡선이 수평인 것을 볼 수 있다. 이러한 도면들은 비연산 및 정확한 값들을 얻는 방법에 관한 본 발명의 기술의 가치를 명확하게 나타낸다. 반드시 피크가 아니라도, 예를 들어, 비가 바람직한 허용 공차 내에서 일정한 어떤 지점에서도 판독을 행할 수 있다. 이에 비해, 동일한 판독 범위를 이용한 종래 기술의 방법들은 pH 과장만에서의 흡광도가 광범위하게 변하기 때문에 오차가 매우 클 것이다.

[0044] 처음 네 개의 기준선 점들 또는 바탕 시료 점들에 대해 평균을 구해서 저장한다. 이들은 시약 주입점과 광학 튜브 사이의 시료 액체가 광학 튜브를 통과하여 유동함에 따라 존재한다. 해당 액체가 계속해서 광학 튜브를 통과하여 유동함에 따라, 시약과 혼합된 시료는 광학 튜브를 통해서 유동하고, 이 광학 튜브 상에서 판독값이 얻어진다. 판독값이 전부 수집된 후에, 등흡광점 응답에서의 피크를 어레이들에서 검색한다. 해당 pH 곡선에서의 대응 피크 역시 추출된다. 피크 투과도와 기준값들로부터 흡광도들이 $\log_{10}(\text{피크 기준값}/\text{피크 투과도})$ 로서 계산되고, 바탕 흡광도를 차감함으로써 튜브의 오염과 시료 탁도에 대해 교정된다.

[0045] 교정된 pH의 교정된 등흡광점 흡광도에 대한 비는 보정 방정식에 입력된다.

[0046] pH 보정 방정식은 다음의 선형 함수를 따른다.

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

[0048] Abs_{11} 은 pH11 표준에 대한 비로서 방정식에서는 상수이며 pH 과장에서의 최대 흡광도를 나타낸다. 다른 두 개의 pH 표준 비를 이용하면, pK 와 $pHSlope$ 가 상수로서 계산된다. 미지의 시료를 측정할 경우에는, 시료의 비, Abs 가 방정식에 입력되고 pH를 알 수 있다. 도 4는 pH를 계산하는 데에 사용된 일반적인 보정선 및 방정식을 나타낸다. pH7.5 이상에서는 염료가 덜 민감해지기 때문에, 이 영역에서는 부정확성이 약간 있다. 적어도 한 실시

예에서는 pH7.5 이상에서의 부정확성을 교정하기 위해 교정 팩터(correction factor)가 사용된다.

[0049] 적어도 한 실시예에서는, 사용한 비색 염료는 브롬크레졸 퍼플(bromcresol purple)이다. 브롬크레졸 퍼플은 pH로 인해 488nm에서 등흡광점을 그리고 590nm에서 최대 흡광도를 나타낸다. 그 결과, 정제 공정 스트림으로부터 지속적으로 시료들이 채취되고 채취된 시료들에 브롬크레졸 퍼플이 첨가되면, 시료의 부피 또는 시약의 농도를 알고 있는지 여부에 관계없이 590nm에서의 흡광도를 488nm에서의 흡광도에 대해 비연산하는 것에 의해서 pH를 정확하게 측정할 수 있다. 그 결과, 시약의 부피를 우선 측정하거나 혹은 알지 않고서도 또는 시약의 부피를 제어값과 비교하지 않고서도 정확한 측정값들을 얻을 수 있다. 이에 따라 분석기가 유동하는 시료 중에서의 시약 확산으로부터 항상 정확한 결과를 얻을 수 있는 진정한 온라인 응용 프로그램(online application)이 될 수 있다. 이는 유동하는 시료 스트림에서는 알 수 없는 시약/시료 부피비를 아는 경우에만 정확한 값을 알 수 있는 종래 기술에 비하여 크게 개선된 것이다. 따라서, 본 발명에 의해서 종래 기술의 불충분한 시작-중단 법을 사용하지 않을 수 있게 된다.

[0050] 적어도 한 실시예에서는, 파라미터들은 두 개의 형광 염료들의 형광 비를 이용하여 직접 측정된다. 종래 기술에서는, 형광 염료들은 시료의 양과 염료의 양을 다 알고 있는 경우에 시료 중의 염료들의 형광을 측정하는 것에 의해 시료의 염소 함량과 pH를 측정하는데 사용되었다. 적어도 한 실시예에서는, 둘 이상의 형광 염료들이 시료에 첨가되며, 형광 염료들 각각은 특정 파장에서 확실한 형광을 표시한다. 특정 파장에서의 한 염료의 형광 세기는 소망하는 파라미터에 직접 좌우되고, 다른 염료의 형광 세기는 소망하는 파라미터와 완전히 무관하다. 제2 염료의 형광 세기는 시료 혼합물 중의 그 농도에만 좌우된다. 파라미터를 알고 있는 표준 시료(control sample) 중의 두 파장들에서의 두 염료들의 형광 비를 미확인 시료의 형광 비와 비교함으로써, 미확인 시료의 파라미터를 측정할 수 있다.

[0051] 실시예들 중 적어도 한 실시예에서는, 형광 담금질(fluorescence quenching)에 의해 염소 농도를 측정하는 데에 사용되는 염료가 루시게닌(9,9'-비스-N-메틸아크리디늄 나이트레이트)과 PTSA이다. 510nm에서, 루시게닌의 형광은 염소 농도에 좌우되는 반면 PTSA는 어떤 형광도 발하지 않는다. 405nm에서, PTSA의 형광은 염소 농도와 무관한 반면 루시게닌은 형광을 발하지 않는다. 표준 시료 중의 510nm와 405nm에서의 형광의 비를 비교함으로써 측정된 시료들의 파라미터들을 측정할 수 있다.

[0052] 적당한 다른 표준 염료는 TPPTSA인데, TPPTSA는 670nm에서 형광을 발하며 그 형광은 염소 농도와는 무관하다. 510nm에서의 루시게닌의 형광을 670nm에서의 TPPTSA의 형광에 대해 비연산함으로써, 염소 농도 변화 및 시료 부피가 교정될 수 있다. 도 4는 염소가 있는 경우와 없는 경우의 TPPTSA 및 루시게닌의 각각의 스펙트럼을 도시한다.

[0053] 적어도 한 실시예에서는, 소망하는 파라미터 함량은 단 하나의 염료를 이용하여 형광 담금질을 측정함으로써 직접 측정된다. 적어도 한 실시예에서는, 단 하나의 형광 염료는 희석에 의해 특정 파장에서 그 형광이 감소되고 특정 조성물, 예컨대 염소 이온을 함유하는 조성물이 존재하면 그 형광이 감소되는 염료이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 적어도 한 실시예에서는, 이 단 하나의 염료는, 433nm에서의 형광이 자신의 농도에만 좌우되는 반면 510nm에서는 그 형광이 염소 이온의 존재 및 농도에 좌우되는 루시게닌이다. 그 형광을 흡광도에 대해 비연산함으로써, 시료 중에서의 염료의 희석 또는 농축 효과는 상쇄된다. 표준 시료와 측정 시료 간의 비의 변화는 시료 중의 염소의 양을 측정하는 데에 사용될 수 있다.

[0054] 적어도 한 실시예에서는, 파라미터와 첨가된 시약 사이에서 형성된 착물(complex)의 비색 흡광도 판독값을 취한다. 그 자체로는 정해진 파장에서 비색도 결과값을 나타내지 않지만 파라미터의 존재 하에 특정의 색깔이 있는 착물을 형성하면 착물의 존재로 인해 명확한 흡광도 판독값이 나타나는 시약이 첨가된다. 적어도 한 실시예에서는, 폐로진이 시료에 첨가된다. 560nm에서, 폐로진 그 자체는 흡광도를 눈에 띄게 나타내지 않는다. 그러나, 철이 존재하는 경우에는, 폐로진은 철과 착물을 이루게 되고 560nm에서 흡광도를 나타내는데, 이 흡광도는 존재하는 철의 정확한 양을 측정하는 데에 사용될 수 있다. 폐로진이 과잉으로 존재하는 경우에 흡광도를 판독하면, 폐로진 또는 시료가 얼마나 존재하는지 정확하게 알지 않아도 철에 대한 값은 정확하다. 적어도 한 실시예에서는, 폐로진 시약 완충제로 인해 센서의 바탕 판독값(background reading)이 변화되어 560nm에서의 판독값에 오차가 있을 수 있고, 이에 따라 690nm에서 제2 판독값을 취하는데, 이 파장에서는 철-폐로진 착물이 흡광하지 않으며, 이 파장에서의 바탕 판독값이 560nm에서의 바탕 판독값으로부터 차감된다. 혼탁 또는 색깔로 인한 바탕값 레벨(background level)은 판독시에 배제된다.

[0055] 적어도 한 실시예에서는 질산은(silver nitrate)이 시료에 첨가된다. 질산은은 680nm에서는 눈에 띄게 흡광하지 않지만, 질산은은 염소와 반응하여 염화은(silver chloride)을 형성한다. 시료를 통과하는 광빔의 경로로부

터 680nm에서의 흡광도를 측정함으로써 혼탁된 염화은을 검출할 수 있다. 또한 680nm에서의 탁도계의 탁도를 측정하는 것에 의해서도 검출할 수 있다. 이 경우 측정값은 질산은 농도의 레벨에 좌우되지 않는다.

[0056] 도 6을 참조하면, 비색도 판독값, 탁도 판독값 또는 형광도 판독값을 이용하여 파라미터들을 측정하기에 유용한 장치(100)가 도시되어 있다. 이 장치는 시료원으로부터 나온 액체 시료가 도입되는 매니폴드(101)를 포함한다. 그러면 액체는 하나 이상의 시약원(104)이 주입되는 챔버(103)로 들어갈 수 있다. 챔버는 기계식, 자속 기반식, 초음파식 또는 기타 본 발명의 기술 분야에서 공지된 임의의 혼합 기술에 기반한 혼합 장치(105)를 포함한다. 일 실시예에서는, 시약 펌프가 시료와 시약의 혼합이 일어날 수 있는 불용 부피(dead volume)를 최소화하도록 모세관에 의해 챔버(103)에 연결된다. 이에 따라 시약 펌프로 역학산된 시료를 포함하는 것이 대부분인 시약 주입에 의해 야기되는 부정확성을 방지할 수 있다. 다른 실시예에서는, 본 발명의 장치는 탄성중합체 덕빌(duck-bill) 또는 기타 본 발명의 기술 분야에서 공지된 역류 방지 장치를 가지고 이러한 문제를 방지하도록 구성되고 마련될 수 있다.

[0057] 시약 첨가 후에, 액체 시료는 센서 투브 경로(110)를 통과하며, 이 경로를 따라 적어도 하나의 비색계, 탁도계 또는 형광 센서(106)가 배치된다. 비색계(106)는 적어도 하나의 광학 센서(107)를 포함하며, 또한 적어도 하나의 광원(108)을 포함할 수도 있다. 센서(107)는 일렬로 정렬되고 그리고/또는 0도 이상 180도 미만의 소정 각도로 정렬될 수 있다. 적어도 한 실시예에서는, 센서(107)는 광원(108)에 대해 90도로 위치될 수 있다. 선택적으로는, 한 광학 센서(107)가 광원 바로 위에 위치될 수 있는데, 그 목적은 광원으로부터 광이 출력되는 것만을 판독하여 비색계와 형광광도계 판독치들에 대한 기준을 정하는 것이다. 노후화 또는 온도 변화로 인한 어떤 변화도 센서(107) 판독값을 비연산함으로써 교정될 수 있다.

[0058] 적어도 한 실시예에서는, 동일한 평면에서, 광원들은 투광하고 통과셀 검출기(through-cell detector)들은 시료를 검시(檢視)한다. 적어도 한 실시예에서는, 이 평면은 시료가 통과하는 센서 투브 경로와 직교한다. 적어도 한 실시예에서는, 센서들 전부가 투브와 직교하고 투브를 따라 동일한 거리에 위치되어 있으며, 이에 따라 모든 검출기들이 동시에 정확히 동일한 시료 부피를 측정함으로써 센서 투브를 통과해서 유동하는 시료의 동일한 "상태(pitcure)"를 포착할 수 있다.

[0059] 센서(107)의 하류측인 센서 윗부분에는 각진 투브(109)가 있다. 각진 투브(109)는 수직에 가깝게 비스듬하게 배치된 센서 투브 경로(110)보다 더 수평에 가까운 각도로 연장하는 경로를 따라 연장하는 투브 길이부 부분을 포함한다. 센서 투브 경로(110)와 각진 투브 경로(109)의 위치와 형상으로 인해 기포가 비색계 또는 형광광도계 센서(1060)로부터 멀어지게 위로 이동하는 것이 용이해진다. 적어도 한 실시예에서는, 센서 투브 경로(110)가 실질적으로 수직이다. 적어도 한 실시예에서는, 각진 투브(109)의 적어도 일부분은 실질적으로 수평이다. 적어도 한 실시예에서는, 도 6에 도시된 바와 같이, 각진 투브(109)의 적어도 일부분은 역U자형이다. 적어도 한 실시예에서는, 센서 판독값들은 펌프가 시료 유동이 일시적으로 중단되는 흡입 스트로크에 있을 때 판독값들이 얻어지도록 시료 펌프에 동기적으로 얻어진다. 이에 따라 어떤 기포도 광 경로 밖으로 부유해가게 되어 정확한 흡광도 또는 형광 판독값을 얻을 수 있게 된다.

[0060] 도 7에 도시된 바와 같이, 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치(100)는 하나 이상의 센서(106a, 106b)를 포함한다. 적어도 한 실시예에서는, 센서들 중 하나 이상이 센서 투브 경로(110)에 비해 평평하다. 평평한 센서들로 인해 하나 이상의 파라미터에 대한 동시 측정이 가능하다. 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치(100)는 서미스터(thermistor), 측온저항체(RTD: resistance temperature detector), 열전대(thermocouple) 등과 같은 온도 센서를 포함할 수 있고, 이에 따라 흡광도 또는 형광 판독값에 대해 온도 보상을 행할 수 있다.

[0061] 적어도 한 실시예에서는, 각진 투브(109)를 통과한 후에, 시료는 폐기되거나 혹은 시료가 나왔던 산업 유체 스트림으로 복귀된다. 여러 가지 센서들이 시료의 부피와는 무관한 파라미터 측정을 행하기 때문에, 본 발명의 장치는 시료 액체를 연속적으로 받아들이도록 구성되고 마련될 수 있고, 시료 부피를 제어하기 위해서 매번 액체의 투입을 중단시키지 않고도 연속적인 측정값들을 제공할 수 있다.

[0062] 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치는 센서에 의해 시료를 분석하기 전에 시료를 폭기(sparking)시키는 기구를 포함한다. 폭기에 의해서 센서 분석에 해를 끼치거나 센서 분석을 방해하거나 혹은 복잡하게 만드는 물질들을 시료로부터 제거하기가 용이해진다. 적어도 한 실시예에서는, 폭기는 휘발성인 물질을 제거하거나 혹은 물질들의 부작용을 제거할 목적으로 물질들과 반응하는 공기, 질소 또는 기타 임의의 가스를 시료에 주입함으로써 이루어진다.

[0063] 적어도 한 실시예에서는, 질산과 같은 산 또는 과산화수소와 같은 산화제와 결합한 산이 휘발성인 원치 않는 물

질의 제거 속도를 증가시키거나 혹은 원치 않는 물질과 반응하도록 폭기 전에 또는 폭기 도중에 시료에 첨가된다.

[0064] 적어도 한 실시예에서는, 시료는 필터를 통과하며, 이에 따라 시료가 분석되기 전에 굵은 입자들이 제거된다. 필터는 그 구멍 크기가 10 내지 200마이크로미터일 수 있다. 또한, 유량 센서 또는 압력 센서가 분석기를 통과하는 시료의 진행을 추적할 수도 있다. 적어도 한 실시예에서는, 시료가 분석기와 시약의 화학적 특성들에 부합될 수 있도록 냉각기 또는 히터를 통과할 수도 있다. 적어도 한 실시예에서는, 분석기는 분석기 내부의 오염을 제거하기 위한 세정제 시약을 담고 있다. 세정제는 에탄올아민이나 메톡시프로필아민과 같은 하나 이상의 유기 아민 또는 차염소산 소다나 과산화수소와 같은 산화제일 수 있다. 세정제는 에탄올아민, 메톡시프로필아민, 수산화암모늄, 차염소산염, 과산화수소, 질산 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 일람에서 선택되는 한 품목일 수 있다. 세정제는 삼방향 밸브, 펌프를 통해서 또는 기타 임의의 적당한 기구에 의해서 분석기로 도입될 수 있다.

[0065] 적어도 한 실시예에서는, 미국특허 제5,326,482호, 제5,324,665 및 5,302,253호에 개시된 방법과 장치에 따라 적어도 하나의 파라미터가 측정된다. 적어도 한 실시예에서는, 분석기는 세라믹 퍼스톤 몸체, 솔레노이드 펌프(연동 펌프 대신임), 고정부 난류 유동 혼합기(non-moving part turbulent flow mixer)(코일 투브(coiled tube) 또는 스태틱 믹서(static mixer) 대신임)로 이루어진 일람에서 선택되는 한 품목을 포함한다. 적어도 한 실시예에서는, 누설 검출기가 존재한다. 누설 검출기는 매니폴드(또는 장치의 다른 부분)에 있는 압력 센서 매니폴드 하부에 위치된 전도도 센서일 수 있다.

[0066] 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치는 미국특허 제5,734,098호에 개시된 감시 센서들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치가 온도, 압력, 유량 및 시료 중량을 측정하는 기구를 더 포함할 수 있다. 적어도 한 실시예에서는, 센서 투브 경로(110)의 폭은 시약과 시료의 혼합을 유지하는 데에 최적이다. 적어도 한 실시예에서는, 혼합 장치는 센서 판독값이 얻어지는 위치와 동일한 위치에서 시약을 시료와 혼합하도록 구성되고 마련된다.

[0067] 본 발명의 장치가 전체 유체 공정 시스템의 모듈형 부품일 수 있도록 장치의 크기가 정해지고 장치의 여러 부품들이 위치되고 구성된다. 이에 따라, 전체 공정 시스템을 변형하거나 혹은 시스템의 다른 부분을 변형할 필요 없이 공정 시스템의 단 하나의 요소만 변경(예컨대, 설치, 제거, 유지보수 및/또는 개선)할 수 있게 된다. 적어도 한 실시예에서는, 인터페이스들 중 적어도 일부가 탄성 중합체 씰을 포함한다. 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치가 벽 또는 장착부 상의 미리 설정된 크기에 맞게 그 크기가 정해진 고체 플레이트에 계합될 수 있다. 적어도 한 실시예에서는, 분석기 자체를 담고 있는 분석기 매니폴드 및/또는 하우징이 그렇게 크기가 정해질 수 있다. 이에 따라 분석기는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통용되는 용어의 정의대로의 "턴키(turnkey)" 또는 "페그보드(peg-board)" 장치로서 사용될 수 있다. 적어도 한 실시예에서는, 매니폴드는 미국 국가 표준, ANSI/ISA-76.00.02-2002, ISA(2002)에 기재된 표준에 따른 표면 장착식 유체 분배용 부품의 표준에 따라 구성된다. 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치의 하나 이상의 부품(또는 장치 전체)이 미국특허 제7,178,556호에 기재된 모듈식 부품 커넥터 기판 조립체 시스템을 하나 이상 이용하여 구성되고 마련된다.

[0068] 적어도 한 실시예에서는, 시료가 센서에 의해서 분석되기 전에 시료 중의 하나 이상의 성분이 중화된다. 황을 주성분으로 하는 여러 가지 화합물은 여러 가지 분석(특히 비색 분석)에 방해가 된다. 적어도 한 실시예에서는, 시료로부터 H_2S 를 제거하도록 가스가 폭기된다. 적어도 한 실시예에서는, 폭기 가스는 공기, 수소, 질소, 헬륨 및 이들의 임의의 조합으로 구성된 일람에서 선택되는 한 종이다.

[0069] 적어도 한 실시예에서는, 염소 분석 전에, 시료 중의 황 함유 물질들을 중화시키도록 시료가 예비 조절된다. 황은 보통 황화물 및 티오황산염의 형태로 유분 내에 존재한다. 종래 기술의 방법들에 황산화물을 수소 이온과 반응시켜서 아황산수소염 또는 황산수소염을 형성함으로써 황산화물을 중화시키는 법이 개시되어 있지만, 개시된 방법의 경우 티오황산염을 중화시키는 것에 관련해서는 과산화수소와의 반응 및 끓임이 필요한데, 이러한 끓임 반응은 온라인 분석기에 적용하기에는 비실용적이다. 황과 티오황산염은 염소 검출에 사용되는 은에 해를 끼치고 이온 선택성 전극을 망치기 때문에 특히 유해하다. 또한, 황화은은 불용성이고 여러 부품들을 폐색시키거나 막을 수 있다. 또한, 어떤 황화물은 비휘발성이어서 폭기만으로는 제거할 수 없다. 이러한 비휘발성 종을 제거하는 데에는 BDD 셀(BDD cell)이 사용된다.

[0070] 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치는 실시간 유분 분석을 행할 수 있다. 산업 공정 스트림에서, 시스템에서 일어나는 여러 가지 변화로 인해서 시간의 경과에 따라 스트림의 조성을 변경시키는 것은 아주 흔한 일이다. 이는 각기 다른 시각에 여러 위치들을 통과하는 액체 시료가 각기 다른 특성을 가질 것이라는 것을 의미한

다. 본 발명의 장치가 연속 분석을 행할 수 있기 때문에, 각 유분의 특성은 유분들이 형성하는 대로 연속적으로 측정될 수 있다.

[0071] 이제 도 8을 참조하면, 본 발명의 장치의 적어도 한 실시예에 존재하는 일부 부품들이 개략적으로 도시되어 있다. 본 발명의 장치는 시료가 통과하는 차단 밸브(shut off valve)를 포함한다. 온도계는 온도를 측정하며, 조대 필터(coarse filter)는 큰 입자 물질을 제거한다. 릴리프 밸브(relief valve)와 압력 센서는 비색 센서의 상류측 또는 하류측에 있다. 유동과 탁도 역시 적당한 장비에 의해 측정된다. 제2의 미세 필터는 비색 분석 전에 시료를 더 맑게 한다. pH, 철 및 염소 각각을 측정하는 데에 적어도 하나의 센서가 사용된다. BBD 전극은 비색 센서의 상류측, 하류측 또는 양쪽 다에 배치될 수 있다. 보정 용액을 주입하기 위해 포트가 구비된다. 적어도 한 실시예에서는, 시료는 조대 필터와 미세 필터에 더해서 혹은 이들을 대신해서 탄젠셜 필터(tangential filter)를 통해 여과될 수 있다. 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치는 두 개의 주된, 서로 다른 화학적 특성들을 구분하기 위해서 두 개의 구간(leg)으로 나누어진다(예컨대, 한 구간은 폭기되고 다른 구간은 폭기되지 않음).

[0072] 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치는 BDD 셀을 포함한다. 폭기 및 화학적 중화에 내성이 있는 일부 시료 성분은 대안적으로 BDD 셀로 처리될 수 있다. 예를 들어, 술폭시 화합물(sulfoxy compound)은 비색 분석에 방해가 되며 폭기시키거나 화학적으로 중화시키기가 어렵다. 그러나 BDD 셀은 술폭시 화합물을 산화시키는데, 예를 들어 티오황산염을 황산염으로 산화시켜서 술폭시 화합물을 의해 야기될 수 있는 문제를 중화시킨다. 적어도 한 실시예에서는, BDD는 또한 시료가 산업 공정 스트림으로부터 제거될 때의 시료의 온도와 무관하게 시료 내부의 온도를 균일하게 한다. 적어도 한 실시예에서는, 시료의 온도는 수행될 하나 이상의 분석에 대해 최적인 온도로 유지된다.

[0073] BDD 전극 셀은, 물을 분해하지 않으면서도 제공하는 전위 범위가 크고, 커패시턴스 바탕값(capacitance background)이 낮고, 부트수 시료의 가혹한 특성(harsh nature)에 내성이 크고, 화학적으로 불활성이어서 시료 성분을 잘 흡수하지 않기 때문에, 본 발명에서 특히 유용하다. BDD 전극 셀은 가스 형성을 위한 과전위(over potential)가 높고, 이에 따라 황 함유 물질을 산화시키고 수산화 라디칼(hydroxyl radical)을 생성하는 데에 매우 높고 매우 효과적인 전압을 사용할 수 있다.

[0074] 적어도 한 실시예에서는, BDD 전극 셀은 양극이며, 음극은 불활성 도전체이다. 음극은 탄소, 유리상 탄소, 백금, 스테인레스강, 하스텔로이(hastelloy) 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 일람과 유사하고 그리고/또는 이 일람에서 선택되는 한 품목일 수 있다. 적어도 한 실시예에서는, BDD 전극 셀은 내부 부피가 5 내지 100ml 인 루멘(lumen) 내부에 위치된다. 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치가 음극 망으로 둘러싸인 BDD 전극을 구비한 모듈을 포함한다. 적어도 한 실시예에서는, 도전성을 증가시키고 산화를 향상시키기 위해 시료에 질산이 첨가된다. 적어도 한 실시예에서는, BDD 전극 모듈은 폐기물 제거 및 환기용의 상단부 구멍을 포함한다.

[0075] 적어도 한 실시예에서는, BDD 전극 셀은 수산화 라디칼, 오존, 이산화탄소 및 차아염소산염을 포함하는 여러 가지 산물을 생성하는 데에 사용된다. 적어도 한 실시예에서는, BDD 산물이 장치의 적어도 일부분에 있는 생물학적 오염물을 파괴하는 데에 사용된다.

[0076] 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치는 미국특허출원 번호 제12/263,904호에 기재된 것과 같은 제어 시스템에 정보를 제공한다. 적어도 한 실시예에서는, 측정된 파라미터 판독값들은 제어 시스템과 접속되고, 판독값들에 따라 산, 염기, 부식제(caustic), 부식 방지제, 중화제, 필름화 방지제, 물 및 이들의 임의의 조합을 더 첨가하거나, 덜 첨가하거나 혹은 첨가하는 것을 모두 중단한다. 적어도 한 실시예에서는, 시료는 부트수로부터 나온다.

[0077] 적어도 한 실시예에서는, 본 발명의 장치는 부트수 시료가 아니면서 부트수 시료와 다른 액체 시료의 특성을 측정하는 데에 사용된다.

[0078] 적어도 한 실시예에서는, 시료 중의 철 레벨을 다음과 같이 측정한다. 흡광도를 판독하기 전에 불용성인 철이 수용성으로 되고 착물이 되도록 시약과 액체 시료를 소정 기간 동안 반응시킨다. 적어도 한 실시예에서는, 시간 간격은 적어도 2분이다. 이전과 마찬가지로, 처음 네 개의 바탕 시료 점들을 판독하고 이들을 튜브 오염에 대해 최종 흡광도를 교정하기 위한 기준선 판독값으로 저장한다. 시약을 주입한 후에, 반응 시료를 소정 시간, 7초 동안 펌핑하여 비색계의 광 경로에 시료의 최대량으로 집어넣는다. 2분 후에, 다수(예컨대 20개)의 판독값을 얻고 그 결과값들을 평균한다.

[0079] 각 과정에 대해, 2분 후에 얻은 판독값들로부터 순수한 바탕 시료 판독값들을 차감한다. 그런 다음, 560nm에서

의 교정 흡광도로부터 690nm에서의 교정 흡광도를 차감한다. 결과값을 간단한 $[Fe] = k \times Abs$ 형태로 된 보정 방정식에 넣는데, 여기서 Abs는 최종적으로 교정된 흡광도이다. 690nm 블랭킹 단계의 장점은 탁도를 추가로 나타낸 시료들에 대한 결과를 도시한 도 9를 참조하면 알 수 있을 것이다. 교정함으로써 교정하지 않은 경우보다 개선되었다. 다른 장점으로는 혼탁 물질의 가용화와 같은 완충제에 의한 흡광도 변화에 대한 교정을 들 수 있다.

[0080] 적어도 한 실시예에서는, 염소를 다음과 같이 측정한다. 산 수용액 중의 루시게닌 형광을 Cl^- 와 HS^- 와 같은 양이온으로 담금질한다. 이는 $K_{sv} = 390M^{-1}$ 을 갖는 염소에 대해 가장 민감한 반응 지시약이다. 염소에 대한 선형 응답을 $F^0/F - 1$ 로 얻을 수 있는데, F^0 는 염소가 없는 경우의 형광 세기이고 F는 염소를 함유한 시료의 측정된 형광 세기이다. 응답의 기울기는 이점 보정(two point calibration) 중에 측정된다. 그리고 나서 루시게닌을 첨가하고, 혼합된 시료를 형광광도계를 통해 유동시킨다. 처음 네 개의 바탕 시료 점들이 기준선 흡광도 및 형광으로 판독된다. 혼합된 시료가 형광광도계를 통과해서 유동할 때 모든 채널에 대한 데이터 어레이가 수집된다. 도 5는 염소 농도가 0ppm 및 150ppm인 경우에 대한 응답 곡선을 나타내고 있다. 한 형광 곡선은 150ppm 그래프에서 2배 정도 담금질된 것으로 나타나 있다. 루시게닌에 대한 투과도 곡선은 형광 곡선이 피크에 달하는 피크가 나타나 있으며, 이 지점이 염소가 계산되는 지점이다. 시료 농도에 대해 그 비만큼 교정하기 때문에 다른 지점들을 사용할 수도 있다. 교정된 피크 흡광도는 피크로부터 기준선 흡광도를 차감함으로써 계산된다. 유사하게, 교정 형광은 기준선 형광을 피크로부터 차감함으로써 알 수 있다. 두 교정값들의 비가 시료 중의 염소 농도를 얻기 위해 보정 방정식에서 사용된다.

[0081] 적어도 한 실시예에서는, 염소를 다음과 같이 측정한다. 질산은과 같은 시약을 시료에 첨가하고 기준선 흡광도 값을 얻는다. 시료는 시료가 유동함에 따라 판독되고 혼탁이 형성되는 데에는 약 6 내지 8초가 소요된다. 도 10은 시료가 장치를 통과해서 유동할 때의 탁도와 투과도 응답을 나타내고 있다. 염소 농도에 따라 상당히 다른 곡선들이 나타난다. 10ppm 이상에서 더블릿(doublet) 형성이 일어나는데, 피크의 수는 농도에 따라 변한다. 이러한 효과로 인해 피크가 나타나는 시간을 알 수 없기 때문에 정직 시료법을 사용할 수 없다. (여기서, 일 실시예는 피크 위치가 염소 농도에 따라 변하기 때문에 탁도는 유동하는 시료의 피크에서 측정되며 피크로부터 특정 시간 이후에 측정되지 않음) 제2 투과도 피크를 사용할 때 최고의 결과를 얻을 수 있었다. 이는 염소 농도를 얻는 피크 흡광도에 교정이 적용되기 때문이다. 도 11에 도시된 바와 같이, 응답은 비선형이며 2차 항식이 데이터에 맞았다. 3점 보정 중에 표준 방정식을 이용하여 Abs^2 와 Abs 항들의 계수들이 계산된다. 선택적으로는, 염소 농도가 낮을 때에는 응답이 거의 선형이므로 Abs 항만 사용할 수 있다.

[0082] 본 발명이 많은 각기 다른 형태로 실시될 수 있지만, 본 발명의 명세서에서는 본 발명의 바람직한 특정 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 명세서에 개시한 내용은 본 발명의 원리를 예시적으로 제시한 것이지, 본 발명을 예시된 특정의 실시예로 한정하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 명세서에서 언급한 모든 특허, 특허 출원, 과학 논문 및 임의의 다른 참고 문헌들의 내용 전부를 원용하여 본 발명의 명세서 내에 포함시킨다. 또한, 본 발명은 본 발명의 명세서에 기재된 여러 가지 실시예들 중 일부 또는 전부에 대한 실현 가능한 임의의 조합을 커버하며 이를 명세서 내에 포함한다.

[0083] 본 발명의 명세서에 개시한 내용은 예시적인 것이지 배타적인 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 명세서의 기재 내용으로부터 많은 변형례와 대안례들을 생각해낼 수 있을 것이다. 이러한 모든 대안례들과 변형례들은 본 발명의 특허청구범위의 권리 범위 내에 속하며, "포함하는"이라는 용어는 "포함하지만 이에 한정되지는 않는"을 의미한다. 본 기술 분야에 친숙한 자라면 본 발명의 명세서에 기재한 특정 실시예에 대한 다른 균등물들을 인식할 수 있을 것이며, 이러한 균등물을 역시 특허청구범위에 포함된다.

[0084] 본 발명의 명세서에서 개시한 모든 범위와 파라미터는 그 안에 포함되어 있는 임의의 그리고 모든 하부 범위를 포함하는 것으로 이해해야 한다. 예를 들어, "1 내지 10"이라고 명시된 범위는 최소값 1과 최대값 10 사이의 (그리고 이들을 포함하는) 임의의 그리고 모든 하부 범위, 즉 최소값으로 1 또는 그 이상(예컨대, 1 내지 6.1)의 값으로 시작되고 최대값으로 10 또는 그 이하의 값(예컨대, 2.3 내지 9.4, 3 내지 8, 4 내지 7)으로 끝나는 모든 하부 범위 및 최종적으로 이 범위에 포함된 각각의 수 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 10을 포함하는 것으로 생각해야 한다.

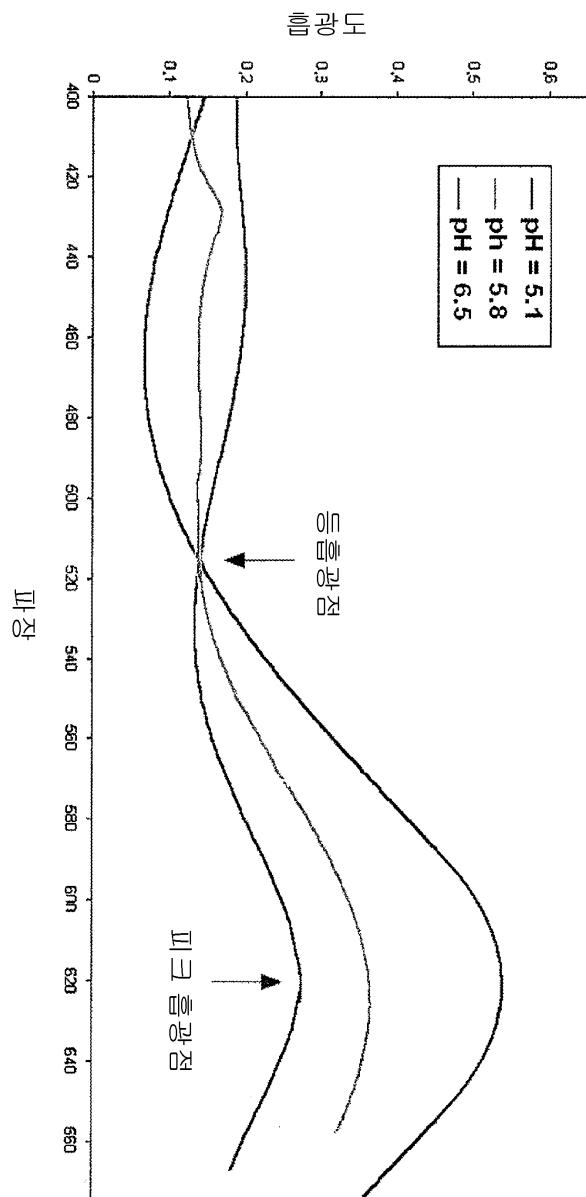
[0085] 이는 본 발명의 바람직하고 대안적인 실시예들의 설명을 예상할 수 있다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 명세서에서 개시한 특정 실시예에 대한 다른 균등물들을 인식할 수 있을 것이고,

이러한 균등물들은 첨부된 특허청구범위에 포함되는 것으로 이해해야 한다.

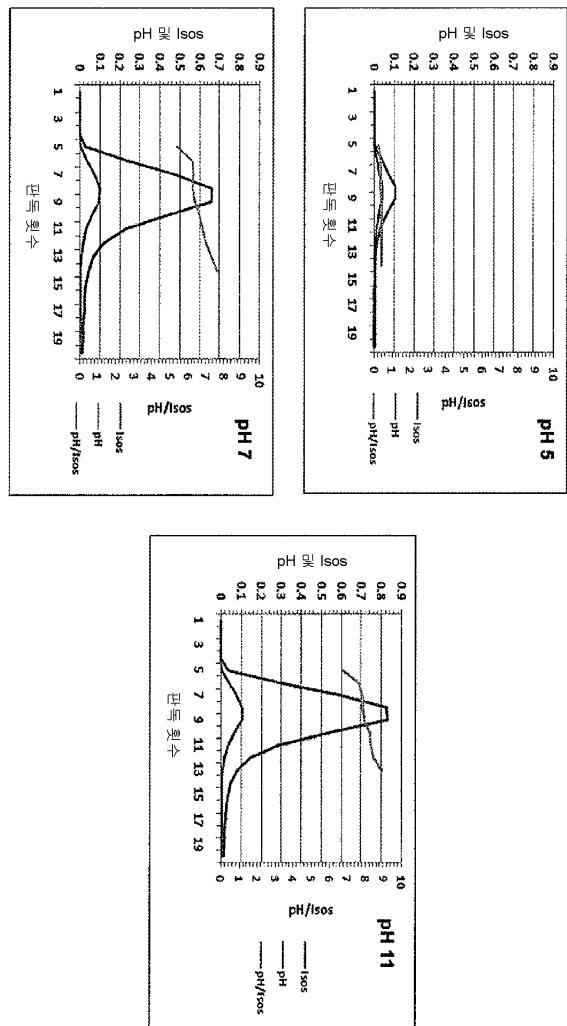
[0086]

도면

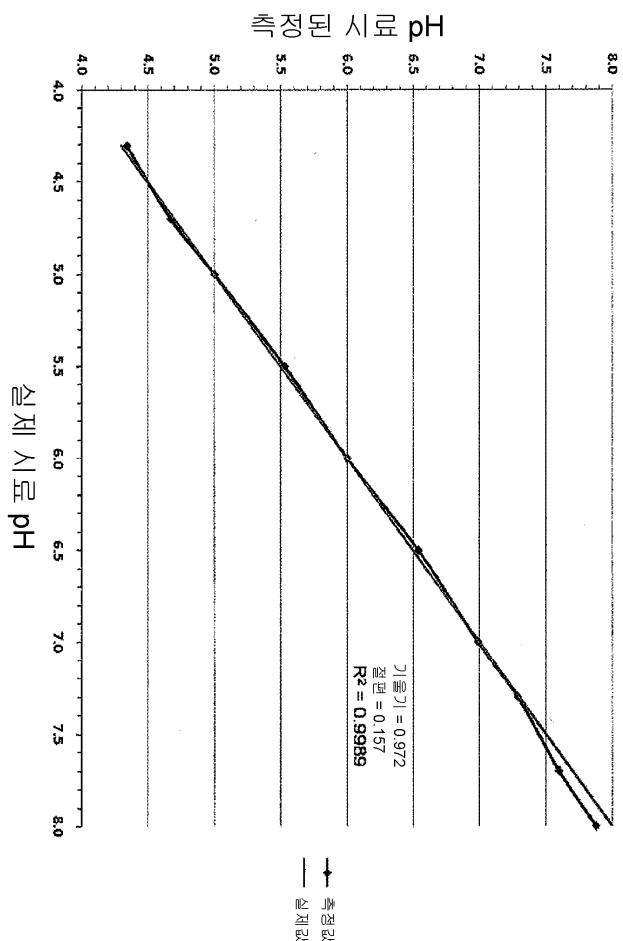
도면1



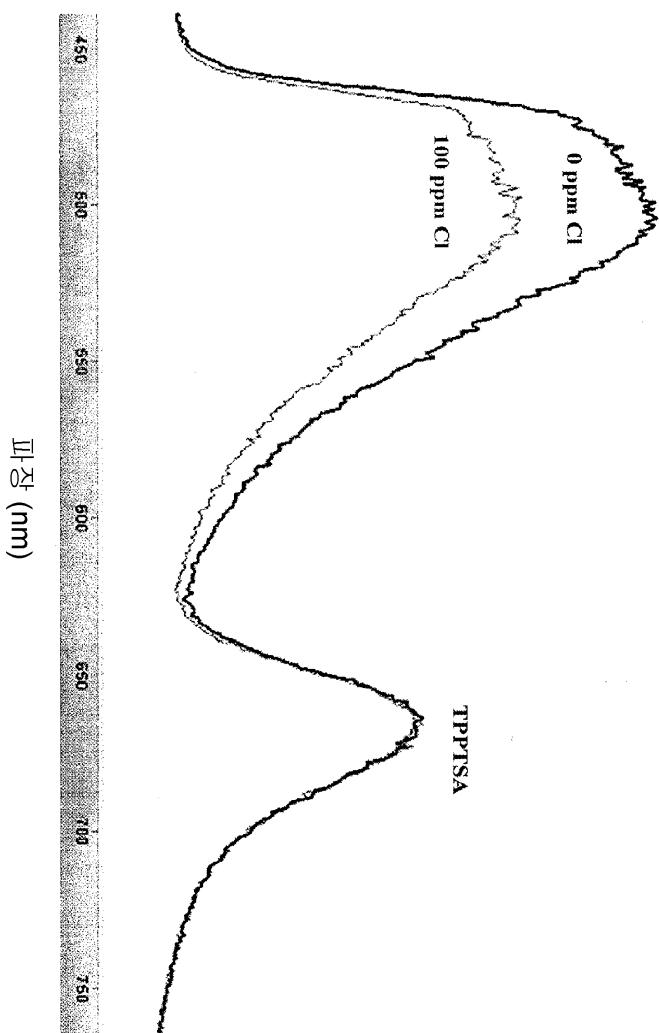
도면2



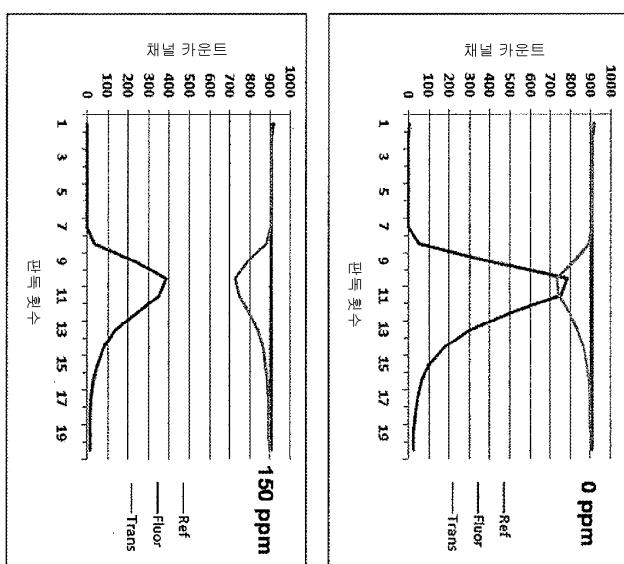
도면3



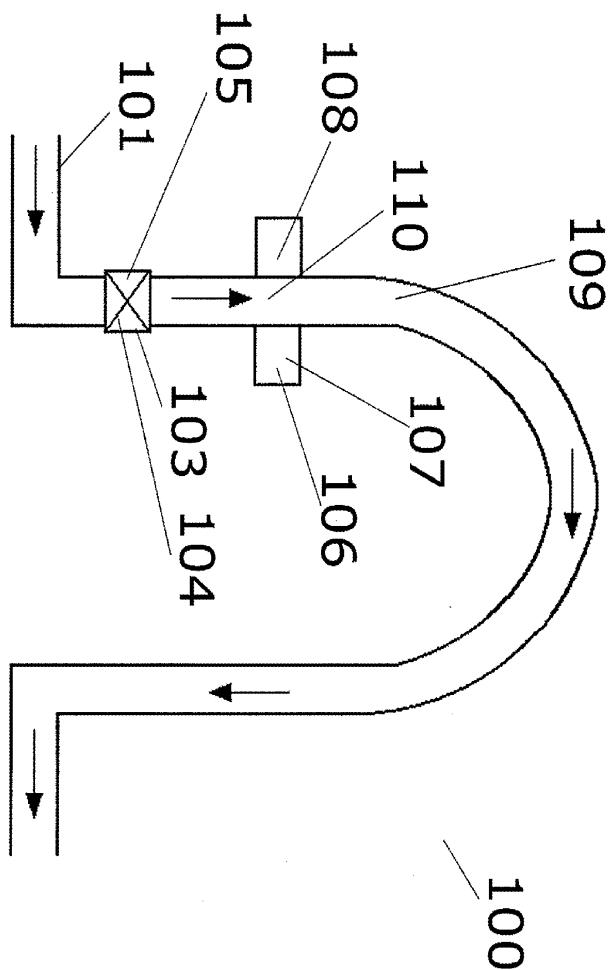
도면4



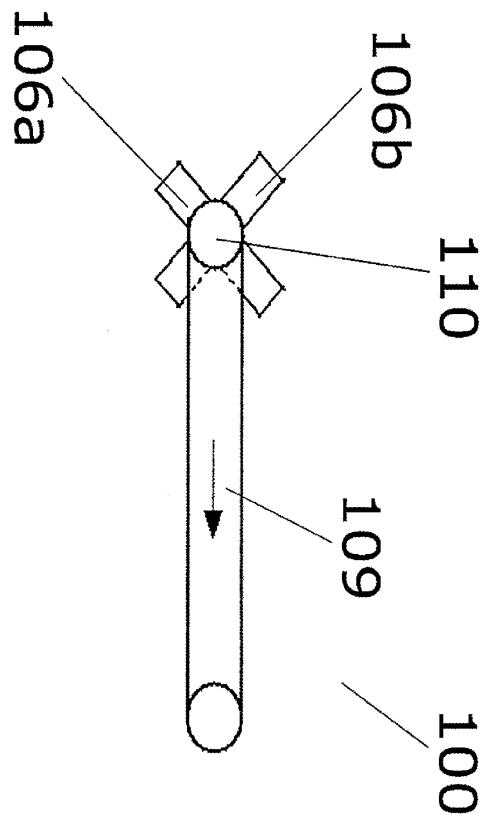
도면5



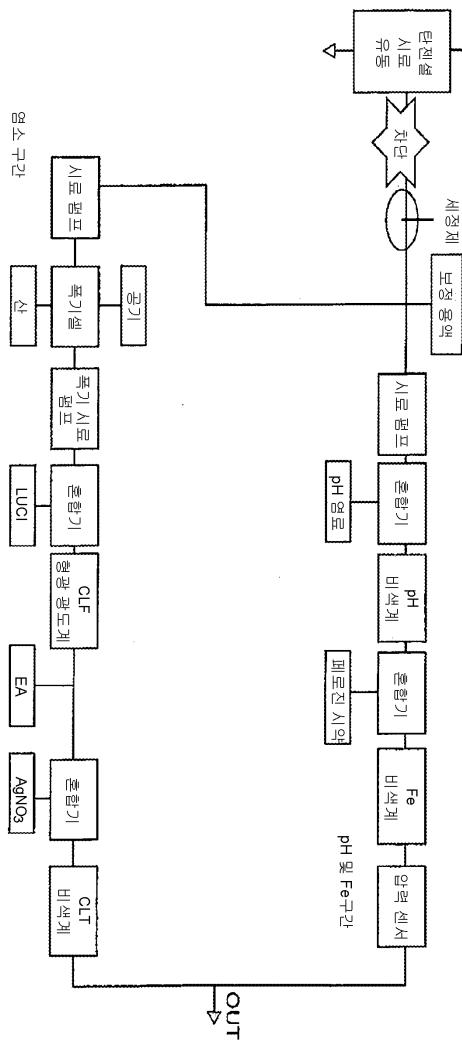
도면6



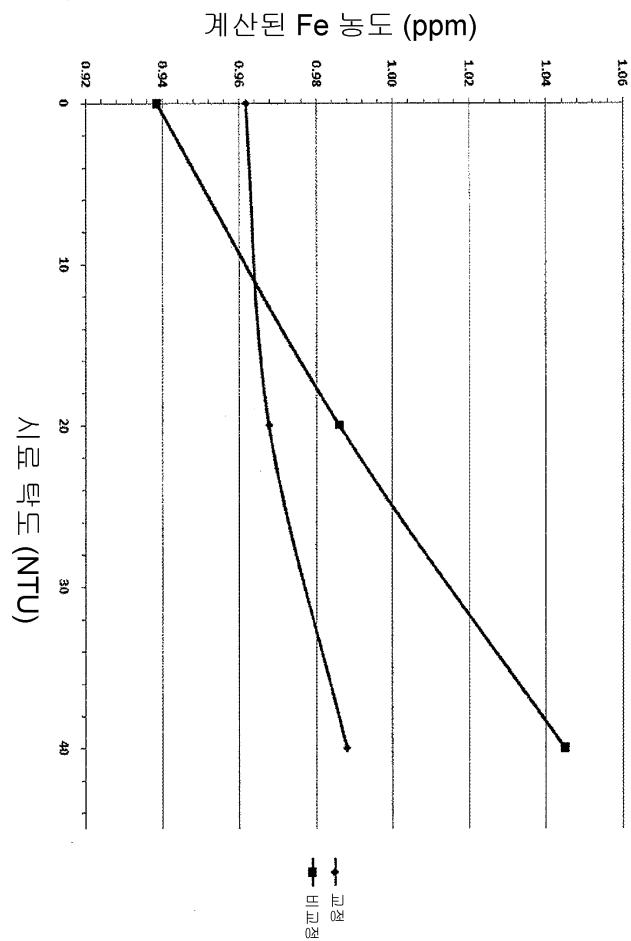
도면7



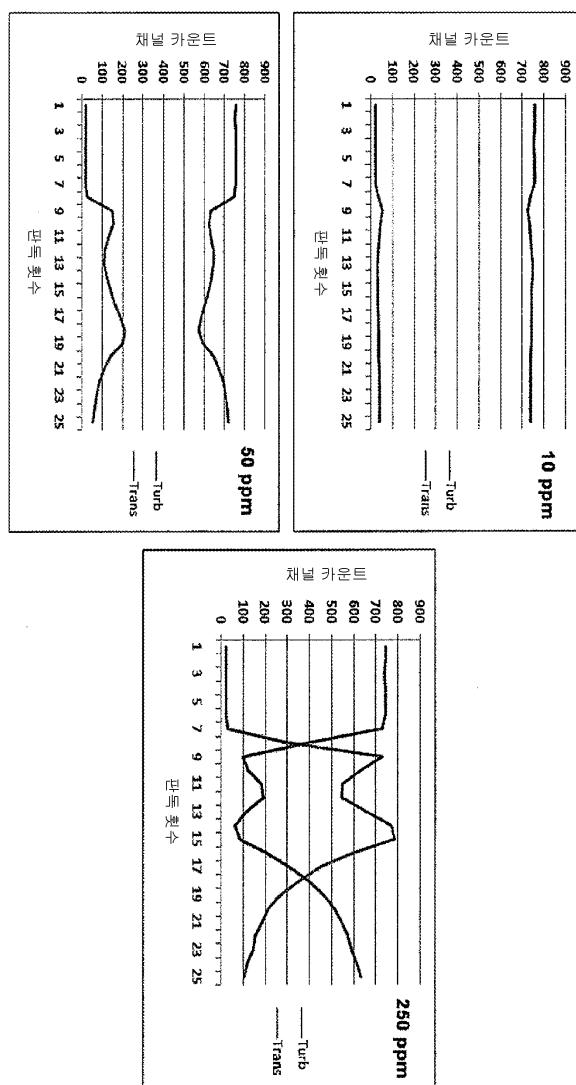
도면8



도면9



도면10



도면11

