



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103238060 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201180057974. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 11. 30

G01N 21/75(2006. 01)

## (30) 优先权数据

12/957, 854 2010. 12. 01 US

G01N 21/31(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 31

## (56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/062529 2011. 11. 30

CN 101384583 A, 2009. 03. 11,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/075076 EN 2012. 06. 07

CN 201015375 Y, 2008. 02. 06,

(73) 专利权人 纳尔科公司

CN 101490556 A, 2009. 07. 22,

地址 美国伊利诺斯州

US 2009177143 A1, 2009. 07. 09,

(72) 发明人 罗德尼 · H · 班克斯

US 5094958 A, 1992. 03. 10,

史蒂文 · R · 乔塔 沙夏 · 维尔兹

US 5462880 A, 1995. 10. 31,

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

US 2007178595 A1, 2007. 08. 02,

有限公司 11262

胡桂英.《石油中重烷基苯磺酸盐的紫外光谱定量分析》.《吉林大学硕士学位论文》.CNKI, 2009, 11-26 页.

代理人 杨洲 郑霞

审查员 孙勐

权利要求书2页 说明书12页 附图11页

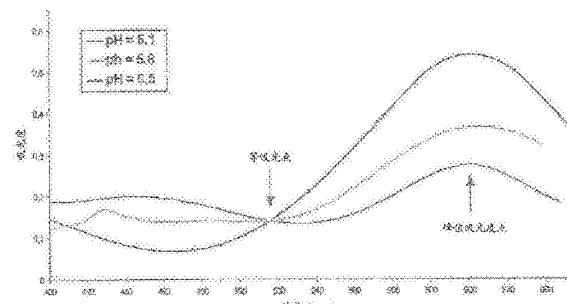
## (54) 发明名称

用于测定减轻原油蒸馏装置腐蚀的系统参数的方法和装置

## (57) 摘要

本发明提供了一种用于测定液体样品中的多种材料的量的方法和装置。由于装置是特别能复原的，因此其可以对诸如来自炼油厂的防护罩水的非常苛刻的液体样品反复使用。装置采用至少一种独立于体积和 / 或浓度的光学分析方法来测定下述中的至少一个：样品中的 pH、氯化物的量和 / 或铁的量。光学特性可以是比色、荧光或两者且源于添加的染料、络合剂、产生浊度的化合物以及光学上影响样品的其他试剂。由于测量是独立于浓度和体积的，所以可以连续、快速地进行测量且避免现有技术的测量方案中不方便的开始 - 停止程序。该方法还包括使用 BDD 电解槽来氧化否则将会干扰光学分析的材料（诸如硫酰氧化合物）和 / 或来用气体鼓泡样品。

CN 103238060 B



1. 一种用于测量主要是液体样品的至少一种特性的方法,所述方法包括下述步骤:

将所述样品设置在装置内,所述装置包括至少一个试剂源,所述试剂源被构建并被布置成将所述试剂供给入所述试剂在其中与所述样品混合的室内,且所述样品被移动通过测量光学特性的光学传感器,其中所述装置还包括 BDD 电解槽,在添加所述试剂前,所述样品穿过所述 BDD 电解槽,所述 BDD 电解槽被构建并被布置成氧化硫酰氧化合物;

向所述样品中添加至少一种化学试剂,所述化学试剂能够在添加到所述样品中时引起与待检测的特性直接相关的可测量的光学效果,

测量所述光学效果,和

通过将所测得的光学效果和与待测定的所述特性相关的预定值进行比较来推出所述特性的值,

其中所测得的光学效果和待测定的所述特性之间的关系独立于所述液体样品的体积且独立于添加到所述样品中的所述试剂的体积。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所测得的特性选自由下述组成的列表中的一项:pH、铁浓度、氯化物浓度及其任意组合。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所测得的光学效果是比色效果、浊度效果或荧光效果。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述光学效果通过以下来测量:测定特定波长下的吸光度水平,该测量被认为是所有特性的值的等吸光点;检测另一个波长下的至少另一个吸光度水平;将这两个吸光度水平与预定的数据比较以及使所述两个吸光度水平与所述特性的特定值的已知吸光度水平相关。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述光学效果通过是至少两种荧光染料的试剂来测量,其中一种所述染料在第一波长下的荧光受到所述特性的值的影响而另一种染料在第二波长下的荧光未受到所述特性的值的影响,所述方法还包括下述步骤:测量样品中的所述第一波长和第二波长下的荧光强度的比,将该比与具有该特性的已知值的对照在所述第一波长和第二波长下的荧光的比进行比较,以及使两个比的按比例变化与所述特性的值相关。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述光学效果通过将荧光与吸光度的比和具有所述特性的已知值的对照进行比较以及使两个比的按比例变化与所述特性相关,而由所述试剂的吸光度和荧光来测量,其中所述吸光度未受到所述特性的值的影响而所述荧光受到所述特性的值的影响。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述试剂与引起所述特性的化合物形成络合物,所述络合物在预定波长下的吸光度与存在的化合物的量直接相关,而不与所添加的试剂的量直接相关,并且通过在其中所述络合物不吸收的波长下的读数来校正所述样品的颜色和浊度。

8. 如权利要求 1 所述的方法,还包括光源,所述光源被设置成与所述光学传感器成直线或垂直于所述光学传感器。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中进行温度测量以校正温度效果。

10. 如权利要求 1 所述的方法,还包括所述传感器下游的管,所述管的至少一部分高于所述传感器且成水平的角度,所述管被构建并被布置成有利于气泡迁移离开所述传感器,

其中所述管呈选自由下述组成列表中的一种形状：倒 U 形的、弯曲的、曲线形的以及成角度的。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述试剂选自由下述组成的列表：溴甲酚紫、荧光素、PTSA、TPPTS、钙黄绿素蓝、Ferrozine、硝酸银、硫基乙醇酸、氨、pH 缓冲液、亚铁还原剂、荧光染料、光泽精及其任意组合。

12. 如权利要求 1 所述的方法，还包括下述步骤：向用于测量所述样品的特性的至少一个元件中添加污垢去除清洁剂，所述清洁剂是选自由下述组成的列表中的一项：乙醇胺、甲氧基丙基胺、氢氧化铵、次氯酸盐、过氧化氢、硝酸及其任意组合。

## 用于测定减轻原油蒸馏装置腐蚀的系统参数的方法和装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 不适用。

[0003] 有关联邦政府资助的研究或开发的声明

[0004] 不适用。

[0005] 发明背景

[0006] 本发明大体涉及一种减轻原油蒸馏装置的腐蚀的方法。更具体地说，本发明涉及一种使原油蒸馏装置的工艺物料流中的系统参数最佳以减轻原油蒸馏装置腐蚀的方法。与本发明特别相关的是对露点水 (dew point water) 和储液器防护罩水 (accumulator boot water) 取样以测量系统参数并响应于这样的测量来减轻原油蒸馏装置的腐蚀和 / 或腐蚀副产物的沉积。

[0007] 在原油精炼厂中，通常将油从储油罐泵送至原油蒸馏装置以进行处理。原油蒸馏装置通过在脱盐设备中水洗涤来清洁油，然后在常压蒸馏塔中将油分成多种馏分。这些馏分被泵送至原油蒸馏装置下游的不同处理单元（如焦化装置、催化裂化器、加氢器等）。尽管在原油蒸馏装置的许多区域内发生腐蚀和腐蚀副产物沉积（后者在本文中有时称为结垢），但最严重的腐蚀和结垢通常发生在常压蒸馏塔系统的顶部冷凝系统内。

[0008] 近年来，炼油厂的原油蒸馏装置处理变得越来越困难且基于若干原因其被预测将变得甚至更有挑战性和复杂性。例如，原油价格的显著升高已经造成炼油厂积极追逐以打折价格可获得的“机会”或“挑战性的”原油。较低的价格与诸如高的酸含量或高的固体含量的原油特性相关，这使得其不如轻质无硫的标准原油令人期望。

[0009] 炼油厂比过去更频繁地改变原油清单 (crude slate)，原因是现有原油库存最少以及增加的原油种类。原油清单改变通常扰乱原油蒸馏装置的稳态条件长达好几个小时。通常，在这些改变或破坏期间发生了 80% 的腐蚀和结垢，这通常持续约 20% 的时间。如果结垢和腐蚀问题足够严重的话，那么炼油厂将会停止加工产生问题的原油或原油共混物。然而，炼油厂可以折扣价获得这些挑战性的原油，因而使得它们更有利可图。因此，停止这样有问题的原油并不是非常受欢迎的选择。

[0010] 在努力减轻腐蚀的过程中，原油蒸馏装置可以每周检修两到三次，或在一些情况下每天都检修。每天检修至多提供了动态原油蒸馏装置系统的快照查看。每周改变原油种类和 / 或原油储油罐好几次，有时候每天改变。每一个罐的内容物与另一个罐不同，因此每一次改变造成至原油蒸馏装置的进料品质发生变化，多次扰乱稳态状态并造成系统破坏。预热、脱盐以及蒸馏操作随着新的原油改变，输送不合格的产物和 / 或废水源。通常在数小时（在一些情况下数天）内出现多次调整以将原油蒸馏装置恢复至稳态操作。

[0011] 控制这样的破坏且优化原油蒸馏装置操作的目前最常用的行业惯例是提供足够的人力和工时。例如，每一台原油蒸馏装置可以根据装置尺寸和复杂性的不同而具有 3 到 10 人的操作小组。此小组可以将他们的时间花费在收集用于湿法化学实验室测试的样品以及测量温度和流量并对其做出调整以使单元在规范内运行。这样的惯例通常适合使装置相对于分馏品质分馏点和结束点 (end point) 合适地操作，且对专门的化学腐蚀控制计划的

关注最少。如果破坏严重,那么可以对工艺化学品做出改变,和 / 或可以围绕原油蒸馏装置建议水平、流量或温度的变化以使动态系统处于尽可能最佳的条件。

[0012] 弥补参与人手的定期匮乏或有时长期匮乏的尝试包括在常压蒸馏塔的顶部储液器水防护罩上安装在线 pH 计;然而,由于 pH 传感器高速地结垢,仅少量百分数的这些 pH 计准确地运行一定时间长度。诸如 pH 计的在线仪器需要日常维护和校准。而且,在线 pH 仅仅追踪 pH 并在 pH 处于控制限值外时向操作者发送警报。通常,校准差的和 / 或结垢的 pH 计产生频繁的警报。此频率往往使报警系统的功效最弱。由于在线 pH 计量和其他监测尝试在业内还未能成功实现,因此炼油厂并不追逐用于工艺化学计划的更奇特的且有效的在线仪器。因而,存在对用于监测参数并减轻原油蒸馏装置的腐蚀的更精密的且有效的在线 / 或自动化方法的持续需求。

[0013] 本部分描述的技术并不意图构成对本文提到的任何专利、公布或其他信息相对于本发明是“现有技术”的承认,除非明确这样表示。此外,本部分不应该被解释为意味着已经进行了检索或不存在如 37CFR § 1. 56(a) 中定义的其他相关信息。

#### [0014] 发明概述

[0015] 本发明的至少一个实施方案涉及一种测量主要是液体样品的至少一种特性的方法。该方法包括下述步骤:1) 向所述样品中添加至少一种化学试剂,所述化学试剂能够在添加到所述样品中时引起与待检测的特性直接相关的可测量的光学效果,2) 测量所述光学效果以及 3) 通过将所测得的光学效果和与待测定的所述特性相关的预定值进行比较来推出所述特性的值。所测得的光学效果和待测定的所述特性之间的关系独立于所述液体样品的体积且独立于添加到所述样品中的试剂的体积。

[0016] 所测得的特性可以是选自由下述组成的列表中的一项:pH、铁浓度、氯化物浓度及其任意组合。所测得的光学效果是比色效果、浊度效果或荧光效果。试剂可以与样品完全混合。所述光学效果通过以下来测量:测定特定波长下的吸光度水平,该测量被认为是所有特性的值的等吸光点;检测另一个波长下的至少另一个吸光度水平;将这两个吸光度水平与预定的数据比较以及使所述两个吸光度水平与所述特性的特定值的已知吸光度水平相关。试剂可以选自由下述组成的组的列表:溴甲酚紫、荧光素、PTSA、TPPTS、钙黄绿素蓝、Ferrozine、硝酸银、巯基乙醇酸、氨、pH 缓冲液、亚铁还原剂、荧光染料、光泽精及其任意组合。

[0017] 所述光学效果可以通过是至少两种荧光染料的试剂来测量,其中一种染料在第一波长下的荧光受到所述特性的值的影响而另一种染料在第二波长下的荧光未受到所述特性的值的影响。所述方法还包括下述步骤:测量样品中的所述第一波长和第二波长下的荧光强度的比,将该比与具有该特性的已知值的对照在所述第一波长和第二波长下的荧光的比进行比较,以及使两个比的按比例变化与所述特性的值相关。所述光学效果可以通过将荧光与吸光度的比和具有所述特性的已知值的对照进行比较以及使两个比的按比例变化与所述特性相关,而由所述试剂的吸光度和荧光来测量,其中所述吸光度未受到所述特性的值的影响而所述荧光受到所述特性的值的影响。所述试剂与引起所述特性的化合物形成络合物,所述络合物在预定波长下的吸光度与存在的化合物的量直接相关,而不与所添加的试剂的量直接相关。

[0018] 所述样品被设置在装置内。所述装置包括至少一个试剂源,所述试剂源被构建并

被布置成将所述试剂供给入所述试剂在其中与所述样品混合的室内，且所述样品被移动通过测量所述光学特性的光学传感器。所述装置还包括光源，所述光源可以被设置成与所述光学传感器成直线或垂直于所述光学传感器。所述光源还可以与 BDD 电解槽 (BDD cell) 成直线或垂直于 BDD 电解槽，在添加所述试剂前，所述样品穿过所述 BDD 电解槽。所述 BDD 电解槽可以被构建并被布置成氧化硫酰氧 (sulfoxy) 化合物。所述光源还可以与成竖直角度的传感器流路成直线或垂直于成竖直角度的传感器流路，所述样品流过所述传感器流路，由此通向所述光学传感器的所测量的光水平穿过所述样品。可以存在至少两个光学传感器且所述传感器沿着相对于竖直流路的水平面被布置。所述装置还可以包括所述传感器下游的管，所述管的至少一部分高于所述传感器且成水平的角度，所述管被构建并被布置成有利于气泡迁移离开所述传感器。所述管可以是倒 U 形的。装置还可以包括所述传感器上游的气体源，所述气体源被构建并被布置成使不期望的材料鼓泡远离所述样品。所述装置还可以与控制系统联系，所述控制系统管控化学工艺物料流的至少一些操作，所述样品从所述化学工艺物料流获取，所测得的数据导致所述控制系统执行响应于所述特性的对抗措施。

[0019] 附图简述

[0020] 下面具体参考附图描述了本发明的详细描述，附图中：

[0021] 图 1 是用于显示等吸光点如何能够用于测定液体样品的参数的图。

[0022] 图 2 包含了用于阐释不同 pH 下的等吸光点如何能够用于测定液体样品的参数的图。在这些图中，左侧的 Y 轴是等吸光点和 pH 通道的吸光度，右侧的 Y 轴是比 pH/ 等吸光 (pH/Isos)。

[0023] 图 3 是用于阐释本发明的测量结果的准确性的图。

[0024] 图 4 是用于阐释 TPPTSA 和光泽精如何能够采用荧光比值法 (fluorescence ratioing) 来测定氯化物浓度的图。Y 轴是荧光强度。

[0025] 图 5 是用于阐释光泽精荧光如何能够用于使用吸光度校正样品和试剂的体积来测量氯化物的图。在此图中，通道数 (Channel Count) 对于透射比曲线 (Trans curve) 是透射光强度。对于荧光曲线是荧光强度。光泽精染料的吸光度通过  $\log_{10}$  (参照 / 透射比 (ref/trans)) 来计算。

[0026] 图 6 是用于测量液体样品的参数的装置的侧视图。

[0027] 图 7 是用于测量液体样品的参数的装置的顶部视图。

[0028] 图 8 是阐释了装置内的用于测量液体样品的参数的不同部件的流程图。

[0029] 图 9 是用于阐释 Fe 测量时的浊度校正的图。

[0030] 图 10 是阐释了通过使用吸光度测量的浊度产生的氯化物的响应曲线的图。在此图中，通道数对于透射比曲线是透射光强度。悬浮的 AgCl 的吸光度通过  $\log_{10}$  (参照 / 透射比) 来计算，其中未显示参照曲线。此吸光度在图 11 中以 X 轴给出。

[0031] 图 11 是阐释了根据样品与硝酸银反应产生的浊度的吸光度的氯化物的非线性校准曲线的图。

[0032] 发明详述

[0033] 基于本申请的目的，这些术语的定义如下所示：

[0034] “BDD 电极”意指至少部分被 p 型金刚石材料覆盖的电极，其中在碳原子将呈纯金

刚石材料的形式的一些共价键位点处,代替地存在共价键合的硼原子。BDD 电极被用在 BDD 电极是阳极的电化学电解槽内。

[0035] “空白样品”意指不含所述试剂的液体样品。

[0036] “防护罩水”意指从油的蒸馏馏分的水相获取的液体样品,其中馏分已经冷凝并分离成水相和有机相且通常由热交换器下游的储液器(但不一定)收集。

[0037] “比色计”意指一种设备,其测量穿过样品的特定波长下的透射光的强度。

[0038] “控制器”意指一种手动操作器或具有诸如处理器、存储设备、数字存储介质、阴极射线管、液晶显示器、触摸屏或其他监视器和 / 或其他部件的部件的电子设备,该手动操作器或电子设备可操作用于与一个或多个特定应用的集成电路、程序、计算机可执行的指令或算法、一个或多个硬连线设备、无线设备和 / 或一个或多个机械设备集成且可操作来集成反馈、前馈或预测回路,且其功能可以处于中心位置,诸如网络服务器,用于通过局域网络、广域网络、无线网络、互联网连接、微波连接、红外连接以及类似的进行通信,其他部件诸如信号调节器或系统监测器可以被包括在内以有利于信号传输和信号处理算法。

[0039] “露点水”意指在蒸汽初始冷凝成水的点时或在液体水相从水蒸气和液体烃中分离出并在蒸汽冷却时开始形成液体水的温度下获取的液体样品。此样品可以被形成在收集器内,包含冷却水的螺旋管冷却收集器,冷却水循环通过螺旋管。露点水相对于在更下游获取的水样品将包含最高量的 HCl 和 / 或其他酸。

[0040] “Ferrozine”意指 3-(2-吡啶基)-5,6-双(4-苯基磺酸)-1,2,4-三嗪单钠盐和巯基乙酸铵的混合物。

[0041] “荧光计”意指一种设备,其测量当样品发出具有与发射到样品中的光不同波长的荧光时,由样品产生的光的强度。可以以相对于发射到样品中的光成一角度(其可以是 90°)来测量荧光。

[0042] “界面”意指分析仪与至少一个其他项目之间的实体互联(solid interconnection)、电磁互联、光学互联、虚拟互联或其他互联,电、等离子体、光、辐射、流体、数据、信息、物质、试剂、废物、待取样的材料、能量、热、液体和 / 或气体在分析仪与所述项目之间穿过上述的互联。

[0043] “PTSA”意指茈四磺酸。

[0044] “鼓泡(sparging)”意指为了产生多个气泡的目的而将气体引入到液体中,气泡沿液体向上迁移并通过气泡与特定材料之间接触而从液体去除该特定材料。

[0045] “脱硫”意指去除存在于含水馏分中的特定的不期望的组合物或赋予其非反应性,包括但不限于硫化氢和其他基于硫的化合物。

[0046] “TPPTS”意指 5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩-四磺酸,四钠一水合物。

[0047] “浊度表”或“浊度计”意指一种设备,其测量液体内的因源光束与液体内的颗粒相互作用而从源光束散射的光的强度。所散射的光的波长与发射到样品中的相同。

[0048] 如果上述定义或在本申请其他任何地方所提及的描述与通常使用的含义、字典中的含义或通过引用并入到本申请中的资料所述的含义(明确的或暗含的)不一致,那么本申请且尤其是权利要求中的术语应被理解为根据本申请中的定义和描述来解释,而不是根据常用的定义、字典的定义或通过引用并入的定义来解释。鉴于上文,如果术语仅可以按照字典的解释被理解,如果术语由 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 5 版,

(2005), (由 Wiley, John&Sons, Inc. 出版) 来定义, 那么此定义将控制该术语在权利要求中如何被定义。

[0049] 本发明的实施方案包括一种分析水样品的特性和含量的方法和一种用于分析水样品的特性和含量的装置。水样品可以来自原油蒸馏装置的顶部冷凝器。分析可以用于控制化学腐蚀控制系统。

[0050] 本发明的至少一个实施方案涉及一种测量用于控制原油精炼厂的产品供应(productfeed) 的系统参数的方法。至少一个实施方案涉及一种通过利用所测得的参数来减轻原油精炼厂的腐蚀的方法。至少一个实施方案涉及与能够检测参数的至少一个传感器一起操作的热交换器。参数是选自由下述组成的列表的一项:金属浓度、氯化物浓度、pH 及其任意组合。由本发明设想的用于检测的金属包括但不限于:铁、铜、钼、镍以及锌。在至少一个实施方案中,一个或多个参数通过具有至少一个传感器的分析仪来测量。

[0051] 测量多种冷凝水馏分的特性和组成可能是复杂的。所分析的馏分通常是多种多样的(且至少部分是)且是可以与重质有机物、胺、氨、有机酸(诸如乙酸)以及二氧化硅附聚的包含水、轻质烃、硫化氢以及铁的硫化物和铁的氧化物的悬浮固体的含水组合物。馏分的 pH、氯化物浓度以及铁浓度通常变化且了解这些值对合适地操作设施是重要的。如果 pH 太低, 下游的设备可能会发生腐蚀。过多的氯化物是存在过多腐蚀性盐酸的指示。过多的铁表明钢腐蚀且与硫化物反应生成沉积在内部系统表面上的 FeS 颗粒。特别有用的是早期确定冷凝区域内的参数值以允许足够的时间来合适地制定腐蚀控制计划, 诸如有策略地注入中和胺(用于 pH 控制)、成膜抑制剂(用于铁控制)、苛性碱溶液(用于 HCl 控制)以及类似的。

[0052] 然而进行这些测量是相当有挑战性的, 因为馏分的组成对大多数传感器是有害的。在现有技术的传感器中, 小直径的塑料管件、蠕动泵、阀以及其他机械部件很快被结垢和/或堵塞。颗粒、油以及其他有机物造成光学部件的基线偏移和校准误差。比色计设备尤其可能由于背景颜色、浊度干扰以及光学表面结垢而变得不精确。电化学设备且尤其是铁选择性电极可以被通常以超过数百 ppm 的量存在的硫化物化合物干扰。

[0053] 理想地, 在馏分进入热交换器时或之前和/或在蒸汽露点时或之前, 测量参数。露点时采集的参数值将对最终发生的下游腐蚀的程度和形式提供了最精确的预测且允许准确地采用腐蚀控制计划并将使热交换器的使用寿命最长。

[0054] 遗憾的是, 实际上通常不能获得露点样品。因此, 一般惯例是代替地获得对其中馏分内的水已经完全冷凝的防护罩水的测量结果, 以及使用该测量结果来控制化学剂量和对腐蚀控制计划的需求。可以根据美国专利第 4,355,072 号和第 5,425,267 号以及美国专利申请第 12/263904 号的公开内容获得露点样品。

[0055] 现有技术的采用比色法测量诸如 pH、氯化物以及铁的参数的方法是基于试剂的。这些方法包括向设定体积的样品内添加已知量的试剂。这具有许多缺点。首先, 如果在添加正确量的试剂时存在误差, 那么读数将是不准确的, 因为所测得的吸光度取决于试剂的量。第二, 这样是麻烦的, 因为必须从动态体系中移除特定体积的样品。为了准确的结果, 通常采用开始-停止过程(start-stop process)。此过程由获取样品并将已知体积的样品计量入容器中组成。接着添加已知量的试剂并混合。好得多的系统将包括通过将小体积的试剂添加到流动的样品中来测量参数, 而无需控制试剂的量。在这样的系统中, 由于所添加的试

剂在流动的样品中分散,其浓度不断减小。因此,现有技术的方法将产生误差,原因是所测得的吸光度取决于样品中现在未知的试剂的量。这可以通过由与样品中的试剂体积或样品中的试剂浓度相关的值参照样品的量来得到克服。

[0056] 在至少一个实施方案中,通过向炼油厂工艺物料流的液体样品中添加一定量的试剂并直接测量与该量的试剂直接相关的光学特性来测量参数,其中所测得的参数并不取决于知道液体样品中试剂的浓度。在至少一个实施方案中,所测得的参数选自由下述组成的列表中的一项:pH、铁(或其他金属)浓度以及氯化物浓度。

[0057] 在至少一个实施方案中,通过使用比色染料的等吸光点来直接测量 pH。图 1 阐释了同样浓度的比色染料在具有不同 pH 值的样品中的吸光度对波长的图。虽然每一种不同 pH 的样品在 pH 波长下具有独特的吸光度,但是它们共享单一波长,等吸光点,比色染料在此单一波长下显示出恒定的吸光度水平,与 pH 无关。通过使 pH 波长下的吸光度与等吸光点时的吸光度相比,所获得的 pH 值独立于试剂或样品的相对量。在现有技术中,所使用的算法依赖于知道样品的体积和最大吸光度波长来确定 pH。

[0058] 然而在本发明中,不是简单地使用最大吸光度来确定 pH,代替地,通过使最大吸光度比等吸光点来确定 pH。所使用的特定比色染料的等吸光点是染料的仅仅取决于其浓度的预定特征。此外,对于该染料来说,还已知不同 pH 值下的最大吸光度。因此,一旦获取样品的比色读数,那么如果已知等吸光点的吸光度和最大吸光度,且读数证实了预定的等吸光点,那么读数可以被确认为对应于特定 pH 的图且可以已知该样品的 pH 而不需要已知试剂浓度。初始空白样品的测量允许获取准确的读数,即使对于用现有技术的方法更难以测量的样品,诸如干扰所测得的最大吸光度的高度浑浊的样品或带色的样品。类似地,空白样品测量校正了光学管的累积的结垢。使最大吸光度与等吸光的吸光度相比抵消了光源强度变化和检测器响应变化的影响。在至少一个实施方案中,通过减去空白值校正了诸如颜色、浊度以及管结垢的添加物的影响。在至少一个实施方案中,通过比值法校正了诸如光强度和检测器灵敏度的成比例的影响。

[0059] 在至少一个实施方案中,对多次测量的多次泵推动冲程(pump push stroke)进行光学读数,同时所反应的样品流过比色计。数据阵列填充有等吸光点和 pH 带的所有透射比数据。两个 LED 的参照光电二极管也读数且用于校正光源发射强度变化中的任何变化。图 2 描绘了校准标准的三次试验的代表性数据,其中左轴是两个通道的吸光度。等吸光曲线阐释了 pH 染料浓度如何增大至峰值,然后下降回到基线。由于试验的函数(function)是相同的,因而看到等吸光曲线是相同的,而 pH 曲线在较高的 pH 下增大。右轴是计算出的空白校正的 pH 吸光度与等吸光的吸光度的比。理想地,如果等吸光校正有效的话,该比值曲线(pH/等吸光)应该是扁平线。看出在峰区域周围,比值曲线是水平的。这些曲线清楚地表明我们的比值法的值和多么准确的值结果。在比值在期望的误差容限内是恒定的任何地方,而不是例如仅在峰值处,采集读数。相比之下,现有技术的采用同样读数范围的方法将产生显著的误差,原因是仅 pH 波长下的吸光度广泛变化。

[0060] 前四个基线点或空白样品点被算出平均值并存储。在试剂注入点与光学管之间的样品液体流过光学管时,这些存在。当样品液体继续流过光学管时,与试剂混合的样品流过光学管,在其上采集读数。在收集全部读数后,寻找等吸光响应中的峰值的阵列。也选用 pH 曲线上的相应峰。从峰值透射比和参照值以  $\log_{10}$ (峰值参照 / 峰值透射比)的形式并基于

管结垢和样品浊度通过减去空白吸光度进行校正而计算出吸光度。

[0061] 将校正的 pH 的吸光度与校正的等吸光的吸光度的比输入到校准方程中。

[0062] pH 校准方程是根据线性函数：

[0063]  $pH = pK + pHSlope \times \log(Abs / (Abs_{11} - Abs))$

[0064]  $Abs_{11}$  是 pH11 标准的比且在方程中是常数，表示 pH 波长下的最大吸光度。使用另两个 pH 标准比， $pK$  和  $pHSlope$  被计算为常数。当测量未知的样品时，样品的比  $Abs$  被输入到方程中且获得 pH。图 4 显示了计算 pH 时使用的典型的校准线和方程。由于染料在高于 pH7.5 时变得不那么灵敏了，因而在此区域内存在一定的不准确性。在至少一个实施方案中，校正因子用于校正高于 pH7.5 时的不准确性。

[0065] 在至少一个实施方案中，所使用的比色染料是溴甲酚紫。由于 pH，溴甲酚紫在 488nm 具有等吸光点且在 590nm 具有最大吸光度。因此，如果经常从炼油厂工艺物料流中获取样品，并向样品中添加溴甲酚紫，那么可以通过使 590nm 的吸光度与 488nm 的吸光度相比来准确地确定 pH，而不考虑样品体积或试剂浓度是否是已知的。因此，可以用于获得准确的测量，而无需先测定或甚至知道试剂的体积或必须将试剂的体积与对照值进行比较。这允许分析仪是真正的在线应用，其中流动的样品中的试剂分散总是产生准确的结果。这是对于仅当已知试剂 / 样品体积比时才得到准确值的现有技术的明显改进之处，在流动的样品流中无法获知试剂 / 样品体积比。因而，本发明允许避免现有技术中使用的低效的开始 - 停止方法。

[0066] 在至少一个实施方案中，使用两种荧光染料的荧光的比直接测量参数。在现有技术中，荧光染料已被用于通过测量染料和样品的量均已知的样品中的染料的荧光来测量样品的氯化物含量和 pH。在至少一个实施方案中，向样品中添加两种或更多种染料，每一种在某一波长下显示出清楚的荧光。一种染料在特定波长下的荧光强度直接取决于期望的参数，而另一种染料的荧光强度完全独立于期望的参数。第二染料的荧光强度仅取决于其在样品混合物中的浓度。通过比较在其中参数是已知的对照样品中的两种染料在两个波长下的荧光比与未知样品的荧光比，可以确定未知样品的参数。

[0067] 在至少一个实施方案中，所使用的染料是光泽精 (9,9'-双-N-甲基硝酸吖啶鎓) 和 PTSA 以通过荧光猝灭来确定氯化物浓度。在 510nm 下，光泽精的荧光依赖于氯化物浓度，而 PTSA 在此处不产生荧光。在 405nm 下，PTSA 的荧光独立于氯化物浓度，而光泽精在此处并不发出荧光。通过比较对照与所测量的样品中在 510nm 和 405nm 下的荧光比，可以确定所测量的样品的参数。

[0068] 另一种合适的参照染料是 TPPTS，其在 670nm 下发出荧光且其荧光独立于氯化物浓度。通过使光泽精在 510nm 下的荧光与 TPPTS 在 670nm 下的荧光相比，校正了染料浓度和样品体积的变化。图 4 阐释了含有和不含氯化物的 TPPTS 和光泽精的各自的光谱。

[0069] 在至少一个实施方案中，期望的参数含量通过仅使用一种染料测量荧光猝灭来直接确定。在至少一个实施方案中，单荧光染料是其荧光在特定的波长下因稀释而被削弱且其荧光因为存在特定的组合物而被削弱的染料，特定的组合物如含有氯离子的组合物。如图 5 所示，在至少一个实施方案中，此单染料是光泽精，其在 433nm 下的吸光度仅依赖于其浓度，而在 510nm 下其荧光依赖于存在的氯离子和其浓度。通过使其荧光与其吸光度相比，消除了染料的稀释或浓缩的效应。对照值与所测量的样品之间的比的变化可以用于确定样

品中的氯化物的量。

[0070] 在至少一个实施方案中,采集参数和所添加的试剂之间形成的络合物的比色吸光度读数。所添加的试剂在给定的波长下本身并不显示比色结果,但如果其在参数的存在下形成带特定颜色的络合物,那么该络合物的存在将产生明显的吸光度读数。在至少一个实施方案中,向样品中添加 Ferrozine。在 560nm 下,Ferrozine 本身并不显著显示出吸光度。然而,如果存在铁,那么 Ferrozine 与铁络合且在 560nm 下显示出吸光度,这可以用于确定存在的铁的确切的量。如果读取存在过量的 Ferrozine 时的吸光度,那么铁的值是准确的,而无需准确地知道存在多少量的 Ferrozine 或样品。在至少一个实施方案中,Ferrozine 试剂缓冲液改变了传感器的背景读数并给出 560nm 下的错误读数,因此采集在 Fe-Ferrozine 络合物并不吸收的 690nm 下的第二读数,且从 560nm 下的读数减去此波长下的背景读数。从读数去除因浊度或颜色产生的背景水平。

[0071] 在至少一个实施方案中,向样品中添加硝酸银。硝酸银在 680nm 下并不明显吸收,但硝酸银与氯化物反应生成氯化银。悬浮的氯化银可以通过从穿过样品的光束的路径测量在 680nm 下的吸光度而被检测。还可以通过测量 680nm 下的浊度计中的浊度来检测。于是测量并不取决于硝酸银的浓度水平。

[0072] 现在参考图 6,显示了用于使用比色、浊度或荧光读数测定参数的装置 (100)。装置包括歧管 (101),来自源的液体样品被引入歧管 (101) 中。随后液体通向室 (103) 内,一种或多种试剂源 (104) 被注入室 (103) 内。所述室包括混合设备 (105),其可以是机械的、基于流动的 (flux based)、超声的或基于现有技术中任何其他已知的混合技术。在一个实施方案中,试剂泵被通过毛细管连接至室 (103) 以使可能出现样品和试剂扩散的死体积最小。这避免了因试剂注入造成的不准确性,试剂注入主要包括已经反向扩散入试剂泵中的样品。在其他实施方案中,装置被构建并布置成用弹性鸭嘴装载机 (elastomeric duck-bill) 或本领域已知的其他回流防止设备避免此问题。

[0073] 在添加试剂后,液体样品穿过传感器管路径 (110),沿着该管路径 (110) 有至少一个比色计、浊度计或荧光传感器 (106)。比色计 (106) 包括至少一个光学传感器 (107) 且还可以包括至少一个光源 (108)。传感器 (107) 可以成一直线和 / 或成超过 0 度且小于 180 度的角度。在至少一个实施方案中,传感器 (107) 以相对于光源 (108) 成 90 度的角度设置。任选地,可以存在一个直接位于光源上的光学传感器 (107),其目的是仅读取光源到参照比色计和荧光剂读数的光输出。因老化或温度变化产生的任何变化可以通过相比于传感器 (107) 的读数而得到校正。

[0074] 在至少一个实施方案中,光源发射且穿过电解槽的检测器 (through-cell detector) 查看样品在同一平面内。在至少一个实施方案中,此平面垂直于样品正在穿过的传感器管路径。在至少一个实施方案中,所有传感器都垂直于管且被设置在沿着管的相同位移处,使得确切的同一样品的体积被所有检测器同时测量,因而它们取得流过传感器管的样品的相同的“画面”。

[0075] 在传感器 (107) 下游和之上是成角度的管 (angled tube) (109)。成角度的管 (109) 包括一部分这样的管长度,该部分沿着以比更竖直角度的传感器管路径 (110) 更水平的角度延伸的路径延伸。传感器管路径 (110) 和成角度的管路径 (109) 的定位和形状有利于气泡向上迁移远离比色计或荧光计传感器 (106)。在至少一个实施方案中,传感器管路

径 (110) 是大体竖直的。在至少一个实施方案中,至少一部分成角度的管 (109) 是大体水平的。在至少一个实施方案中,如图 6 所示,至少一部分成角度的管 (109) 是倒 U 形的。在至少一个实施方案中,采集传感器读数与样品泵同步,使得在泵处于样品流暂时终止的其进给冲程时采集读数。这允许任何气泡浮动离开光学路径,因而将获得真实的光学吸光度或荧光读数。

[0076] 如图 7 所示,在至少一个实施方案中,装置 (100) 包括超过一个传感器 (106a、106b)。在至少一个实施方案中,超过一个传感器相对于传感器管路径 (110) 是平面的。平面传感器允许同时测量超过一个参数。在至少一个实施方案中,装置 (100) 可以包括温度传感器,诸如电热调节器、RTD、热电偶以及类似的,因此可以进行吸光度或荧光读数的温度补偿。

[0077] 在至少一个实施方案中,在穿过成角度的管 (109) 后,样品被处置或返回到其所来自的工业流体流中。由于多个传感器进行独立于样品体积的参数测量,因而装置可以被构建并布置成连续接纳液体样品且其可以提供连续的测量而不会为了控制样品体积而经常停止液体输入。

[0078] 在至少一个实施方案中,装置包括在通过传感器分析样品之前向样品鼓泡的机械装置。鼓泡有利于从样品中除去否则会损害、妨碍传感器分析或以其他方式使传感器分析变得复杂的材料。在至少一个实施方案中,鼓泡通过用空气、氮气或任何其他气体通气来实现以除去挥发性的材料或使材料与气体反应用于消除它们的不利影响的目的。

[0079] 在至少一个实施方案中,在鼓泡之前或鼓泡过程中,向样品中添加诸如硝酸的酸或与诸如过氧化氢的氧化剂结合的酸,以便加快不期望的挥发性材料的除去速率或与不期望的材料反应。

[0080] 在至少一个实施方案中,在分析样品之前,使样品穿过过滤器以除去粗颗粒。过滤器可以具有 10–200 微米之间的孔径。流量传感器或压力传感器也可以追踪样品通过分析仪的进程。在至少一个实施方案中,样品通过冷却器或加热器以使其与分析仪和试剂化学性质相容。在至少一个实施方案中,分析仪包含清洁剂试剂以除去分析仪内的结垢。清洁剂可以是一种或多种有机胺诸如乙醇胺或甲氧基丙基胺,或氧化剂诸如次氯酸盐或过氧化氢。清洁剂可以通过 3 通阀、泵或任何其他合适的机械装置被引入到分析仪中。

[0081] 在至少一个实施方案中,至少一个参数根据美国专利第 5,326,482 号、第 5,324,665 号以及第 5,302,253 号中公开的方法和装置来测量。在至少一个实施方案中,分析仪包括选自由下述组成的列表中的一项:陶瓷活塞体、螺线管泵(在蠕动泵的位置)、非移动的部件湍流混合器(在螺旋管或静态混合器的位置)。在至少一个实施方案中,存在渗透检测器。渗透检测器可以是在歧管(或装置的其他部分)中的压力传感器或位于歧管下的电导传感器。

[0082] 在至少一个实施方案中,装置包括至少一个监测传感器,如美国专利第 5,734,098 号中公开的。在至少一个实施方案中,装置还包括测量温度、压力、流量以及样品重量的仪器。在至少一个实施方案中,传感器管路径 (110) 的宽度是对于维持试剂与样品的混合最佳的。在至少一个实施方案中,混合装置被构建并布置成在将采集传感器读数的同一位置使试剂与样品混合。

[0083] 装置可以依尺寸被设计且其各部件被设置并构建成使得其可以是整个流体工艺

系统的模块化部件。这允许改变（诸如安装、拆除、维护和 / 或升级）工艺系统的仅一个元件而无需改动整个系统的其他部分或整个系统。在至少一个实施方案中，至少有些界面包括弹性密封。在至少一个实施方案中，装置被接合到固体板，固体板依尺寸设计以匹配墙壁或底座上预先确定的尺寸。在至少一个实施方案中，分析仪歧管和 / 或包含分析仪的罩本身是这样依尺寸设计的。这允许分析仪被用作“一站式 (turnkey)”或“插钉板式 (peg-board)”设备，正如本领域理解的术语。在至少一个实施方案中，歧管根据美国国家标准 ANSI/ISA-76.00.02-2002, ISA(2002) 中描述的标准，根据表面安装流体分布部件的标准来构建。在至少一个实施方案中，装置的一个或多个部件（或装置整体）由一个或多个模块化部件连接器基材组件系统构建并布置，正如美国专利第 7,178,556 号中描述的。

[0084] 在至少一个实施方案中，在通过传感器分析样品之前，使样品的一种或多种成分脱硫。不同的硫基化合物干扰多种分析（且尤其是比色分析）。在至少一个实施方案中，气体被鼓泡以从样品中除去 H<sub>2</sub>S。在至少一个实施方案中，鼓泡的气体是选自由下述组成的列表中的一种：空气、氢气、氮气、氦气及其任意组合。

[0085] 在至少一个实施方案中，在氯化物分析之前，预先处理样品以使样品中的含硫材料脱硫。硫通常以硫化物和硫代硫酸盐的形式存在于馏分中。虽然现有技术的方法教导了通过使硫的氧化物与氢离子反应生成亚硫酸氢盐或硫酸氢盐而使硫的氧化物脱硫，但它们的有关使硫代硫酸盐脱硫的教导需要与过氧化氢反应并沸腾，而这样的沸腾反应在线分析仪的背景下是不实际的。硫且尤其是硫代硫酸盐是特别有害的，因为它们毒化氯化物检测中使用的银并破坏离子选择性电极。此外，硫化银是不溶性的且能够堵塞或阻塞各种部件。而且一些硫化物是非挥发性的，因而仅仅鼓泡并不能除去它们。BDD 电解槽被用来除去非挥发性物质。

[0086] 在至少一个实施方案中，装置可以进行实时馏分分析。在工业工艺物料流中，流的组成因系统内发生各种变化而随时间变化，这是非常普遍的。这意指在不同的时间穿过不同位置的液体样品将具有不同的特性。由于装置可以进行连续分析，因而可以连续确定每一种馏分形成时的特性。

[0087] 现在参考图 8，显示了存在于至少一个本发明的实施方案中的一些部件的示意性表示。装置包括截流阀，样品穿过该截流阀。温度计测量温度而粗过滤器除去大的粒状物质。泄压阀和压力传感器在比色传感器的上游或下游。还用合适的设备测量流量和浊度。在比色分析之前，第二细过滤器进一步净化样品。至少一个传感器用于测量 pH、铁以及氯化物的每一个。每一个传感器对应于试剂源、试剂泵以及混合室。BDD 电解槽可以在比色传感器的上游、下游或上游和下游都有。设置口以注入校准溶液。在至少一个实施方案中，样品可以通过除了粗过滤器和细过滤器外的或代替粗过滤器和细过滤器的正切过滤器 (tangential filter) 被过滤。在至少一个实施方案中，装置被分成两条支路以分开两种主要的不同的化学（如，其中一条支路被鼓泡而另一个不被鼓泡）。

[0088] 在至少一个实施方案中，装置包括 BDD 电解槽。一些抵抗鼓泡和化学脱硫的样品成分可以代替地用 BDD 电解槽来解决。例如，硫酰氧化合物干扰比色分析且难以鼓泡或化学脱硫。然而，BDD 电解槽氧化硫酰氧化合物，如将硫代硫酸盐氧化成硫酸盐且由此抵消硫酰氧化合物否则将造成的问题。在至少一个实施方案中，BDD 还在样品内强加均匀的温度而不管样品从工业工艺物料流中除去时的温度。在至少一个实施方案中，样品的温度被维

持在对于将进行的一次或多次分析是最佳的温度下。

[0089] BDD 电极电解槽在本发明中特别有用,因为它们提供了大的电势范围而不会分解水,具有低的电容背景,对防护罩水样品的苛刻性质是高度抵抗的以及是化学惰性的且不会倾向于吸收样品成分。BDD 电极电解槽具有对于形成气体的高的过电势,这允许非常高的且非常有效的电压来氧化含硫材料并产生羟基。

[0090] 在至少一个实施方案中,BDD 电极电解槽是阳极且阴极是惰性导体。阴极可以是类似于和 / 或选自由下述组成的列表中的一项:碳、玻璃碳、铂、不锈钢、耐盐酸镍基合金及其任意组合。在至少一个实施方案中,BDD 电极电解槽在具有 5 到 100ml 的内体积的管腔内。在至少一个实施方案中,装置包括具有由阴极网围绕的 BDD 电极的模块。在至少一个实施方案中,向样品中添加硝酸以增大其电导率并增强氧化。在至少一个实施方案中,BDD 电极模块包括用于除去废物和通气的顶孔。

[0091] 在至少一个实施方案中,BDD 电极电解槽用于产生多种产物,包括:羟基、臭氧、二氧化碳以及次氯酸盐。在至少一个实施方案中,BDD 产物用于破坏装置的至少一部分内的生物污染物。

[0092] 在至少一个实施方案中,装置为诸如美国专利申请第 12/263904 号中描述的控制系统提供信息。在至少一个实施方案中,所确定的参数读数与控制系统联系且它们产生:更多地添加、更少地添加或完全停止添加:酸、碱、腐蚀抑制剂、中和剂、水及其任意组合。在至少一个实施方案中,样品来源于防护罩水。

[0093] 在至少一个实施方案中,装置用于测量不同于防护罩水样品且除了防护罩水样品之外的液体样品的特性。

[0094] 在至少一个实施方案中,如下测量样品中铁的水平:在读取吸光度之前,使试剂与液体样品反应一段时间,以便不溶性的铁被溶解和络合。在至少一个实施方案中,上述时间间隔是至少 2 分钟。正如通常的,前四个空白样品点被读取并存储为基线读数以基于管结垢而校正最终的吸光度。在注入试剂后,反应的样品被泵送一定的时间量,7 秒钟,以将样品的峰值置于比色计的光学路径内。2 分钟后,采集许多读数(诸如 20 个)并对结果求均值。

[0095] 对每一个波长来说,从 2 分钟后采集的那些读数减去纯样品空白读数。于是,从 560nm 下的读数减去 690nm 下所校正的吸光度。所得到的值被输入  $[Fe]=k \times Abs$  形式的简单校准方程中,其中 Abs 是最终校正的吸光度。图 9 显示了添加浊度后样品的结果,参考图 9 可以理解 690nm 空白步骤的优势。校正对于不校正是改进。另一个优势是对于因诸如悬浮材料的溶解而由缓冲液造成的吸光度的变化的校正。

[0096] 在至少一个实施方案中,氯化物如下测量:通过诸如 Cl<sup>-</sup> 和 HS<sup>-</sup> 的阴离子猝灭酸性溶液中的光泽精。对具有  $K_{sv}=390M^{-1}$  的氯化物来说,它是最灵敏的指示剂。用  $F^0/F-1$  获得对氯化物的线性响应,其中  $F^0$  是无氯化物的荧光强度且  $F$  是所测得的含氯化物的样品的荧光强度。在两点校准期间,确定响应的斜率。对于分析过程,酸化样品,然后鼓泡以除去 H<sub>2</sub>S。接着添加光泽精并使混合的样品流过荧光计。前四个空白样品点被读取为基线吸光度和荧光。当混合的样品流过荧光计时,收集所有通道的数据阵列。图 5 显示了 0ppm 和 150ppm 氯化物的响应的图。看到一条荧光曲线在 150ppm 图上以 2 倍 (by a factor of 2) 被猝灭。光泽精的透射比曲线显示出峰值,其是荧光曲线的峰值且这正是计算氯化物的点。

也可以使用其他点,原因是比对于试剂浓度进行校正。从峰值减去基线吸光度来计算校正的峰值吸光度。类似地,从峰值减去基线荧光得到了校正的荧光。将两个校正的值的比用在校准方程中以获得样品中的氯化物浓度。

[0097] 在至少一个实施方案中,氯化物如下测量:向样品中添加诸如硝酸银的试剂且获得基线吸光度值。当样品流动约 6-8 秒以便形成浊度时,读取样品。图 10 显示了样品流过设备时的浊度和透射比响应。看到非常不同的曲线,其依赖于氯化物浓度。在高于 10ppm 时出现双峰形成,峰的次数随浓度变化。此效果并不允许使用静态样品法,因为不知道峰洗脱的时间。(此处的一个实施方案是,在流动样品的峰值处而并不在规定的时间后测量浊度,因为峰值位置将随氯化物浓度变化。)当使用第二透射比峰时获得了最佳的结果。基线校正被应用于峰值吸光度,从该峰值吸光度推出氯化物浓度。如图 11 所看到的,响应是非线性的且 2 次多项式被拟合到数据。使用标准方程,在三点校准过程中计算  $Abs^2$  和  $Abs$  术语的系数。任选地,在低的氯化物浓度时,仅  $Abs$  术语可以被使用,因为响应是几乎线性的。

[0098] 虽然本发明可以体现为许多不同的形式,但是附图显示了且本文详细描述了本发明的具体的优选实施方案。本公开内容是本发明背景和原理的示例且不意图将本发明限于所阐释的特定实施方案。本文提到所有专利、专利申请、科学论文以及任何其他参考材料在此通过引用全文并入。此外,本发明包括本文描述的和本文并入的一些或所有的不同实施方案的任何可能的组合。

[0099] 上述公开内容意图是阐释性的且不是穷尽性的。本描述将使本领域技术人员想到许多的变化和可选方案。所有这些可选方案和变化意图被包括在权利要求的范围内,其中术语“包括”意指“包括,但不限于”。本领域技术人员可以认识到本文描述的具体实施方案的其他等同方案,这些等同方案也意图由权利要求所包括。

[0100] 本文公开的所有范围和参数应理解为包括其中所包含的任何和所有的子范围以及端点之间的每个数。例如,所陈述的范围“1 到 10”应被认为包括最小值 1 与最大值 10 之间(且包括 1 和 10)的任何和所有的子范围;即,该范围内所包含的以最小值 1 或更大开始的(如,1 到 6.1)且以最大值 10 或更小结束的(如 2.3 到 9.4、3 到 8、4 到 7)所有子范围,以及最后每一个数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 以及 10。

[0101] 这完成了本发明的优选的和可选择的实施方案的描述。本领域技术人员可以认识到本文描述的具体实施方案的其他等同方案,这些等同方案意图由所附于此的权利要求所包括。

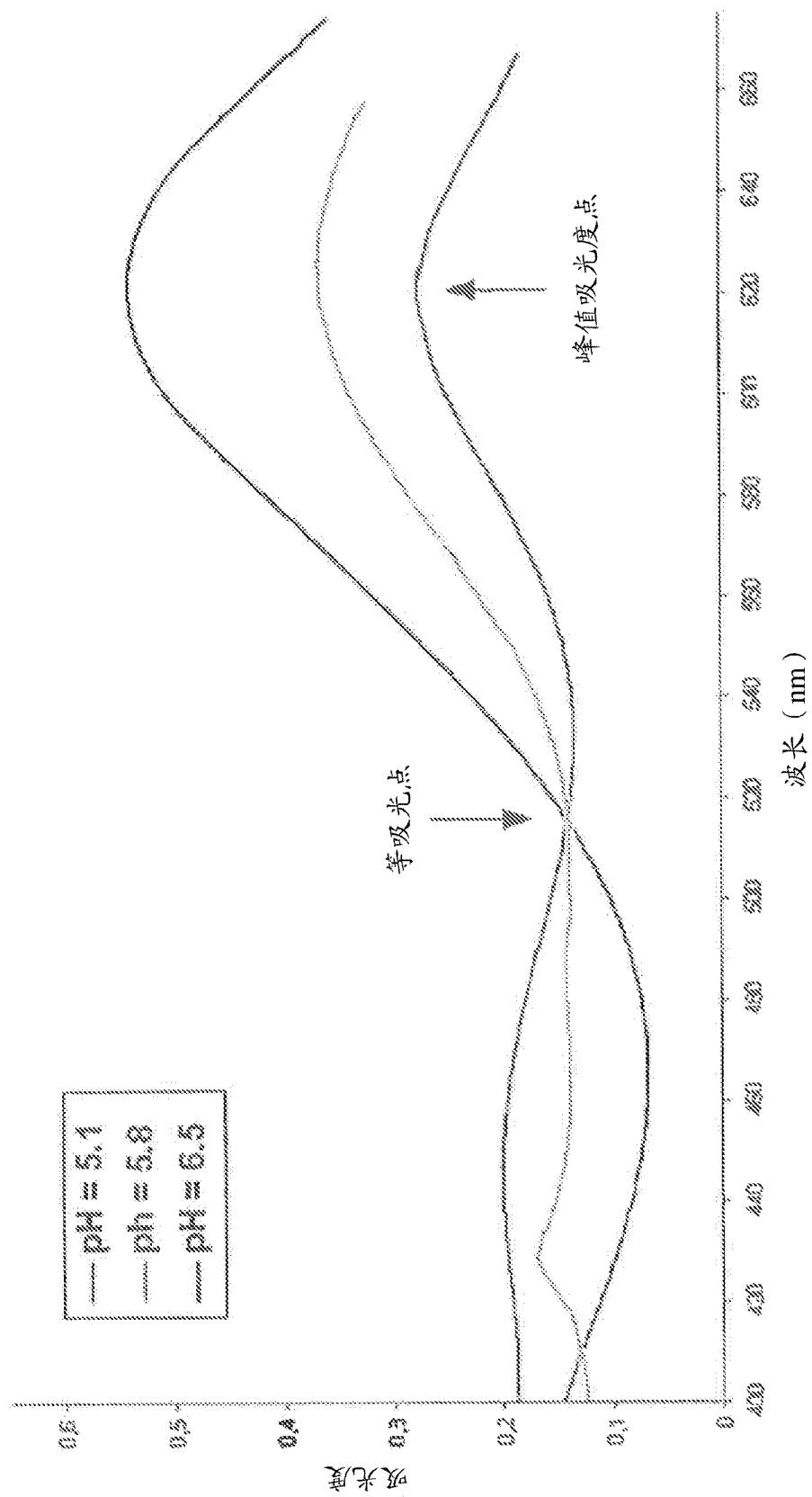


图 1

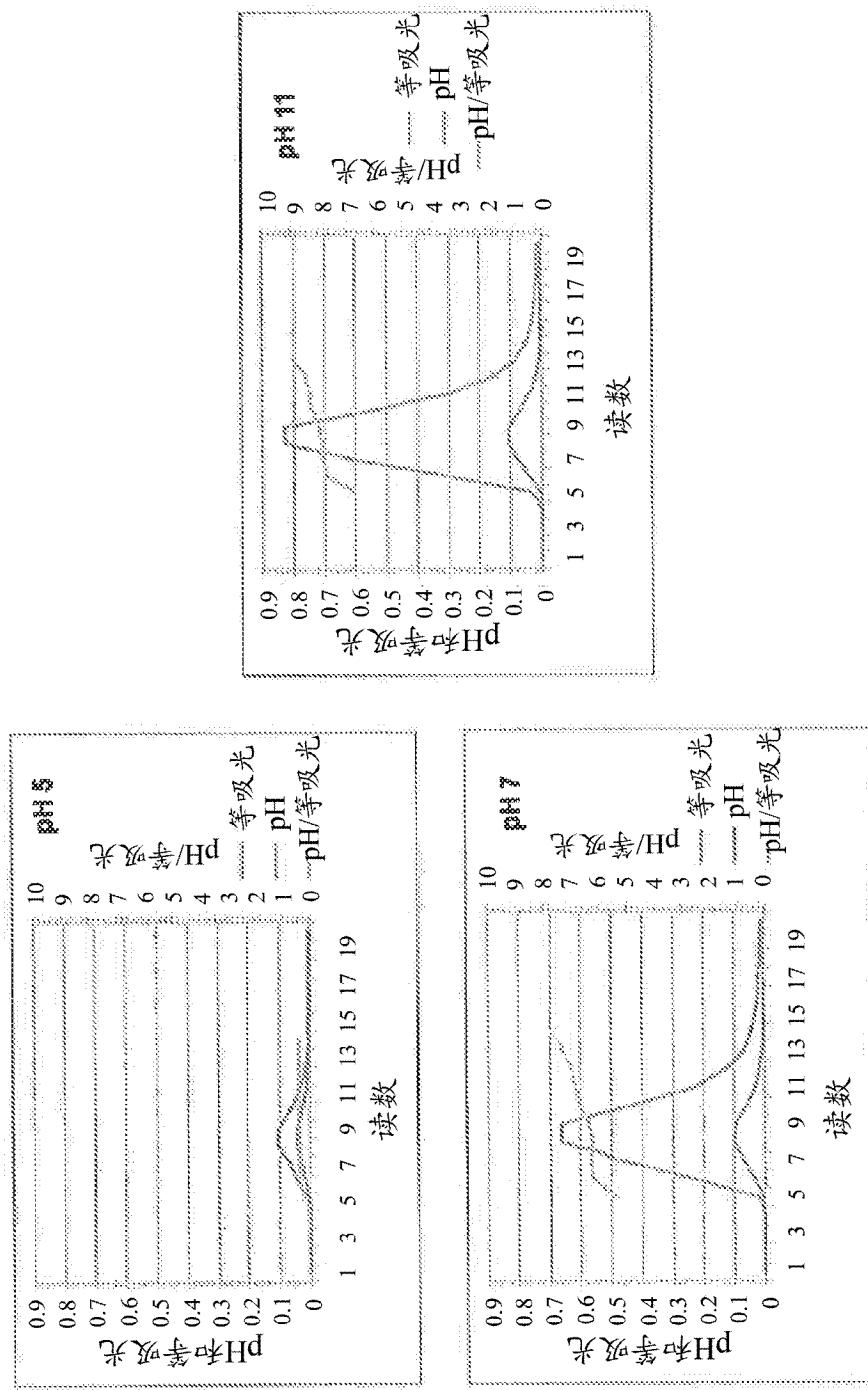


图 2

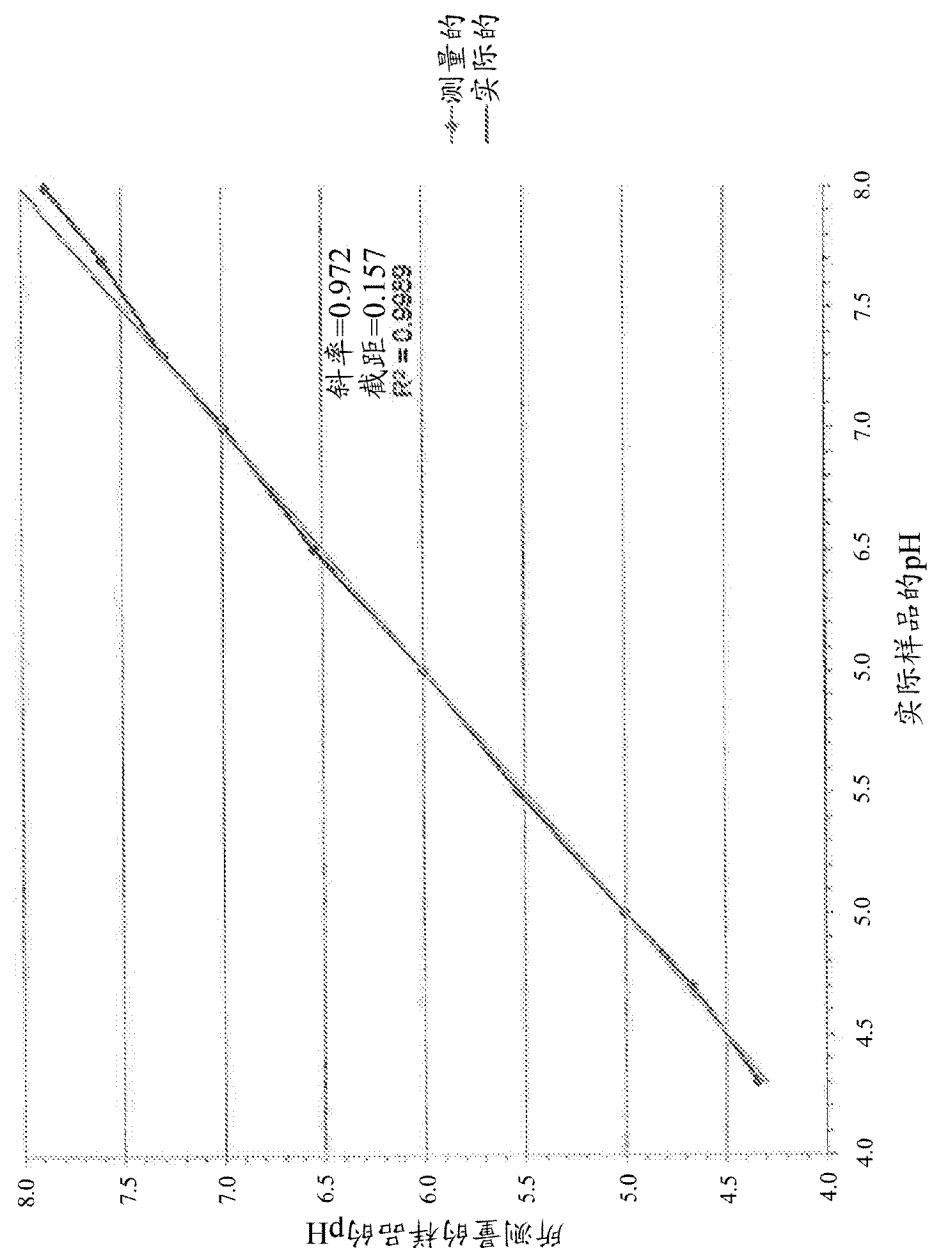


图 3

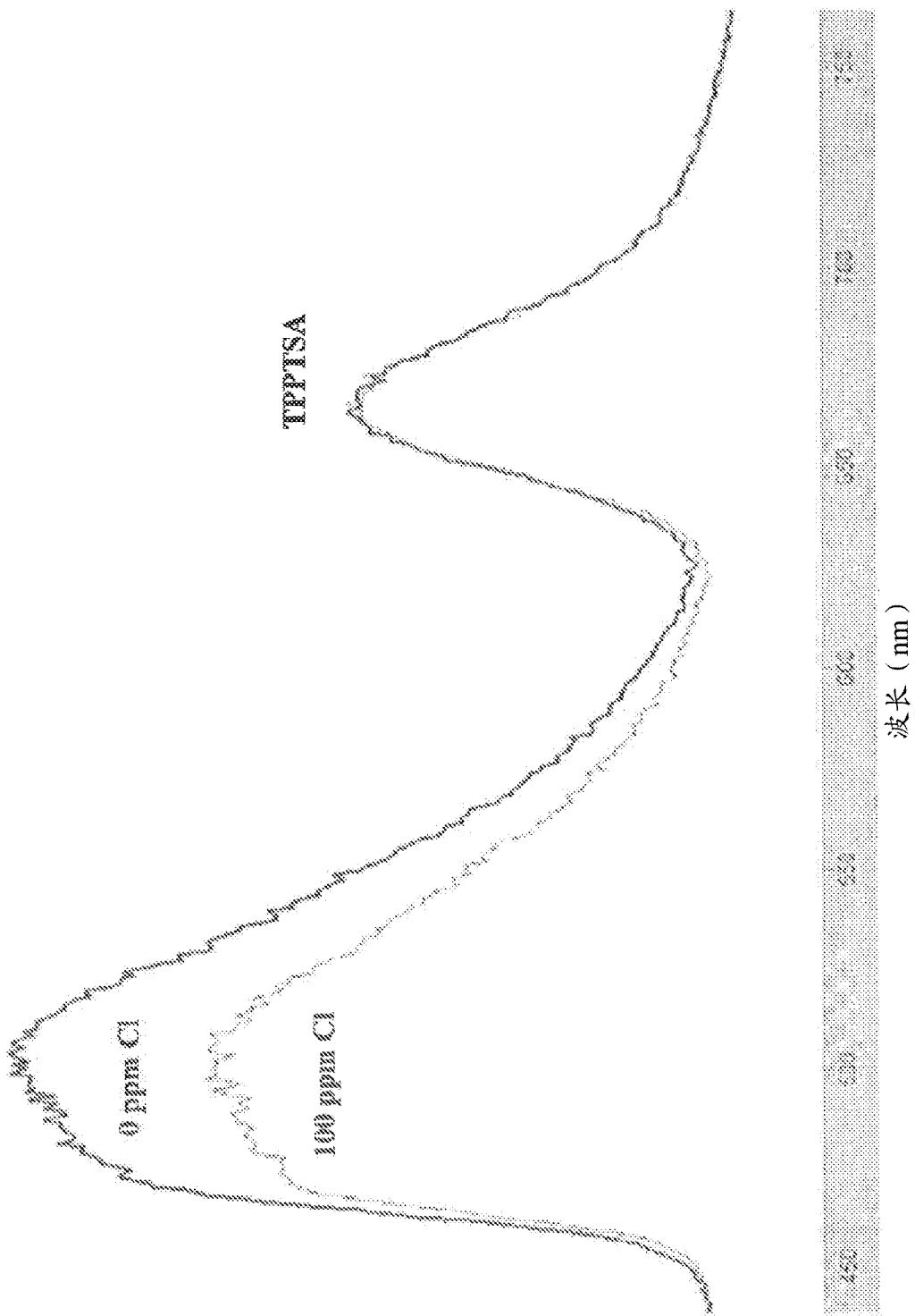


图 4

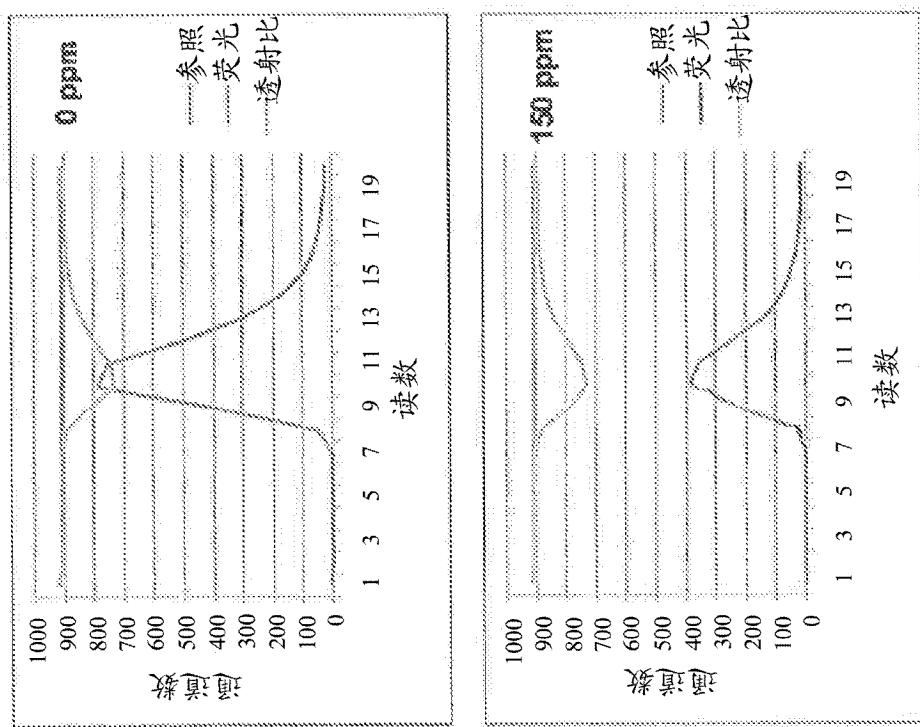


图 5

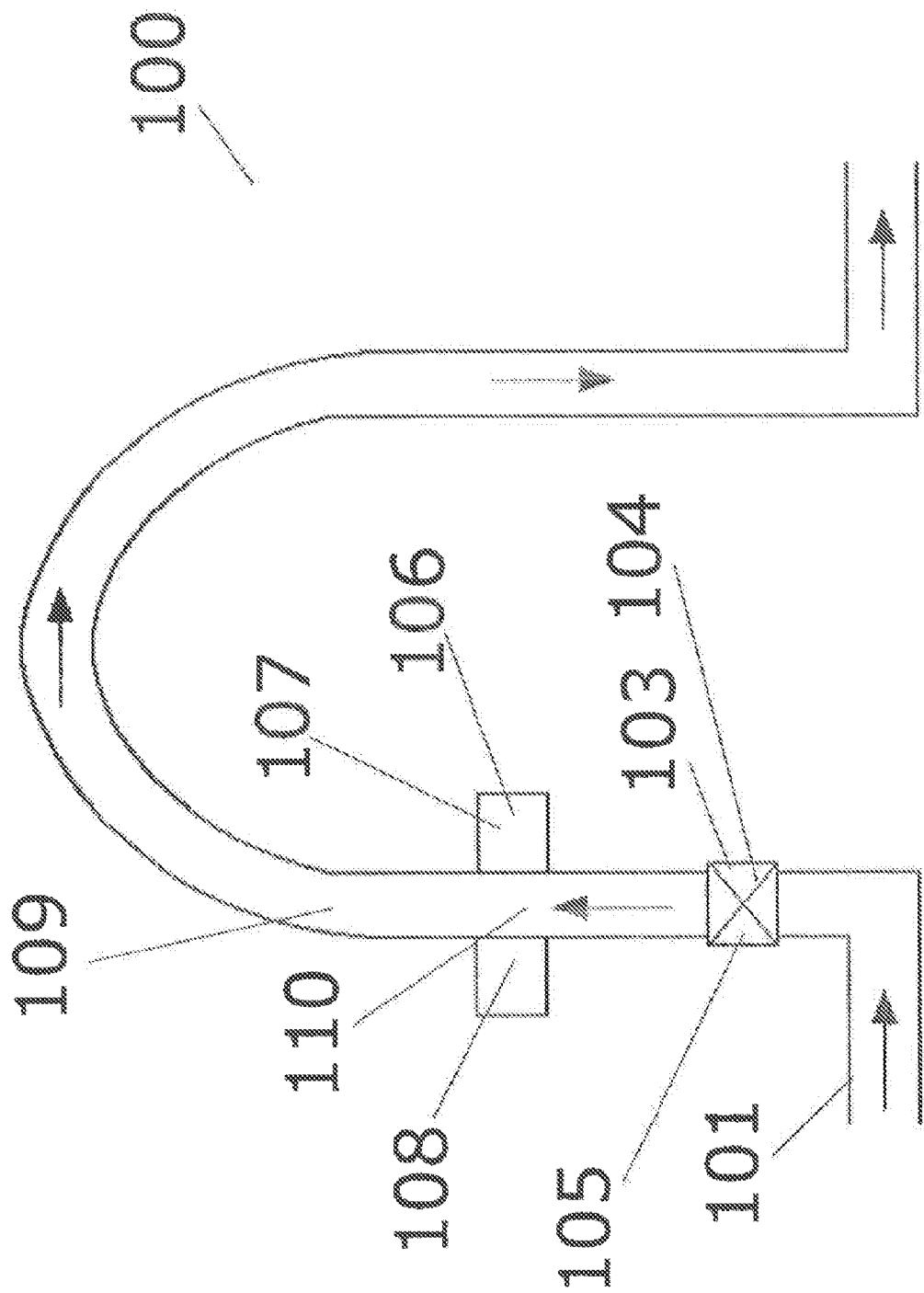


图 6

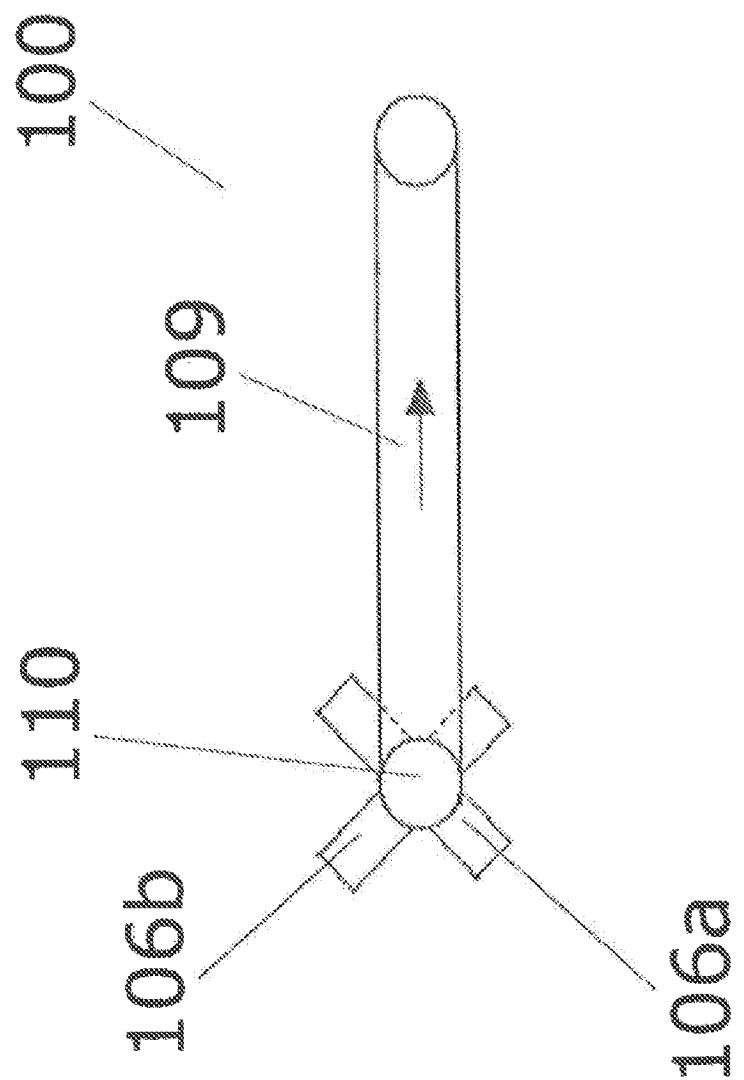


图 7

申请: 12/957,854  
 代理人案号: 8300  
 申请日: 12/01/2010  
 替换附图  
 页 1/1

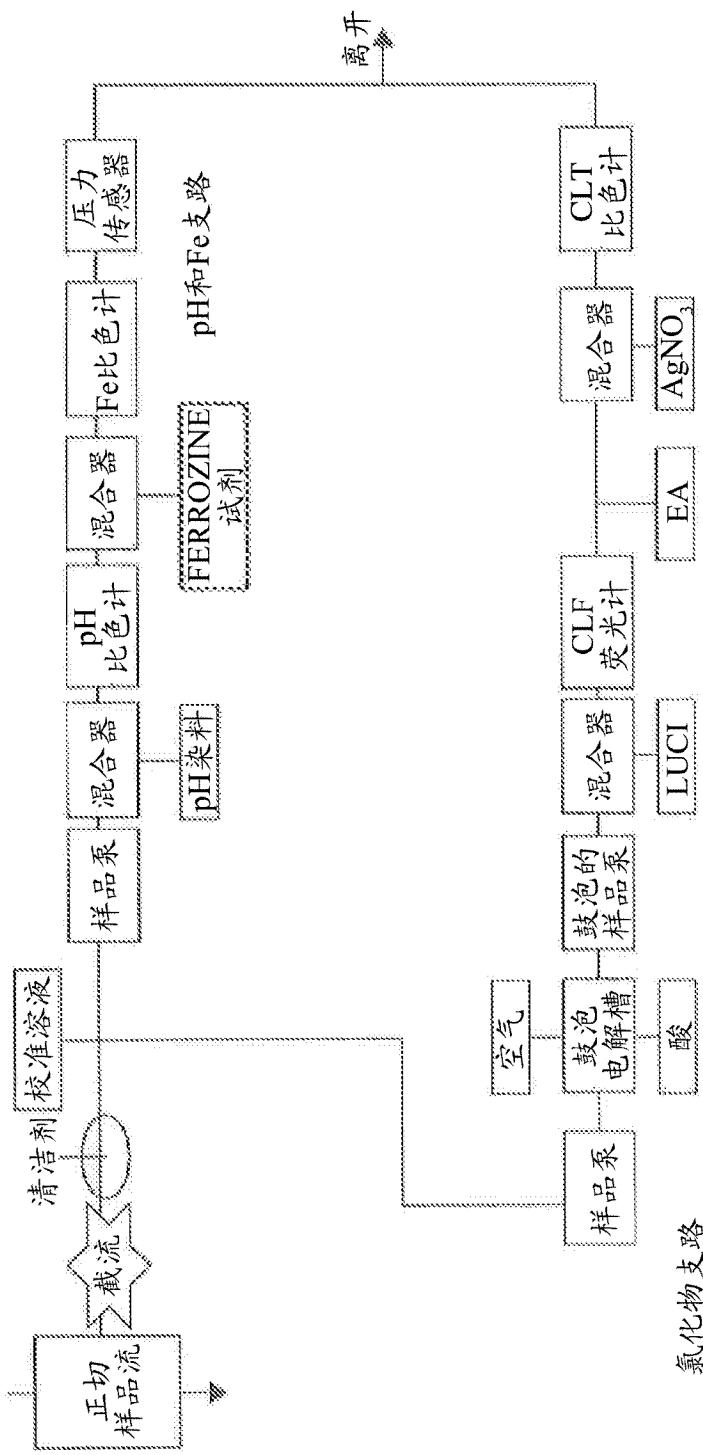
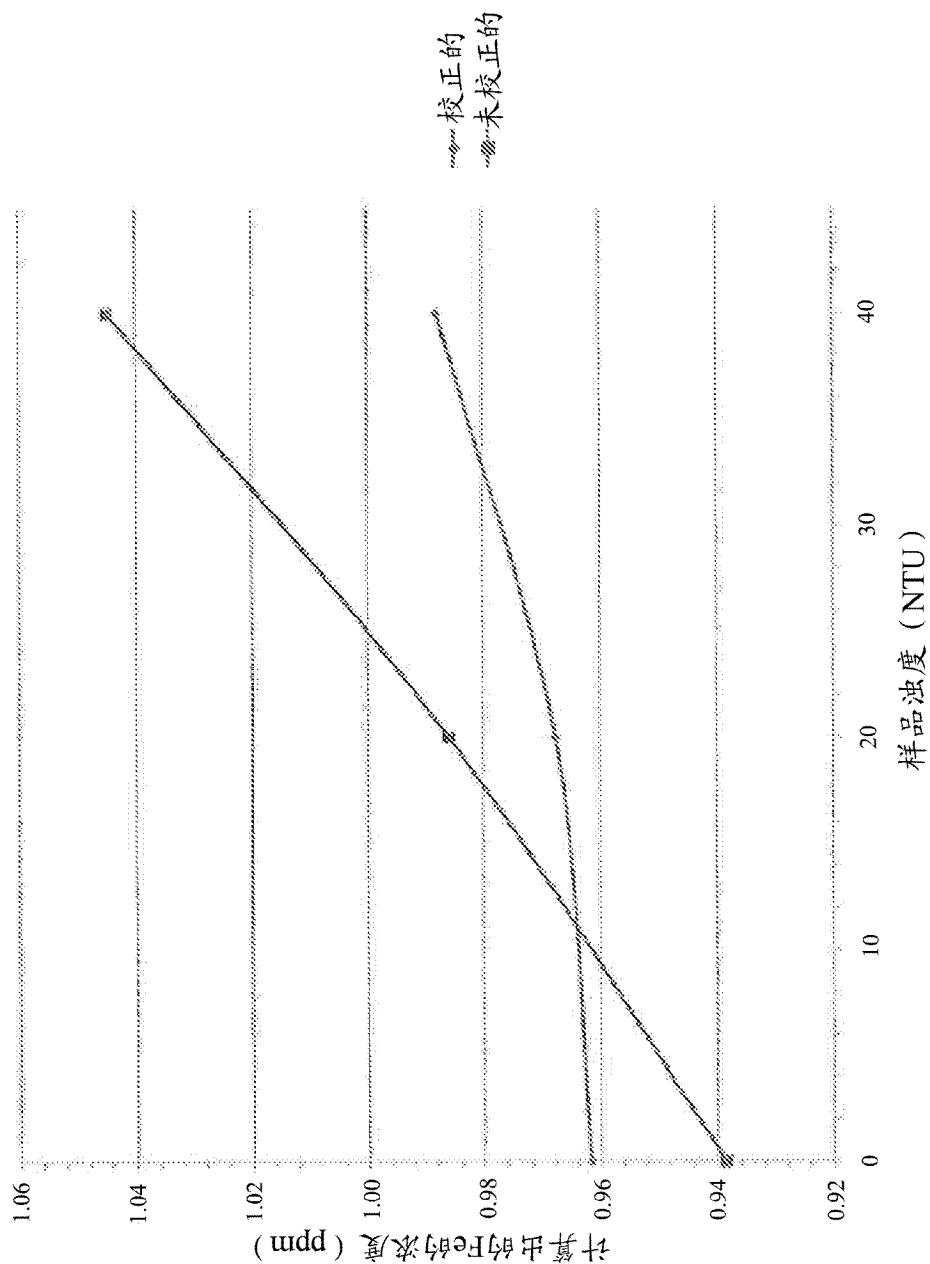


图 8



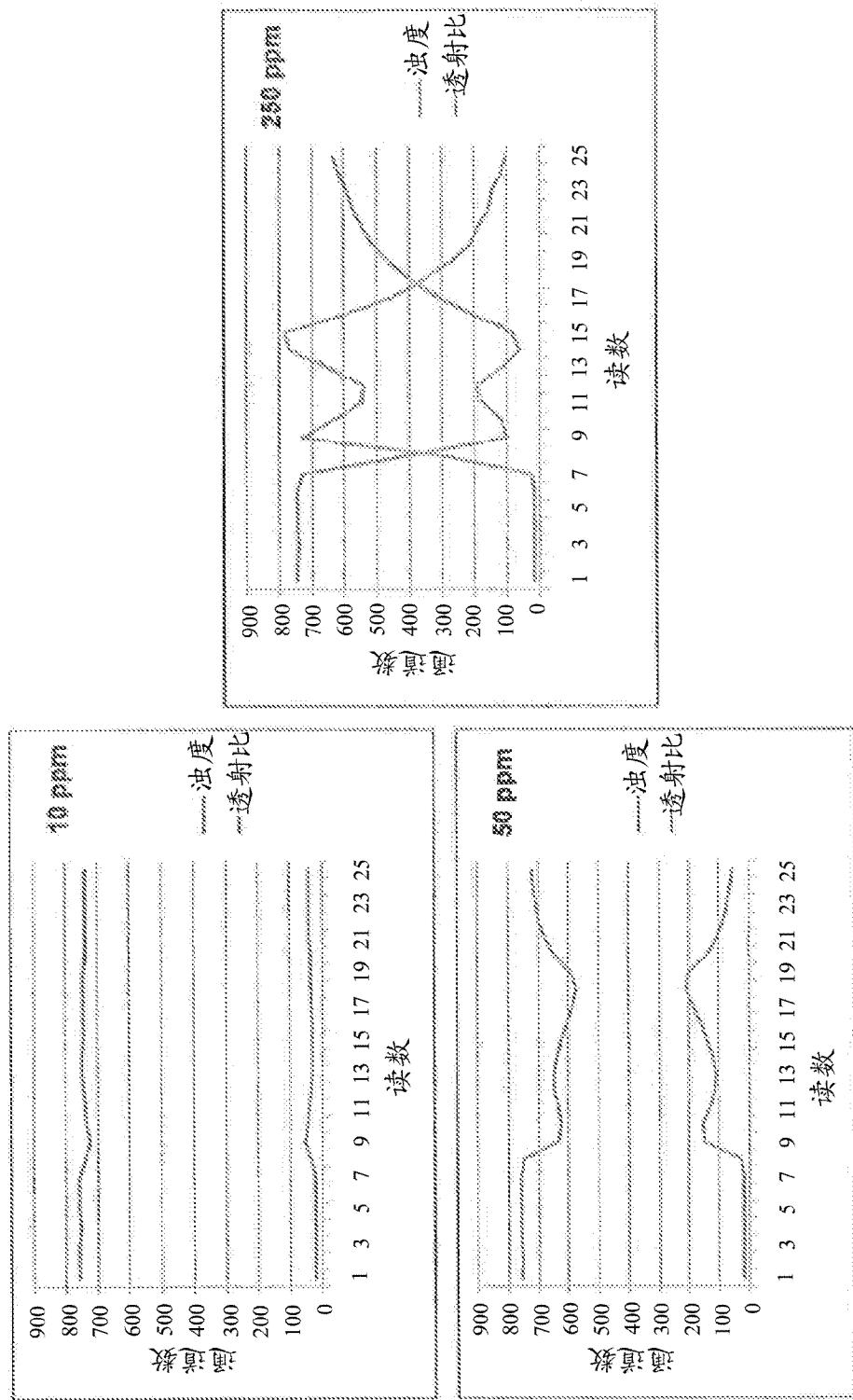


图 10

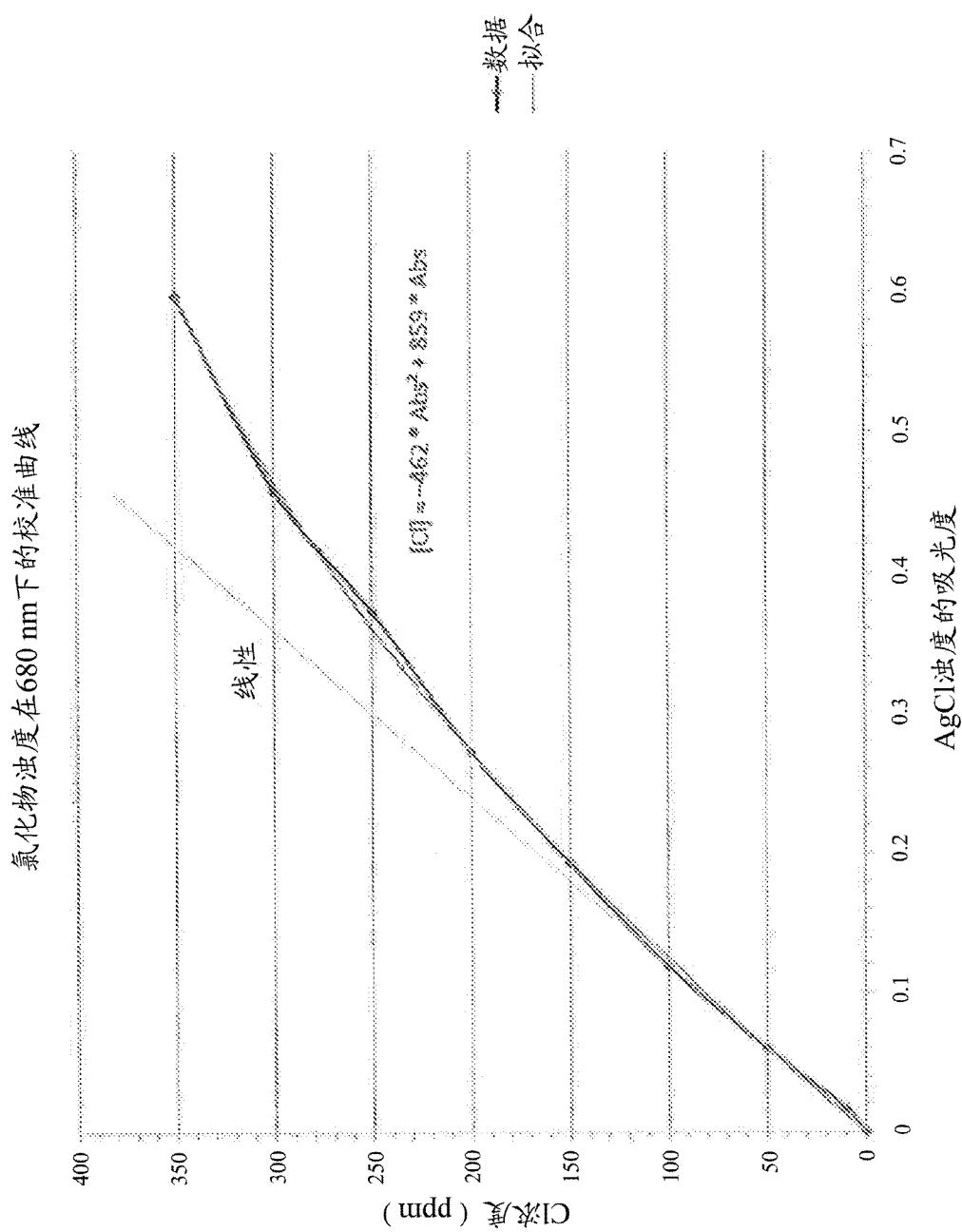


图 11