



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112013013464-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 30/11/2011

**(45) Data de Concessão:** 24/08/2021

**(54) Título:** MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA

**(51) Int.Cl.:** G01N 21/75; G01N 21/31.

**(30) Prioridade Unionista:** 01/12/2010 US 12/957,854.

**(73) Titular(es):** NALCO COMPANY.

**(72) Inventor(es):** RODNEY H. BANKS; STEVEN R. CIOTA; SASCHA WELZ.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2011062529 de 30/11/2011

**(87) Publicação PCT:** WO 2012/075076 de 07/06/2012

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 31/05/2013

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA, o presente pedido de patente de invenção provê um método e um dispositivo para determinação da quantidade de diferentes materiais em uma amostra líquida; por ser particularmente resiliente, o dispositivo pode ser utilizado repetidas vezes com amostra líquidas bastante ásperas, tal como a água do dreno do acumulador de uma refinaria de petróleo; o dispositivo usa pelo menos um método de análise óptica independente de volume e/ou concentração para determinar pelo menos um dos seguintes: o pH, quantidade de cloreto, e/ou quantidade de ferro na amostra; a propriedade óptica pode ser colorimétrica, fluorescente ou ambas e resultar da adição de pigmentos, agentes complexantes, compostos indutores de turbidez, e outros reagentes opticamente ativos para a amostra; como as medições são independentes de concentração e volume, as mesmas podem ser feitas continua e rapidamente, assim evitando os inconvenientes procedimentos de iniciar e parar, dos regimes de medição da técnica anterior ; o método inclui ainda o uso de uma célula BDD para oxidar materiais (tal como compostos de sulfoxy) que de outra forma iriam interferir com a análise óptica e/ou aspergir a amostra com gás.

"MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA".

Referência Cruzada a Pedidos Relacionados

Não aplicável.

Declaração Relativa a Pesquisas ou Desenvolvimentos Patrocinados a Nível Federal

Não aplicável.

ESTADO DA TÉCNICA

[001] O presente pedido de patente de invenção refere-se de forma geral a métodos de reduzir a corrosão em uma unidade de petróleo cru. Mais especificamente, o presente pedido de patente de invenção diz respeito a métodos de otimizar parâmetros de sistema em um fluxo de processo de uma unidade de petróleo cru, para reduzir a corrosão na unidade de petróleo cru. O presente pedido de patente de invenção tem particular relevância para amostragem de água de ponto de orvalho e água do dreno do acumulador, para medir parâmetros de sistema e responder a tais medições para reduzir a corrosão e/ou deposição de produtos derivados da corrosão na unidade de petróleo cru.

[002] Em uma refinaria de petróleo cru geralmente o óleo é bombeado de um tanque de armazenamento para uma unidade de petróleo cru, para processamento. A unidade de petróleo cru limpa o óleo por meio de lavagem com água em um dessalinizador e depois parte o óleo em frações, em uma torre de destilação atmosférica. Estas frações são bombeadas para várias unidades de processamento a jusante da unidade de petróleo cru (por ex., coqueificação, craqueador catalítico, hidrotratador etc.). Embora a corrosão e a deposição de produtos derivados da corrosão (esta última por vezes aqui

denominada de incrustação) ocorram em muitas áreas da unidade de petróleo cru, as corrosões e as incrustações mais graves normalmente se formam no sistema de condensação de topo de uma torre de sistema de destilação atmosférica.

[003] O processamento da unidade de petróleo cru de refinarias vem tornando-se cada vez mais difícil nos últimos anos, sendo previsto que se torne ainda mais desafiador e complexo, por várias razões. Por exemplo, os significativos aumentos nos preços do petróleo cru têm feito os refinadores perseguirem agressivamente petróleos crus de "oportunidade" ou "desafiadores", possíveis de se obter a preços com desconto. O preço mais baixo é relacionado às propriedades do petróleo cru, tal como teor altamente ácido ou alto teor de sólidos, que o torna menos desejável do que os petróleos "light sweet crude" de referência.

[004] Os refinadores trocam os tipos de petróleo cru com mais frequência do que no passado, devido ao estoque mínimo de petróleo cru à mão, combinado com uma crescente variedade de petróleos crus. Uma troca de tipos de petróleo cru normalmente desordena a condição de estado estacionário da unidade de petróleo cru por até várias horas. No geral, cerca de oitenta por cento da corrosão e incrustação ocorre durante estas trocas ou interrupções, que normalmente duram cerca de vinte por cento do tempo. Caso as questões de incrustação e corrosão sejam suficientemente severas, o refinador terá que interromper o processamento do petróleo cru ou da mistura de petróleos crus causadores do problema. Contudo, estes petróleos crus desafiadores são disponíveis para o refinador com desconto, tornando-os por isto mais lucrativos. Desta maneira, descontinuar estes petróleos crus problemáticos

não é uma opção muito estimada.

[005] Nas tentativas para reduzir a corrosão, a unidade de petróleo cru pode receber manutenção duas ou três vezes por semana ou até diariamente, em alguns casos. A manutenção diária no máximo oferece uma visão instantânea do sistema dinâmico da unidade de petróleo cru. Tanques de armazenamento de tipos de petróleos crus e/ou petróleo cru bruto são trocados diversas vezes por semana, algumas vezes até diariamente. Os conteúdos de cada tanque são diferentes dos outros, e assim cada troca provoca uma alteração da qualidade de abastecimento da unidade de petróleo cru, muitas vezes desordenando o estado estacionário e provocando interrupções no sistema. As operações de preaquecimento, dessalinização e destilação são alteradas com o novo petróleo cru, gerando produtos e/ou fontes de água de efluente fora das especificações. Muitos ajustes que tomam diversas horas (até dias, em alguns casos) são normalmente necessários para voltar a unidade de petróleo cru às operações em estado estacionário.

[006] A prática industrial corrente mais comum para controlar tais rupturas e para otimizar a operação da unidade de petróleo cru é providenciar suficiente mão de obra e horas-homens. Por exemplo, cada unidade de petróleo cru poderá ter um pessoal ativo de três a dez pessoas, dependendo do tamanho e complexidade da unidade. Este pessoal poderá despender o dia colhendo diferentes amostras para testes de laboratório de química líquida, e medindo e fazendo ajustes na temperatura e no fluxo, para manter a unidade operando dentro das especificações. Tal prática é normalmente engrenada no sentido de manter a unidade operando adequadamente, em relação aos pontos de corte e pontos finais da qualidade de

fracionamento, com um mínimo de atenção a programas de controle de corrosão química. No caso de perturbações severas, podem ser feitas alterações nos produtos químicos de processo, e/ou alterações nos níveis, fluxos ou temperaturas poderão ser recomendadas, em torno da unidade de petróleo cru, para manter o sistema dinâmico na melhor condição possível.

[007] Tentativas de compensar a falta periódica, ou algumas vezes prolongada, de envolvimento humano inclui a instalação de medidores de pH online nas águas do dreno do acumulador de topo das torres de destilação atmosférica; contudo, devido a uma alta taxa de incrustação do sensor de pH, apenas uma pequena porcentagem desses medidores irão operar adequadamente, por qualquer duração de tempo. Instrumentação online, tal como medidores de pH, requer manutenção de rotina e calibração. Além disso, o pH online apenas rastreia o pH e envia um alarme para o operador quando o pH está fora dos limites de controle. Geralmente, medidores de pH mal calibrados e/ou com incrustações causam alarmes frequentes. Esta frequência tende a minimizar a eficiência do sistema de alarme. Devido à falta de êxito industrial com a medição de pH online e outros esforços de monitoração, os refinadores não têm buscado instrumentações online mais exóticas e eficazes, para programas de processos químicos. Assim, existe uma contínua necessidade de métodos online e/ou automáticos mais sofisticados e eficazes para monitoração de parâmetros e redução da corrosão nas unidades de petróleo cru.

[008] A técnica descrita nesta seção não pretende admitir que quaisquer patentes, publicações ou outras informações aqui referidas sejam "técnicas anteriores", com relação ao presente pedido de patente de invenção, a menos que

especificamente designadas como tal. Além disso, a presente seção não deve ser interpretada como uma afirmação de que alguma pesquisa tenha sido feita ou de que não existam nenhuma outras informações pertinentes, conforme definido no item 37 CFR (Código de Regulamentos Federais) § 1.56(a).

#### Sumário

[009] Pelo menos uma configuração do presente pedido de patente de invenção é direcionada a um método de medir pelo menos uma propriedade de uma amostra predominantemente líquida. O método compreende as seguintes etapas: 1) adição de pelo menos um reagente químico para a amostra, o reagente químico sendo capaz de induzir um efeito óptico mensurável, quando adicionado à amostra que é diretamente relacionada à propriedade a ser detectada, 2) medição do efeito óptico, e 3) dedução do valor de propriedade por comparação do efeito óptico medido a valores predeterminados associados às propriedades a serem determinadas. A relação entre o efeito óptico medido e a propriedade a ser determinada é independente do volume da amostra líquida e independente do volume de reagente adicionado à amostra.

[0010] A propriedade medida poderá ser um item selecionado de uma lista consistindo de: pH, concentração de ferro, concentração de cloreto, e qualquer combinação dos mesmos. O efeito óptico medido poderá ser um efeito colorimétrico, efeito de turbidez, ou um efeito fluorescente. O reagente poderá ser vigorosamente misturado com a amostra. O efeito óptico poderá ser medido pela determinação de um nível de absorvência a um comprimento de onda específico cuja medição é reconhecida como um ponto isosbético para todos os valores

da propriedade, detectando pelo menos outro nível de absorvência para outro comprimento de onda, comparando os dois níveis de absorvência com os dados predeterminados, e correlacionando os dois níveis de absorvência aos níveis de absorvência conhecidos de um valor particular da propriedade. Os reagentes poderão ser selecionados de uma lista consistindo de púrpura de bromocresol, fluoresceína, PTSA, TPPTSA, azul de calceína, ferrozina, nitrato de prata, ácido tioglicólico, amônia, solução tampão de pH, redutor óxido de ferro, pigmento fluorescente, lucigenina e qualquer combinação dos mesmos.

[0011] O efeito óptico pode ser medido pelos reagentes, sendo pelo menos dois pigmentos fluorescentes, onde uma das fluorescências de pigmento, em um primeiro comprimento de onda, é afetada pelo valor de propriedade, e a outra fluorescência de pigmento, em um segundo comprimento de onda, não é afetada pelo valor de propriedade. O método pode compreender ainda as etapas de medição da relação das intensidades de fluorescência do primeiro e do segundo comprimentos de onda da amostra, comparando aquela razão com a razão da fluorescência do primeiro e do segundo comprimentos de onda em um controle que possua um valor conhecido de tal propriedade, e correlacionando a mudança proporcional das duas relações ao valor de propriedade. O efeito óptico pode ser medido pela absorvência e fluorescência do reagente, onde a absorvência não é afetada pelo valor da propriedade e a fluorescência é afetada pelo valor da propriedade, comparando-se a relação da fluorescência à absorvência a um controle que possua um valor conhecido da propriedade, e correlacionando a mudança proporcional das duas relações à propriedade. O reagente poderá formar um complexo com um composto que cause a

propriedade, a absorvência do complexo a um comprimento de onda predeterminado será diretamente relacionada à quantidade de composto presente, e não à quantidade de reagente adicionada.

[0012] A amostra poderá ser posicionada dentro de um dispositivo. O dispositivo compreende pelo menos uma fonte de reagente construída e preparada para alimentar o reagente em uma câmara onde o mesmo é misturado à amostra e a amostra é movida para um sensor óptico que mede a propriedade óptica. O dispositivo pode compreender ainda uma fonte de luz que pode ser posicionada em linha ou perpendicularmente ao sensor óptico. A fonte de luz pode também ficar em linha ou perpendicular com uma célula BDD, por meio da qual passa a amostra, antes da adição dos reagentes. A célula BDD pode ser construída e preparada para oxidar compostos de sulfoxy. A fonte de luz pode também ficar em linha ou perpendicular a uma rota de fluxo de sensor em ângulo vertical, por meio da qual flui a amostra, onde a luz medida que passa para o sensor óptico passa horizontalmente por meio da amostra. Deverá haver pelo menos dois sensores ópticos e os sensores deverão ser posicionados ao longo de um plano horizontal, relativo à rota de fluxo vertical. O dispositivo pode compreender ainda um tubo abaixo do sensor, onde pelo menos uma parte do tubo será mais alta do que o sensor e angulada horizontalmente, o tubo sendo construído e preparado para facilitar a migração de bolhas de gás para fora do sensor. O tubo pode ter a forma de um U invertido. O dispositivo pode compreender ainda uma fonte de suprimento de gás a montante do sensor, a fonte de suprimento de gás sendo construída e preparada para aspergir materiais indesejados para fora da amostra. O dispositivo poderá fazer interface com um sistema de controle que controle pelo menos



parte das operações de um fluxo de processo químico do qual a amostra foi tomada, com os dados medidos resultando na implementação de uma contramedida, pelo sistema de controle, em resposta à propriedade.

#### Breve Descrição dos Desenhos

[0013] Uma descrição detalhada do presente pedido de patente de invenção será mostrada abaixo, com referências específicas aos desenhos, onde:

A figura 1 é um gráfico utilizado para mostrar como o ponto isosbéstico pode ser utilizado para determinar parâmetros da amostra líquida;

A figura 2 contém gráficos utilizados para ilustrar como os pontos isosbésticos de diferentes pH podem ser utilizados para determinar parâmetros da amostra líquida. Nestes gráficos o eixo y esquerdo representa a absorvência para os pontos isosbésticos e canais de pH. O eixo x direito é a relação pH/Isos;

A figura 3 é um gráfico utilizado para ilustrar a precisão das medições feitas pelo presente pedido de patente de invenção;

A figura 4 é um gráfico utilizado para ilustrar como a TPPTSA e a lucigenina podem determinar uma concentração de cloreto, utilizando relação de fluorescência. O eixo y representa a intensidade de fluorescência;

A figura 5 é um gráfico utilizado para ilustrar como a fluorescência da lucigenina pode ser utilizada para medir cloreto, utilizando correção de absorvência para volumes de amostra e reagente. Neste gráfico, Contagem de Canais é a intensidade de luz transmitida para a curva Trans. É intensidade de fluorescência para a curva de fluorescência.

A absorvência do pigmento de lucigenina é calculada pelo  $\log_{10}$  (ref/trans);

A figura 6 ilustra uma visualização lateral de um dispositivo utilizado para medir parâmetros de amostras líquidas;

A figura 7 ilustra uma visualização superior de um dispositivo utilizado para medir parâmetros de amostras líquidas;

A figura 8 ilustra um fluxograma de diversos componentes em um dispositivo utilizado para medir parâmetros de amostras líquidas;

A figura 9 é um gráfico utilizado para ilustrar a correção de turbidez em medições de Fe;

A figura 10 é um gráfico que ilustra as curvas de resposta para cloreto por turbidez, utilizando medição da absorvência. Neste gráfico, Contagem de Canais é a intensidade da luz transmitida para a curva Trans. A absorvência da AgCl suspensa é calculada pelo  $\log_{10}$  (ref/trans), onde a curva de referência não é mostrada. Esta absorvência é mostrada como o eixo x, na figura 11; e

A figura 11 é um gráfico que ilustra uma curva de calibração não linear para cloreto, por absorvência da turbidez formada por reação da amostra com nitrato de prata.

Descrição Detalhada

[0014] Para as finalidades do presente pedido, os termos abaixo terão as seguintes definições:

[0015] "Eletrodo BDD" significa um eletrodo que é pelo menos parcialmente coberto por material de diamante tipo p, onde, em alguns dos pontos de ligação covalente onde os átomos de carbono estariam em puro material

de diamante, existem átomos de boro ligados de forma covalente, em vez disso. O eletrodo BDD é utilizado em uma célula eletroquímica, onde o eletrodo BDD é o anodo.

[0016] "Amostra em branco" significa uma amostra líquida que não contém reagente.

[0017] "Água do dreno do acumulador" significa uma amostra líquida tomada da fase aquosa de uma fração de petróleo destilada, onde a fração foi condensada e separada em fase aquosa e fase orgânica, geralmente (mas não necessariamente) coletada de um acumulador acima de um comutador de calor.

[0018] "Colorímetro" significa um dispositivo utilizado para medir a intensidade da luz transmitida, a um comprimento de onda específico que passa através da amostra.

[0019] "Controlador" significa o operador manual de um dispositivo eletrônico que possua componentes, tal como, processador, dispositivo de memória, meio de armazenagem digital, tubo de raio catódico, display de cristal líquido, display de plasma, tela sensível ao toque ou outro monitor, e/ou outros componentes operáveis para integração com um ou mais circuitos integrados específicos de aplicação, programas, instruções ou algoritmos executáveis por computador, um ou mais dispositivos em estado sólido, dispositivos sem fio e/ou um ou mais dispositivos mecânicos operáveis para integrar as operações de feedback, feed-forward, ou loop(s) de predição, e sua função pode ser em um local central, tal como um servidor de rede, para comunicação em uma rede de área local, rede de área ampla, rede wireless, conexão de interação, link de micro-onda, link infravermelho, e

semelhantes, sendo que outros componentes, tal como um condicionador de sinal ou um monitor de sistema poderão ser incluídos para facilitar a transmissão e algoritmos de sinalização processamento.

[0020] "Água de ponto de orvalho" significa uma amostra líquida tomada no ponto de condensação do vapor para água, ou a temperatura na qual uma fase de água líquida se separa dos vapores de água e hidrocarbonetos líquidos, e começa a formar água líquida, conforme os vapores esfriam. Esta amostra pode ser formada em coletores que são resfriados por bobinas contendo água de arrefecimento que circulam por meio das mesmas. A água de ponto de orvalho conterá o mais alto teor de HCl e outros ácidos, com relação a amostras de água tomadas mais a jusante.

[0021] "Ferrozina" significa uma mistura de 3-(2-piridil)-5, 6-bis(4-ácido fenil sulfônico)-1, 2,4-triazina, sal monossódico e tioglicolato de amônia.

[0022] "Espectrômetro de fluorescência" significa um dispositivo que mede a intensidade da luz que é gerada por uma amostra, durante a fluorescência, e que possui um comprimento de onda diferente do da luz projetada na amostra. A luz de fluorescência pode ser medida em um ângulo (que poderá ser de 90°) em relação à luz projetada na amostra.

[0023] "Interface" significa a interconexão sólida, eletromagnética, óptica, virtual, ou outra, posicionada entre o analisador e pelo menos outro item, por meio da qual eletricidade, plasma, luz, radiação, fluido, dados, informações, materiais, reagentes, resíduos, material a ser amostrado, energia, calor, líquido e/ou gás passam entre o analisador e o item.

[0024] "PTSA" significa Pyrene tetrasulfonic acid.

[0025] "Espargir" significa introduzir gás em um líquido, com a finalidade de criar uma pluralidade de bolhas para que movimentem o líquido e removam um determinado material do líquido, por meio de contato entre as bolhas e o material específico.

[0026] "Adoçar" significa remover ou tornar não reativa uma composição específica não desejada, presente em uma fração de água incluindo, sem limitação, sulfeto de hidrogênio e outros compostos à base de enxofre.

[0027] "TPPTSA" significa 5,10,15,20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine-tetrasulfonic acid, tetrasodium hydrate.

[0028] "Medidor de Turbidez" ou "Turbidímetro" significa um dispositivo que mede a intensidade da luz dentro de um líquido que é dispersado a partir de um feixe de luz de origem, em resultado da interação do feixe de luz de origem com as partículas dentro do líquido. O comprimento de onda da luz dispersada é o mesmo do que aquele projetado na amostra.

[0029] Caso as definições acima ou uma descrição feita em qualquer outra parte do presente pedido seja inconsistente com um significado (explícito ou implícito) que seja comumente utilizado em um dicionário ou definido em uma fonte incorporada por referência ao presente pedido, os termos do pedido, e particularmente os termos das reivindicações deverão ser interpretados de acordo com a definição ou descrição dada no presente pedido, e não de acordo com a definição comum, definição de dicionário ou a definição

incorporada por referência. Em vista do que é acima exposto, caso um termo só possa ser entendido se interpretado de acordo com um dicionário, e se o termo for definido pela Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (Enciclopédia de Tecnologia Química Kirk-Othmer) 5ª Edição (2005), (Publicada por Wiley, John & Sons, Inc.), tal definição deverá controlar a forma como o termo deverá ser definido, nas reivindicações.

[0030] Configurações do presente pedido de patente de invenção incluem um método de análise e um dispositivo para analisar propriedades e teores de uma amostra de água. A amostra de água pode ser de topo de condensadores de uma unidade de petróleo cru. A análise pode ser utilizada para controlar um sistema de controle de corrosão química.

[0031] Pelo menos uma configuração do presente pedido de patente de invenção é direcionada para um método de medir parâmetros de sistema para controle da alimentação de produto em uma refinaria de petróleo cru. Pelo menos uma configuração é direcionada para um método de reduzir a corrosão em uma refinaria de petróleo cru, fazendo uso dos parâmetros medidos. Pelo menos uma configuração é direcionada para um comutador de calor operado em conjunto com pelo menos um sensor capaz de detectar os parâmetros. Os parâmetros são um item selecionado de uma lista consistindo de: concentração de metal, concentração de cloreto, pH, e qualquer combinação dos mesmos. Os metais contemplados para detecção pelo presente pedido de patente de invenção incluem, sem limitação, os seguintes: ferro, cobre, molibdênio, níquel e zinco. Em pelo menos uma configuração, um ou mais dos parâmetros são medidos por um analisador, que possui pelo menos um sensor.

[0032] Medir as propriedades e composições

de várias frações de água condensada pode ser complicado. As frações normalmente analisadas são composições aquosas amplamente diferentes (e pelo menos parcialmente), compreendendo água, hidrocarbonetos leves, sulfeto de hidrogênio, e sólidos suspensos de sulfetos de ferro e óxidos de ferro que podem ser aglomerados com materiais orgânicos mais pesados, aminas, amônia, ácidos orgânicos (tal como ácido acético) e sílica. As frações normalmente variam em pH, concentração de cloreto e concentração de ferro e conhecer estes valores é importante, para operação em instalações adequadas. Um pH baixo demais pode causar corrosão no equipamento a jusante. Cloreto em excesso é um indicativo da presença excessiva de ácido hidrocloreto. O excesso de ferro é indicativo da corrosão do aço, e reage com sulfetos para formar partículas de FeS que se depositam nas superfícies internas do sistema. A determinação antecipada de valores de parâmetro é de especial utilidade na região de condensação, para permitir um tempo adequado para a atuação de um programa de controle de corrosão, tal como a injeção estratégica de aminas neutralizantes (para controle de pH), inibidores de filmagem (para controle do ferro), soluções cáusticas (para controle de HCl), etc.

[0033] Executar estas medições, contudo, é um grande desafio, visto que as composições das frações são nocivas para a maioria dos sensores. Nos sensores da técnica anterior, tubulações de plástico de pequeno diâmetro, bombas peristálticas, válvulas e outras peças mecânicas rapidamente ficam sujas e/ou entupidas. Partículas, óleos e outros materiais orgânicos causam desvios nas linhas de base e erros de calibração nos componentes ópticos. O equipamento

colorimétrico, em particular, pode perder a precisão devido à cor de fundo, interferências na turbidez e incrustação das superfícies ópticas. Dispositivos eletromecânicos e especialmente eletrodos íon-seletivos podem ser desordenados por compostos de sulfeto, que geralmente se encontram presentes, em quantidades que excedem as centenas de ppm.

[0034] De forma ideal, os parâmetros deverão ser determinados na ocasião ou antes das frações entrarem nos comutadores de calor e/ou na hora ou antes do ponto de orvalho de vapor. O valor dos parâmetros coletados no ponto de orvalho proporciona a pré-visualização mais precisa do grau e da forma como a corrosão a jusante irá por fim ocorrer, e permite o uso preciso de um programa de controle de corrosão, podendo maximizar a vida útil dos comutadores de calor.

[0035] Infelizmente, quase nenhuma amostra de ponto de orvalho está normalmente disponível. Em resultado disto, a prática comum é, em vez disso, obter medições em água do dreno do acumulador onde a água da fração se condensou completamente, e usar esta medição para controlar a dosagem química e a necessidade de um programa de controle da corrosão. Amostras de ponto de orvalho podem ser obtidas de acordo com as divulgações das Patentes dos EUA 4,355,072 e 5,425,267 e do Pedido de Patente dos EUA 12/263904.

[0036] Os métodos de medição de parâmetros da técnica anterior, tal como pH, cloreto e ferro com colorimetria têm base em reagentes e envolvem a adição de uma quantidade conhecida de reagente a um volume de amostra definido. Isto envolve uma série de desvantagens. Primeiro, caso ocorra um erro na adição da quantidade correta de



reagente, a leitura será incorreta, visto que a absorvência medida depende da quantidade de reagente. Segundo, o processo é contraproducente, porque um volume específico de amostra precisa ser removido de um sistema dinâmico. Para resultados acurados, normalmente um processo tipo start-stop é utilizado. Este processo consiste em obter uma amostra e medir um volume conhecido em um recipiente. Em seguida uma quantidade conhecida de reagente é adicionada e misturada. Um sistema ainda melhor envolveria medir um parâmetro pela adição de um pequeno volume de reagente a uma amostra fluente, sem necessidade de controlar a quantidade de reagente. Em tal sistema, como o reagente adicionado se dispersa na amostra fluente, sua concentração diminui continuamente. Desta forma, os métodos da técnica anterior darão erros, visto que a absorvência medida depende da agora desconhecida quantidade de reagente na amostra. Isto pode ser superado referenciando-se a quantidade da amostra por um valor relacionado ao volume de reagente na amostra ou na concentração de reagente na amostra.

[0037] Em pelo menos uma configuração, um parâmetro é medido diretamente pela adição de uma quantidade de um reagente à amostra líquida de um vapor de processo de refinaria, e pela medição direta da propriedade óptica diretamente relacionada àquela quantidade de reagente, onde o parâmetro medido não é dependente do conhecimento da concentração dos reagentes na amostra líquida. Em pelo menos uma configuração, o parâmetro medido é um item selecionado de uma lista consistindo de: pH, concentração de ferro (ou outro metal), e concentração de cloreto.

[0038] Em pelo menos uma configuração, o pH é diretamente medido pelo uso do ponto isosbético de um

pigmento colorimétrico. A figura 1 ilustra um gráfico que mostra a absorvência versus o comprimento de onda de uma mesma concentração de um pigmento colorimétrico, em amostras apresentando diferentes valores de pH. Embora cada uma das diferentes amostras de pH possua uma absorvência única no comprimento de onda do pH, todas elas compartilharão um único comprimento de onda, no qual o pigmento colorimétrico exibe um nível de absorvência constante, a despeito do pH e do ponto isosbástico. Relacionando a absorvência no comprimento de onda do pH à absorvência do ponto isosbástico, o valor de pH obtido será independente da quantidade relativa de reagente ou da amostra. Na técnica anterior, um algoritmo é utilizado, no qual é importante conhecer o volume da amostra e o comprimento de onda de absorvência máximo para determinar o pH.

[0039] No presente pedido de patente de invenção, contudo, ao invés de simplesmente usar a absorvência máxima para determinar o pH, o pH é determinado relacionando-se a absorvência máxima ao ponto isosbástico. O ponto isosbástico para o pigmento colorimétrico específico utilizado é uma característica predeterminada do pigmento, que depende apenas de sua concentração. Ainda para o referido pigmento, a absorvência máxima é também conhecida para diferentes valores de pH. Em resultado disto, uma vez que as leituras colorimétricas sejam tomadas para a amostra, se a absorvência isosbástica e máxima são conhecidas, e se as leituras confirmam o ponto isosbástico predeterminado, então as leituras podem ser identificadas como correspondentes ao gráfico de um pH específico e o pH da amostra pode ser conhecido sem necessidade de se conhecer a concentração do reagente. Medições iniciais de amostras em branco permitem leituras precisas, mesmo para

amostras mais difíceis de medir com os métodos da técnica anterior, tal como amostras altamente turvas ou coloridas que interfiram na absorvência máxima medida. Da mesma forma, a medição de amostras em branco corrige a incrustação acumulada no tubo óptico. A relação da absorvência máxima à absorvência isosbética cancela os efeitos da variação de intensidade da fonte de luz e a variação de responsividade do detector. Em pelo menos uma configuração, efeitos aditivos, tais como cor turbidez e incrustação do tubo são corrigidos por subtração em branco. Em pelo menos uma configuração, efeitos proporcionais, tais como intensidade da luz e sensibilidade de detector são corrigidos por relação.

[0040] Em pelo menos uma configuração, leituras ópticas são feitas em um determinado número de bombeadas de uma bomba, para um determinado número de medições, enquanto a amostra em reação flui através do colorímetro. Arranjos de dados são preenchidos com dados de transmitância para o ponto isosbético e banda de pH. Os fotodiodos de referência para ambas LEDs são também lidos e utilizados para corrigir quaisquer variações, em termos de variação de intensidade de emissão da fonte de luz. Dados representativos de três linhas de padrões de calibração são plotados na figura 2 onde os eixos esquerdos representam a absorvência para os dois canais. As curvas isosbéticas ilustram como a concentração de pigmento de pH aumenta a um pico e então declina de volta à linha de base. Visto que as linhas são idênticas, em termos de função, as curvas isosbéticas são vistas como a mesma, enquanto que as curvas de pH aumentam, em caso de um pH mais alto. Os eixos direitos são as relações calculadas do pH corrigido em branco das absorvências isosbéticas. As curvas

de relação (pH/Isos) deverão ser, de forma ideal, linhas planas, se a correção isosbética for válida. Pode ser visto que em torno da área de pico as mesmas são horizontais. Estes plots claramente mostram o valor de nossa técnica de relação e como dela resultam valores acurados. Leituras podem ser tomadas de qualquer ponto onde a relação seja constante, dentro da tolerância de erro desejada, e não apenas no pico, por exemplo. Em comparação, os métodos da técnica anterior, utilizando a mesma escala de leitura, teriam resultado em erros significativos, visto que a absorvência, só no comprimento de onda de pH já varia amplamente.

[0041] Os primeiros quatro pontos da linha de base, ou pontos de amostra em branco são ponderados e armazenados. Os mesmos existem como líquido de amostragem entre o ponto de injeção de reagente e os fluxos de tubo óptico, através do tubo óptico. Conforme o líquido de amostragem continua a fluir através do tubo óptico, a amostra misturada com o reagente flui através do tubo óptico onde as leituras estão sendo tomadas. Após coleta de todas as leituras, os arranjos são pesquisados quanto ao pico, na resposta isosbética. O pico correspondente da curva de pH também é extraído. As absorvências são calculadas a partir das transmitâncias de pico e dos valores de referência, como  $\log_{10}$  (referência de pico/transmitância de pico) são corrigidos para incrustação do tubo e turbidez da amostra por subtração das absorvências em branco.

[0042] A relação entre o pH corrigido e as absorvências isosbéticas corrigidas é inserida na equação de calibração.

[0043] A equação de calibração de pH é

feita em conformidade com a função linear:

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

Abs<sub>11</sub> é a relação para padrão de pH 11 e é uma constante na equação, representando a absorvência máxima no comprimento de onda do pH. Utilizando as duas outras relações padrão de pH, pK e pHslope são calculadas com constantes. Quando uma amostra desconhecida é medida, a relação para a amostra, Abs, é colocada na equação e o pH é descoberto. A figura 4 mostra uma linha de calibração típica e a equação utilizada para calcular o pH. Como o pigmento se torna menos sensível acima de um pH 7,5, existe alguma imprecisão nesta área. Em pelo menos uma configuração, um fator de correção é utilizado para corrigir a imprecisão acima do pH 7,5.

[0044] Em pelo menos uma configuração, o pigmento colorimétrico utilizado é púrpura de bromocresol. Púrpura de bromocresol possui um ponto isosbéstico em 488 nm e absorvência máxima em 590 nm, devido ao pH. Em resultado disto, caso amostras sejam tomadas constantemente de um fluxo de processo de refinaria, há púrpura de bromocresol adicionada às mesmas, então o pH pode ser determinado com precisão, relacionando-se a absorvência a 590 nm à absorvência a 488 nm, independente do volume da amostra ou da concentração de reagente serem conhecidos ou não. Em resultado disto, esta pode ser utilizada para obter medições precisas, sem ser preciso primeiro determinar, ou mesmo conhecer, o volume de reagente, ou tendo que comparar o volume de reagente a um valor de controle. Isto permite que o analisador seja um verdadeira aplicativo online, onde a dispersão de reagente sobre a amostra fluente sempre dará resultados precisos. Este é um aprimoramento significativo sobre a técnica anterior, que só

dava valores precisos quando a relação de volume entre reagente/amostra era conhecida, o que não pode ser conhecido em um fluxo de amostras fluentes. Assim, o presente pedido de patente de invenção permite evitar o ineficiente método start-stop utilizado na técnica anterior.

[0045] Em pelo menos uma configuração, os parâmetros são medidos diretamente, utilizando a relação de fluorescência de dois pigmentos fluorescentes. Na técnica anterior os pigmentos fluorescentes eram utilizados para medir o teor de cloreto e o pH de uma amostra, por meio da medição da fluorescência dos pigmentos na amostra, onde a quantidade de pigmento e a amostra eram ambos conhecidos. Em pelo menos uma configuração, dois ou mais pigmentos fluorescentes são adicionados a uma amostra, cada um deles exibindo uma clara fluorescência em determinados comprimentos de onda. A intensidade de fluorescência de um dos pigmentos em um comprimento de onda específico é diretamente dependente do parâmetro desejado, e a intensidade de fluorescência do outro pigmento é completamente independente do parâmetro desejado. A intensidade de fluorescência do segundo pigmento é dependente apenas de sua concentração na mistura da amostra. Comparando-se a relação de fluorescência dos dois pigmentos, nos dois comprimentos de onda, em uma amostra de controle onde o parâmetro é conhecido para a relação de fluorescência de uma amostra desconhecida, pode-se determinar o parâmetro da amostra desconhecida.

[0046] Em pelo menos uma das configurações, os pigmentos utilizados são lucigenina (9, 9' nitrato de bis-metilacridínio) e PTSA, para determinar a concentração de cloreto por têmpera de fluorescência. A 510

nm, a fluorescência da lucigenina é dependente da concentração de cloreto, enquanto que a PTSA não apresenta fluorescência neste ponto. A 405 nm a fluorescência da PTSA é independente da concentração de cloreto, enquanto que a lucigenina não apresenta fluorescência neste ponto. Ao comparar a relação de fluorescência a 510 nm e a 405 nm em um controle, para uma amostra medida, os parâmetros das amostras medidas podem ser determinados.

[0047] Outro pigmento de referência adequado é a TPPTSA, que apresenta fluorescência a 670 nm, e cuja fluorescência é independente da concentração de cloreto. Por meio da relação da fluorescência da lucigenina a 510 nm à fluorescência da TPPTSA a 670 nm, a variação na concentração de pigmento e volume de amostra é corrigida. A figura 4 ilustra os respectivos espectros para TPPTSA e lucigenina, com e sem cloreto.

[0048] Em pelo menos uma configuração, o teor de parâmetro desejado é diretamente determinado pela medição da têmpera de fluorescência, utilizando apenas um pigmento. Em pelo menos uma configuração, o pigmento fluorescente isolado é um pigmento cuja fluorescência é reduzida a um comprimento de onda específico, por diluição, e cuja fluorescência é reduzida pela presença de uma composição específica, tal como, por exemplo, uma composição contendo íons de cloreto. Como ilustrado na figura 5, em pelo menos uma configuração, este pigmento isolado é lucigenina, cuja absorvência a 433 nm é dependente apenas de sua concentração, enquanto que a 510 nm sua fluorescência é dependente da presença de íons de cloreto e sua concentração. Relacionando sua fluorescência a sua absorvência cancelará o efeito de

diluição ou concentração de pigmento na amostra. A mudança na relação entre um valor de controle e uma amostra medida pode ser utilizada para determinar a quantidade de cloreto em uma amostra.

[0049] Em pelo menos uma configuração, a leitura de absorvência colorimétrica é tomada de um complexo formado entre um parâmetro e um reagente adicionado. É adicionado um reagente que, sozinho, não exiba resultados colorimétricos em um determinado comprimento de onda, mas que, caso forme um complexo colorido particular em presença de um parâmetro, a presença de tal complexo resulte em uma leitura da absorvência aparente. Em pelo menos uma configuração, ferrozina é adicionada a uma amostra. A 560 nm, a ferrozina, sozinha, não exibe absorvência de forma apreciável. Caso haja presença de ferro, contudo, a ferrozina complexa com o ferro e mostra absorvência a 560 nm, que pode ser utilizada para determinar a quantidade exata de ferro presente. Se a absorvência for lida quando um excesso de ferrozina estiver presente, então o valor para ferro será preciso, sem se conhecer exatamente quanta ferrozina ou amostra está presente. Em pelo menos uma configuração, a solução tampão reagente de ferrozina altera as leituras de fundo do sensor e apresenta leituras errôneas a 560 nm, de forma que uma segunda leitura é feita a 690 nm, onde o complexo de Fe-ferrozina não absorve e a leitura de fundo neste comprimento de onda é subtraída daquela feita a 560 nm. O nível de fundo devido a turbidez ou cor é removido da leitura.

[0050] Em pelo menos uma configuração, nitrato de prata é adicionado à amostra. O nitrato de prata não absorve apreciavelmente a 680 nm, mas o nitrato de prata reage com o cloreto para formar cloreto de prata. Cloreto de



prata em suspensão pode ser detectado medindo-se a absorvência a 680 nm do curso de um feixe de luz que passe através da amostra. Pode também ser detectado medindo-se a turbidez em um Turbidímetro a 680nm. A medição neste caso não dependerá do nível da concentração de nitrato de prata.

[0051] Agora com referência à figura 6, é mostrado um dispositivo 100 útil para determinar parâmetros, utilizando leituras colorimétrica, turbidimétrica ou leituras de fluorescência. O dispositivo compreende um coletor 101 onde a amostra líquida procedente de uma fonte é introduzida. O líquido pode então passar para uma câmara 103 onde uma ou mais fontes de reagente 104 são injetadas. A câmara inclui um dispositivo misturador 105 que pode ser mecânico, com base em fluxo, ultrassônico, ou com base em qualquer outra tecnologia de mistura conhecida na técnica. Em uma configuração, uma bomba de reagente é conectada à câmara 103 por um capilar para minimizar o volume morto, onde pode ocorrer a difusão da amostra e do reagente. Isto evita inexatidões causadas por uma injeção de reagente que compreenda a maior parte das amostras que foi retrodifundida na bomba de reagente. Em outras configurações, o dispositivo é construído e preparado para evitar este problema, com um bico-de-pato elastomérico ou outros dispositivos de prevenção de refluxo conhecidos na técnica.

[0052] Após a adição de reagente, a amostra líquida passa através de um curso de tubo sensor 110, ao longo do qual se encontra pelo menos um colorímetro, turbidímetro, ou sensor fluorimétrico 106. O colorímetro 106 compreende pelo menos um sensor óptico 107 e pode também incluir pelo menos uma fonte de luz 108. O sensor 107 pode ser

em linha e/ou a um ângulo maior que zero e menor do que 180 graus. Em pelo menos uma configuração, o sensor 107 fica localizado a um ângulo de 90 graus com relação à fonte de luz 108. Pode haver opcionalmente um sensor óptico 107 localizado diretamente acima da fonte de luz, cuja finalidade será ler apenas a saída de luz para referenciar as leituras do colorímetro e do espectrômetro de fluorescência. Quaisquer variações devidas a envelhecimento ou alterações de temperatura poderão ser corrigidas relacionando-as à leitura do sensor 107.

[0053] Em pelo menos uma configuração, as fontes de luz projetam, e detectores, por meio das células, veem a amostra no mesmo plano. Em pelo menos uma configuração, este plano é perpendicular ao curso de tubo sensor, através do qual passa a amostra. Em pelo menos uma configuração, todos os sensores são perpendiculares ao tubo e são posicionados a um mesmo deslocamento, ao longo do tubo, de forma que exatamente o mesmo volume de amostra seja medido simultaneamente por todos os detectores, para que os mesmos tenham um mesmo "quadro" da amostra que flui através do tubo sensor.

[0054] Abaixo e acima do sensor 107 existe um tubo angulado 109. O tubo angulado 109 compreende uma parte da extensão do tubo que se estende ao longo de um caminho que se abre em um ângulo mais horizontal do que o caminho de tubo sensor 110 de ângulo mais vertical. O posicionamento e formato do curso do tubo sensor 110 e do tubo angulado 109 facilitam a migração das bolhas de gás para longe do sensor do colorímetro ou do espectrômetro de fluorescência 106. Em pelo menos uma configuração, o curso do tubo sensor 110 é substancialmente vertical. Em pelo menos uma configuração, pelo menos uma parte do tubo angulado 109 é substancialmente horizontal. Em pelo

menos uma configuração, como ilustrado na figura 6, pelo menos uma parte do tubo angulado 109 tem a forma de um U invertido. Em pelo menos uma configuração, as leituras do sensor são tomadas em sincronização com uma bomba de amostras, de forma que as leituras são tomadas quando a bomba está em seu estágio de admissão, onde o fluxo de amostras é momentaneamente parado. Isto permite que eventuais bolhas fluam para fora do caminho óptico, de forma que uma verdadeira leitura óptica de absorvência ou fluorescência possa ser obtida.

[0055] Como ilustrado na figura 7, em pelo menos uma configuração, o dispositivo 100 compreende mais de um sensor 106a, 106b. Em pelo menos uma configuração, mais de um dos sensores são planares, em relação ao curso do tubo sensor 110. Sensores planares permitem medições simultâneas de mais de um parâmetro. Em pelo menos uma configuração, o dispositivo 100 pode conter um sensor de temperatura, tal como um termistor, RID, termopar, etc., de forma que uma compensação de temperaturas das leituras de absorvência ou fluorescência possa ser feita.

[0056] Em pelo menos uma configuração, após passar através do tubo angulado 109, a amostra é descartada ou devolvida à corrente fluida industrial de onde veio. Como os diferentes sensores fazem medições de parâmetros que são independentes do volume da amostra, o dispositivo pode ser construído e instalado para receber continuamente os líquidos de amostragem e prover contínua medição, sem precisar parar constantemente a entrada de líquido, para controlar o volume de amostras.

[0057] Em pelo menos uma configuração, o dispositivo compreende um mecanismo para aspergir a amostra

antes da respectiva análise pelo(s) sensor(es). A aspersão facilita a remoção de materiais da amostra, que de outra forma iriam prejudicar, impedir ou de outro modo complicar a análise do sensor. Em pelo menos uma configuração, a aspersão é acompanhada pela aeração da amostra com ar, nitrogênio ou qualquer outro gás para remoção de materiais voláteis ou para fazer os materiais reagirem ao gás, com o propósito de eliminar seus efeitos adversos.

[0058] Em pelo menos uma configuração, um ácido, tal como ácido nítrico ou em combinação com um oxidante, tal como peróxido de hidrogênio, são adicionados à amostra antes ou durante a aspersão, para aumentar a taxa de remoção de materiais voláteis indesejados ou reagir aos materiais indesejados.

[0059] Em pelo menos uma configuração, a amostra passa através de um filtro para remoção de partículas grossas, antes de a amostra ser analisada. O filtro pode ter um tamanho de poro entre 10-200 micrômetros. Sensores de fluxo ou pressão podem também rastrear o progresso da amostra por meio do analisador. Em pelo menos uma configuração, a amostra passa através de um resfriador ou aquecedor, para torná-la compatível com as químicas do analisador e do reagente. Em pelo menos uma configuração, o analisador contém um reagente de limpeza para remover a incrustação do interior do analisador. Os agentes de limpeza poderão ser uma ou mais aminas orgânicas, tal como etanolamina ou metoxipropilamina ou um oxidante tal como hipoclorito ou peróxido de hidrogênio. O agente de limpeza pode ser introduzido no analisador por meio de uma válvula de três vias, bomba ou qualquer outro mecanismo adequado.

[0060] Em pelo menos uma configuração, pelo menos um parâmetro é medido de acordo com os métodos e dispositivos divulgados nas Patentes dos EUA 5,326,482, 5,324,665 e 5,302,253. Em pelo menos uma configuração, o analisador compreende um item selecionado de uma lista que consiste de: um corpo de pistão cerâmico, uma bomba solenoide (em lugar da bomba peristáltica), misturadores de fluxos turbulentos estáticos (em lugar de misturadores de tubo espiral ou estáticos). Em pelo menos uma configuração, um detector de vazamento está presente. O detector de vazamentos poderá ser um sensor de pressão no coletor (ou em outra parte do dispositivo) ou um sensor de condutividade posicionado sob o coletor.

[0061] Em pelo menos uma configuração, o dispositivo compreende pelo menos um dos sensores de monitoração revelados na Patente dos EUA 5,734,098. Em pelo menos uma configuração, o dispositivo compreende ainda instrumentos para medir a temperatura, pressão, taxa de fluxo e peso da amostra. Em pelo menos uma configuração, a largura do curso do tubo sensor 110 é ideal para manter a mistura dos reagentes com a amostra. Em pelo menos uma configuração, o dispositivo misturador é construído e instalado para misturar os reagentes com a amostra, na mesma posição em que as leituras do sensor serão tomadas.

[0062] O dispositivo pode ser dimensionado e seus vários componentes podem ser posicionados e construídos de forma que o mesmo possa ser um componente modular de um sistema geral de processamento de fluidos. Isto permitirá mudanças (tal como instalação, remoção, manutenção, e/ou aprimoramento) de apenas um elemento do sistema de

processamento, sem requerer modificação de outras partes ou do sistema como um todo. Em pelo menos uma configuração, pelo menos uma das interfaces compreende vedações elastoméricas. Em pelo menos uma configuração, o dispositivo é acoplado a uma chapa sólida dimensionada para acomodar um tamanho pré-estabelecido, em parede ou suporte. Em pelo menos uma configuração, o coletor do analisador e/ou o alojamento contendo o analisador é dimensionado desta forma. Isto permite que o analisador possa ser utilizado como dispositivo "turnkey" ou "pegboard", da forma como os termos são entendidos na técnica. Em pelo menos uma configuração, o coletor é construído de acordo com os padrões para componentes de distribuição de fluidos de montagem aparente, de acordo com os padrões descritos nas Normas Nacionais Norte-Americanas, ANSI/ISA-76.00.02-2002, ISA (2002). Em pelo menos uma configuração, um ou mais componentes do dispositivo (ou o dispositivo como um todo) são construídos e preparados a partir de um ou mais sistemas de conjuntos de substrato conector em componentes modulares, conforme descrito na Patente dos EUA 7,178,556.

[0063] Em pelo menos uma configuração, um ou mais ingredientes da amostra são adoçados antes da amostra ser analisada pelo(s) sensor(es). Diversos compostos à base de enxofre interferem em várias análises (e em particular na análise colorimétrica). Em pelo menos uma configuração, gás é aspergido para remoção de  $H_2S$  da amostra. Em pelo menos uma configuração, o gás de aspersão é um selecionado de uma lista consistindo de: ar, hidrogênio, nitrogênio, hélio, e qualquer combinação dos mesmos.

[0064] Em pelo menos uma configuração, antes de uma análise de cloreto, a amostra é pré-condicionada

para adoçar os materiais portadores de enxofre da amostra. O enxofre geralmente existe em frações, na forma de sulfetos e tiosulfatos. Embora os métodos da técnica anterior ensinem a adoçar os óxidos sulfúricos fazendo-os reagir com íons de hidrogênio para formar sulfito de hidrogênio ou sulfato de hidrogênio, tais ensinamentos relativos ao adoçamento de tiosulfato requerem reações com peróxido de hidrogênio e fervura, sendo que tais reações por fervura são impraticáveis em um contexto de analisador online. O enxofre e os tiosulfatos, em especial, são particularmente danosos, visto que envenenam a prata utilizada na detecção de cloreto, e arruinam os eletrodos seletivos de íon. Além disso, o sulfeto de prata é insolúvel e pode sujar ou entupir diversos componentes. Além disso, alguns sulfetos são não voláteis, de forma que a aspersão, sozinha, não poderá removê-los. Uma célula BDD é utilizada para remover tais espécies não voláteis.

[0065] Em pelo menos uma configuração, o dispositivo pode executar análise fracional em tempo real. Em um fluxo de processo industrial, é bastante comum que a composição do fluxo mude com o tempo, devido a várias mudanças que ocorrem no sistema. Isto significa que as amostras líquidas que passam por meio dos diferentes locais, em diferentes ocasiões, terão diferentes propriedades. Como o dispositivo pode executar análise contínua, as propriedades de cada fração podem ser continuamente determinadas, conforme são formadas.

[0066] Agora com referência à figura 8, é mostrada uma representação esquemática de alguns componentes presentes em pelo menos uma configuração do presente pedido de patente de invenção. O dispositivo compreende uma válvula de

corte por meio da qual é passada a amostra. Um termômetro mede a temperatura e um filtro graúdo remove materiais particulados maiores. Uma válvula de alívio e um sensor de pressão ficam acima ou abaixo dos sensores colorimétricos. O fluxo e a turbidez também são medidos com equipamentos apropriados. Um segundo filtro fino clarifica mais a amostra, antes da análise colorimétrica. Pelo menos um sensor é utilizado para medir o pH, ferro e cloreto. Cada sensor corresponde a uma fonte de reagente, uma bomba de reagente e uma câmara de mistura. Uma célula BDD poderá ficar acima, abaixo, ou ambos, com relação aos sensores colorimétricos. Uma porta é provida para injeção de soluções de calibração. Em pelo menos uma configuração, a amostra pode ser filtrada por meio de um filtro tangencial, em adição ou em lugar de um filtro graúdo ou filtro fino. Em pelo menos uma configuração, o dispositivo é dividido em dois ramos, para segregar as duas químicas principais e distintas (onde, por exemplo, um ramo é aspergido e o outro não.)

[0067] Em pelo menos uma configuração, o dispositivo compreende uma célula BDD. Alguns ingredientes da amostra, que são resistentes à aspersão e adoçamento químico, podem ser tratados, ao invés disso, com uma célula BDD. Por exemplo, os compostos de sulfoxy interferem com a análise colorimétrica e são difíceis de aspergir ou de adoçar quimicamente. A célula BDD, contudo, oxida os compostos de sulfoxy, oxidando o tiossulfato em sulfato, por exemplo, e desta forma neutraliza os problemas que os compostos de sulfoxy poderiam causar. Em pelo menos uma configuração, a BDD também impõe uma temperatura uniforme dentro da amostra, independente da temperatura da amostra quando a mesma é removida do fluxo de processo industrial. Em pelo menos uma configuração, a



temperatura da amostra é mantida a uma temperatura ideal para uma ou mais das análises a serem executadas.

[0068] Células de eletrodo de BDD são particularmente úteis neste pedido de patente de invenção, visto proverem uma grande faixa potencial sem decompor a água, possuindo um histórico de baixa capacitância, sendo altamente resistentes à natureza áspera das amostras de água do dreno do acumulador, além de serem quimicamente inertes e não tender a absorver os constituintes da amostra. A célula de eletrodo BDD possui um alto potencial para formação de gás, o que permite o uso de tensões muito altas e eficazes para oxidar materiais contendo enxofre e gerar radicais de hidroxila.

[0069] Em pelo menos uma configuração, a célula de eletrodo BDD é um anodo e o catodo é um condutor inerte. O catodo pode ser um item semelhante e/ou selecionado a partir de uma lista consistindo de: carbono, carbono vítreo, platina, aço inoxidável, hastelloy, e qualquer combinação dos mesmos. Em pelo menos uma configuração, a célula de eletrodo BDD fica dentro de um lúmen, possuindo um volume interno entre 5 e 100 ml. Em pelo menos uma configuração, o dispositivo compreende um módulo que possui um eletrodo BDD circundado por uma malha catódica. Em pelo menos uma configuração, ácido nítrico é adicionado à amostra para aumentar sua condutividade e aprimorar a oxidação. Em pelo menos uma configuração, o módulo de eletrodo de BDD contém um orifício superior para remoção de resíduos e ventilação de gás.

[0070] Em pelo menos uma configuração, a célula de eletrodo BDD é utilizada para gerar diversos produtos, incluindo: radicais de hidroxila, ozônio, dióxido de carbono e hipoclorito. Em pelo menos uma configuração, os

produtos BDD são utilizados para destruir contaminantes biológicos, em pelo menos uma parte do dispositivo.

[0071] Em pelo menos uma configuração, o dispositivo fornece informações para um sistema de controle, tal como descrito no Pedido de Patente dos EUA 12/263904. Em pelo menos uma configuração, as leituras de parâmetro determinadas fazem interface com um sistema de controle, resultado em: adição de mais, redução ou cessação de adição de ácido, base, cáustico, inibidor de corrosão, neutralizador, inibidor de filme, água e qualquer combinação dos mesmos. Em pelo menos uma configuração, a amostra é derivada de água do dreno do acumulador.

[0072] Em pelo menos uma configuração, o dispositivo é utilizado para medir propriedades de amostras líquidas diferentes de amostras de água do dreno do acumulador.

[0073] Em pelo menos uma configuração, os níveis de ferro da amostra são medidos da seguinte forma: o reagente e a amostra líquida reagem por um período de tempo, antes da leitura da absorvência, de forma que o ferro insolúvel se torne solubilizado e complexado. Em pelo menos uma configuração, o intervalo de tempo é de pelo menos 2 minutos. Normalmente, os quatro primeiros pontos de amostra em branco são lidos e armazenados como leituras de base para correção das absorvências finais, para incrustação do tubo. Após a injeção de reagente, a amostra submetida à reação é bombeada por um determinado tempo, 7 segundos, para colocação do pico da amostra no caminho óptico do colorímetro. Após dois minutos, uma série de leituras é feita (tal como 20), e os resultados são ponderados.

[0074] Para cada comprimento de onda, as

leituras em branco das amostras puras são subtraídas daquelas tomadas depois de dois minutos. Então, a absorvência corrigida a 690 nm é subtraída da absorvência a 560 nm. O valor resultante é colocado em uma equação de calibração simples da forma  $[Fe] = k \times Abs$ , onde Abs é a absorvência final corrigida. A vantagem da etapa de 690 nm em branco pode ser apreciada por meio da figura 9, que mostra os resultados para amostras para as quais foi adicionada turbidez. A correção é um aprimoramento, com relação a não correção. Outra vantagem é a correção para alterações na absorvência causadas pelo tampão, tal como solubilização de materiais suspensos.

[0075] Em pelo menos uma configuração, o cloreto é medido como segue: A fluorescência da lucigenina em solução ácida é resfriada por ânions, tais como  $Cl^-$  e  $HS^-$ . Este é o indicador mais sensível para cloreto, com um  $K_{sv} = 390 \text{ M}^{-1}$ . Uma resposta linear ao cloreto é obtida com  $F^0/F - 1$ , onde  $F^0$  é a intensidade de fluorescência para nenhum cloreto, e F é a intensidade de fluorescência medida da amostra contendo cloreto. A curva de resposta é determinada durante uma calibração a dois pontos. Para o procedimento de análise, a amostra é acidificada e então aspergida para remoção de  $H_2S$  interferentes. Depois é adicionada lucigenina e a amostra misturada flui através do espectrômetro de fluorescência. Os primeiros quatro pontos de amostra em branco são lidos como absorvência e fluorescência de base. Arranjos de dados são coletados conforme a amostra misturada flui através do espectrômetro de fluorescência. A figura 5 mostra plots da resposta para 0 ppm e 150ppm de cloreto. Uma curva de fluorescência é vista para ser temperada por um fator de 2, no plot de 1.50ppm. A curva de transmitância para a lucigenina

mostra um pico onde a curva de fluorescência atinge o pico e este é o ponto onde o cloreto é calculado. Outros pontos também podem ser utilizados, visto que a relação corrige a concentração de reagente. A absorvência de pico corrigida é calculada subtraindo-se a fluorescência de base do pico. De forma semelhante, a fluorescência corrigida é encontrada subtraindo-se a fluorescência de base do pico. A relação dos dois valores corrigidos é utilizada na equação de calibração, para obtenção da concentração de cloreto na amostra.

[0076] Em pelo menos uma configuração, o cloreto é medido como segue: um reagente, tal como nitrato de prata, é adicionado à amostra e os valores de absorvência de base são obtidos. A amostra é lida enquanto flui, dando-se 6-8 segundos para formação da turbidez. A figura 10 mostra as respostas de turbidez e transmitância, conforme a amostra flui através do dispositivo. Curvas bem diferentes são vistas, dependendo da concentração de cloreto. Formações duplas ocorrem acima de 10 ppm, onde os tempos dos picos variam com a concentração. Este efeito não permite o uso de métodos de amostra estática, visto que o tempo de eluição não é conhecido. (Em uma configuração aqui, a turbidez é medida no pico da amostra fluente e não depois de um tempo especificado, visto que a posição de pico irá variar com a concentração de cloreto.) Os melhores resultados foram obtidos quando o segundo pico de transmitância foi utilizado. Correção de base é aplicada à absorvência de pico da qual a concentração de cloreto é derivada. Conforme visto na figura 11, a resposta é não linear e uma polinomial da ordem de 2 foi adaptada aos dados. Utilizando equações padrão, os coeficientes para os termos  $Abs^2$  e  $Abs$  são calculados durante uma calibração a três pontos.

Opcionalmente, em baixas concentrações de cloreto, apenas o termo Abs pode ser utilizado, visto que a resposta é quase linear.

[0077] Embora o presente pedido de patente de invenção possa ser incorporado de muitas formas diferentes, aqui são descritas em detalhes e mostradas nos desenhos as configurações preferidas específicas do presente pedido de patente de invenção. A presente divulgação é uma exemplificação dos princípios do presente pedido de patente de invenção e não se destina a limitar o presente pedido de patente de invenção às configurações específicas ilustradas. Todas as patentes, pedidos de patente, documentos científicos e quaisquer outros materiais referenciados e aqui mencionados são aqui incorporados, integralmente, por referência. Além disso, o presente pedido de patente de invenção abrangerá quaisquer combinações possíveis de algumas ou todas as diferentes configurações aqui descritas e aqui incorporadas.

[0078] A divulgação acima pretende ser ilustrativa, e não exaustiva. Esta descrição irá sugerir muitas variações e alternativas para qualquer pessoa com experiência na técnica. É pretendido que todas estas alternativas e variações sejam incluídas dentro do escopo das reivindicações, onde o termo "compreendendo" significará "incluindo, sem limitações". As pessoas familiarizadas com a técnica poderão reconhecer outras configurações equivalentes às aquelas configurações específicas aqui descritas, sendo que tais equivalentes também pretendem ser abrangidos pelas reivindicações.

[0079] Todas as escalas e parâmetros aqui apresentados deverão ser entendidos como abrangendo todas e

quaisquer subescalas incluídas nos mesmos, e cada número entre os pontos extremos. Por exemplo, uma escala especificada de "1 a 10" deve ser considerada como incluindo todas e quaisquer subescalas entre (e inclusive) o valor mínimo de 1 e o valor máximo de 10. Ou seja, todas as subescalas começando com um valor mínimo de 1 ou mais (1 a 6,1, por exemplo) e terminando com um valor máximo de 10 ou menos, (2,3 a 9.4, 3 a 8, 4 a 7, por exemplo) e, por fim, cada um dos números 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, e 10 contidos dentro da escala.

[0080] Isto conclui a descrição das configurações preferidas e alternativas do presente pedido de patente de invenção. As pessoas com experiência na técnica poderão reconhecer outras configurações equivalentes à configuração específica aqui descrita, sendo que tais equivalentes deverão ser abrangidos pelas reivindicações aqui anexas.

Legenda da Figura 8

- T1) Fluxo de amostra tangencial
- T2) Corte
- T3) Agente de limpeza
- T4) Soluções de calibração
- T5) Bomba de amostra
- T6) Misturador
- T7) Pigmento de pH
- T8) Colorímetro de pH
- T9) Reagente de ferrozina
- T10) Colorímetro de Fe
- T11) Sensor de pressão
- T12) Ramo de pH e Fe
- T13) Fora
- T14) Ar

- T15) Aspersão de célula
- T16) Ácido
- T17) Bomba de Aspersão de Amostra
- T18) Luci
- T19) CLF Espectrômetro de Fluorescência
- T20) EA
- T21)  $\text{AgNO}_3$
- T22) CLT Colorímetro
- T23) Ramo de Cloreto

### REIVINDICAÇÕES

1. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" o método compreendendo as etapas de: posicionamento da amostra dentro de um aparelho, o aparelho compreendendo uma célula de diamante dopada com boro (BDD), uma câmara e, pelo menos, uma fonte de reagente estruturada e disposta para alimentar, pelo menos, um reagente químico na câmara; pré-condicionamento da amostra ao realizar uma ou mais etapa(s) de pré-condicionamento que inclui(em) passar a amostra através de uma célula BDD, oxidando, assim, os compostos sulfóxi dentro da amostra através da célula BDD; após o pré-condicionamento, adição de, pelo menos, um reagente químico à amostra na câmara, pelo menos, um reagente químico capaz de induzir um efeito óptico mensurável, quando adicionado à amostra, que é diretamente relacionado a, pelo menos, uma propriedade; mistura de, pelo menos, um reagente químico com a amostra na câmara para formar uma mistura; movimento da mistura ao longo de um sensor óptico;; medição de, pelo menos, duas propriedades ópticas da mistura para determinar um efeito óptico medido da amostra; e dedução do valor de, pelo menos, uma propriedade ao comparar o efeito óptico medido aos valores predeterminados associados a, pelo menos, uma propriedade; caracterizado por o efeito óptico medido ser independente do volume da amostra e independente do volume de, pelo menos, um reagente químico adicionado à amostra.

2. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, pelo menos, uma propriedade ser um item selecionado de uma lista consistindo



em: pH, concentração de ferro, concentração de cloreto e qualquer combinação respectiva.

3. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, pelo menos, duas propriedades ópticas compreenderem, pelo menos, um dentre um efeito colorimétrico, um efeito de turbidez ou um efeito fluorescente.

4. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a medição e análise de, pelo menos, duas propriedades ópticas da amostra predominantemente líquida para determinar o efeito óptico medido compreender (i) determinar um nível de absorbância em um comprimento de onda específico que é um ponto isosbéstico para todos os valores de, pelo menos, uma propriedade; e (ii) determinar, pelo menos, um outro nível de absorbância para um outro comprimento de onda, e em que a etapa de dedução do valor de, pelo menos, uma propriedade compreende comparar os dois níveis de absorbância com dados pré-determinados e correlacionar os dois níveis de absorbância com níveis de absorbância conhecidos de um valor específico de, pelo menos, uma propriedade.

5. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a determinação do efeito óptico medido compreender, ainda, a relação entre os níveis de absorbância determinados no ponto isosbéstico e o outro comprimento de onda, de modo que o efeito óptico medido compreenda uma relação dos dois níveis de absorbância.

6. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a medição e análise de, pelo menos, duas propriedades ópticas da amostra para determinar o efeito óptico medido compreender (i) determinar um nível de fluorescência em um comprimento de onda específico que é um ponto isosbéstico para todos os valores de, pelo menos, uma propriedade; e (ii) determinar, pelo menos, um outro nível de fluorescência para um outro comprimento de onda, e em que a etapa de dedução do valor de, pelo menos, uma propriedade compreende correlacionar uma relação dos dois níveis de fluorescência a uma relação conhecida de níveis de fluorescência de um valor específico de, pelo menos, uma propriedade.

7. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a medição e análise de, pelo menos, duas propriedades ópticas da amostra para determinar o efeito óptico medido compreender (i) determinar um nível de absorbância em um comprimento de onda específico que é um ponto isosbéstico para todos os valores de, pelo menos, uma propriedade; e (ii) determinar um nível de fluorescência para um outro comprimento de onda e em que a etapa de dedução do valor de, pelo menos, uma propriedade compreende correlacionar uma relação do nível de absorbância e do nível de fluorescência a uma relação de controle de um valor conhecido de, pelo menos, uma propriedade.

8. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aparelho

compreender, ainda, uma fonte de luz.

9. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aparelho compreender, ainda, uma fonte de luz posicionada alinhada ou perpendicular ao sensor óptico.

10. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 9, em que o aparelho compreende, pelo menos, duas fontes de luz e sensores ópticos correspondentes alinhados às fontes de luz, um caminho entre as fontes de luz e os sensores ópticos correspondentes sendo substancialmente perpendicular a um caminho de fluxo da mistura, cada um dos sensores ópticos sendo estruturado e disposto para medir uma propriedade óptica do mesmo volume da mistura na mesma região do caminho de fluxo que os outros sensores ópticos, caracterizado por o método compreender, ainda: ligação de, pelo menos, duas fontes de luz; e tomada de leituras dos sensores ópticos correspondentes.

11. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a ligação de, pelo menos, duas fontes de luz e pela tomada de leituras dos sensores ópticos correspondentes serem realizadas simultaneamente.

12. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aparelho compreender, ainda, um caminho de fluxo de sensor verticalmente angulado através do qual a mistura flui e em que a medição de, pelo menos, duas propriedades ópticas compreende a passagem

horizontal através da mistura da luz que passa ao sensor óptico.

13. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o aparelho compreender, ainda, um tubo a jusante do sensor, pelo menos, uma parte do tubo sendo mais alta que o sensor e se estendendo em um ângulo mais horizontal que o caminho de fluxo do sensor verticalmente angulado, o tubo sendo estruturado e disposto para facilitar a migração de bolhas de gás para longe do sensor, em que o tubo tem uma forma selecionada da lista consistindo em: forma de U invertido, dobrada, curva e angular.

14. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as medições de temperatura serem feitas para corrigir os efeitos da temperatura.

15. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA" de acordo com a reivindicação 1: caracterizado por o aparelho compreender, ainda, uma fonte de gás; a etapa de pré-condicionamento da amostra compreendendo, ainda, a adição de um material de pré-aspersão à amostra e, em seguida, a aspersão da amostra na fonte de gás a montante do sensor, em que adição de um material de pré-aspersão à amostra compreende a adição de, pelo menos, um item selecionado da lista consistindo em: ácido, peróxido de hidrogênio e qualquer combinação respectiva, de modo que o material de pré-aspersão aumente a taxa de expulsão de materiais indesejados da amostra.

16. "MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA

PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA” de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aparelho ter uma interface com um sistema de controle que conduz, pelo menos, algumas das operações de um fluxo de processo químico do qual a amostra foi retirada, o valor deduzido de, pelo menos, uma propriedade que resulta no sistema de controle implementando uma contramedida em resposta a, pelo menos, uma propriedade.

17. “MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA” de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, pelo menos, um reagente químico ser selecionado da lista consistindo em: púrpura de bromocresol, fluoresceína, ácido pirenotetrassulfônico (PTSA), ácido 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfino-tetrassulfônico, hidrato tetrassódico (TPPTSA), azul de calceína, ferrozina, nitrato de prata, ácido tioglicólico, amônia, tampão de pH, redutor de ferro, corante fluorescente, lucigenina e qualquer combinação respectiva.

18. “MÉTODO PARA MEDIR PELO MENOS UMA PROPRIEDADE DE UMA AMOSTRA PREDOMINANTEMENTE LÍQUIDA” de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender, ainda, a etapa de adição de um removedor de incrustações a, pelo menos, um item utilizado para medir uma propriedade da amostra, o removedor sendo um item selecionado de uma lista consistindo em: etanolamina, metoxipropilamina, hidróxido de amônia, hipoclorito, peróxido de hidrogênio, ácido nítrico e qualquer combinação respectiva.

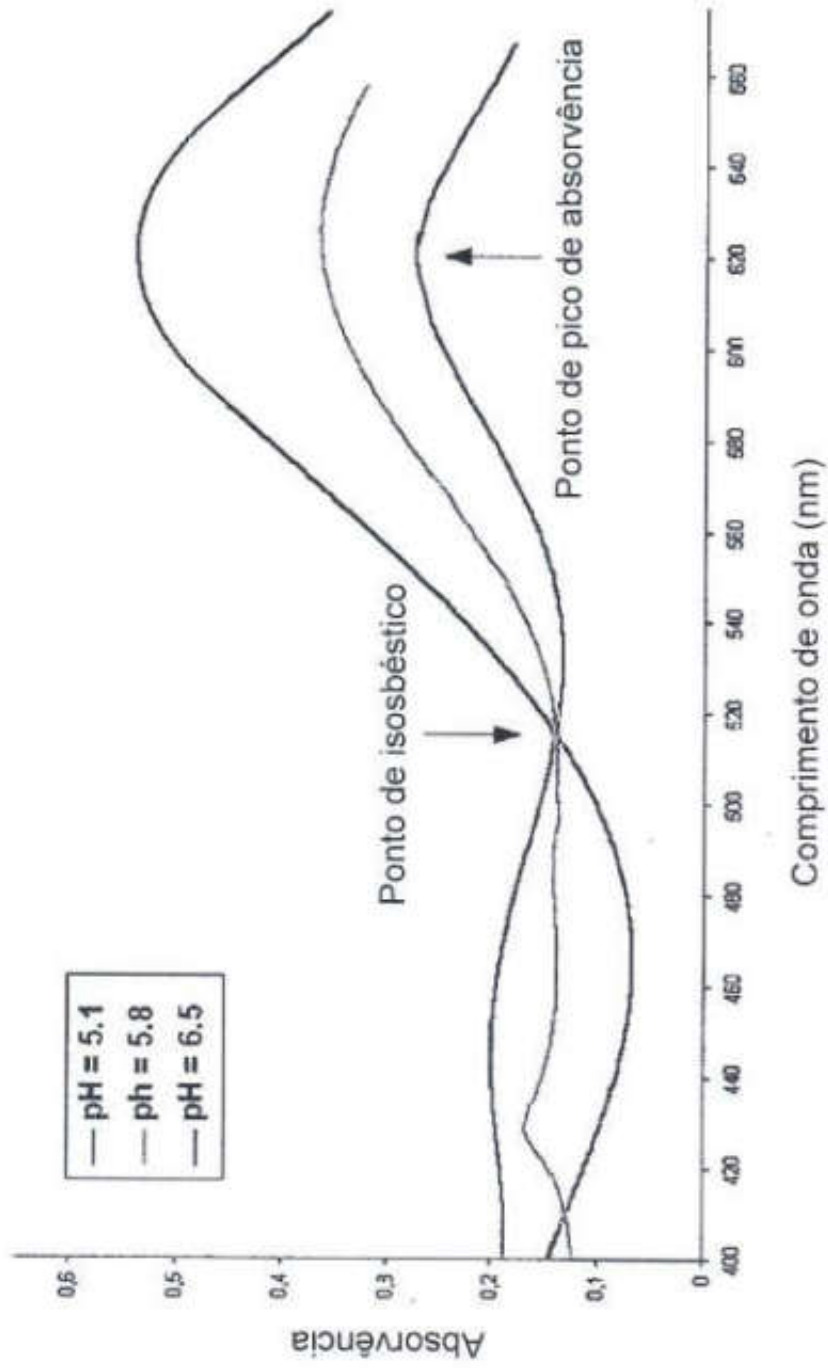


FIG.1

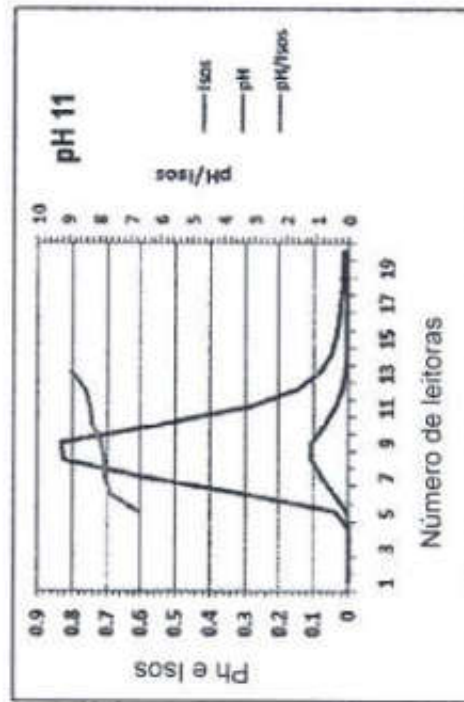
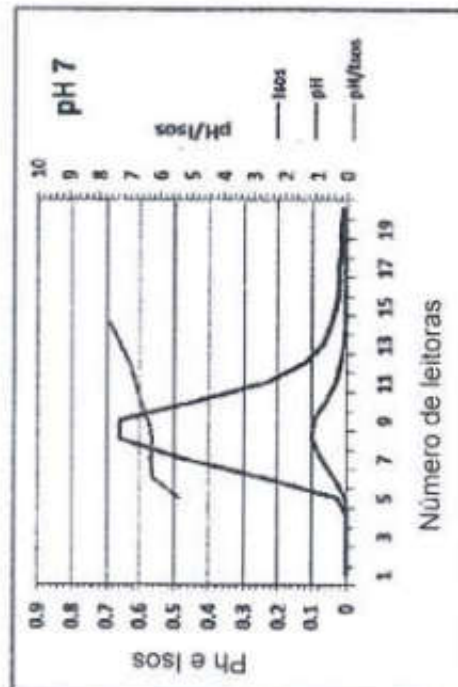
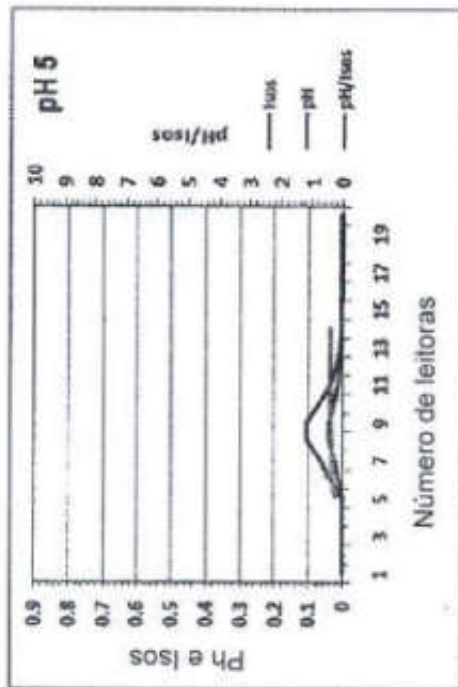


FIG.2

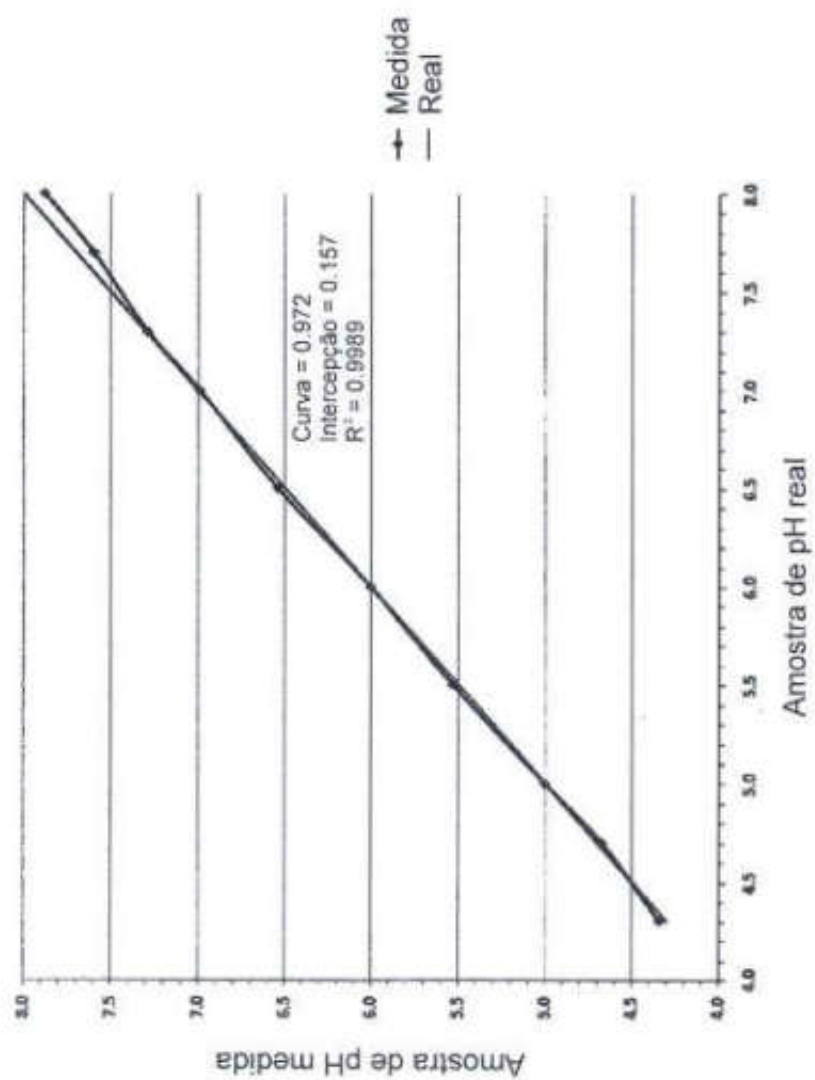
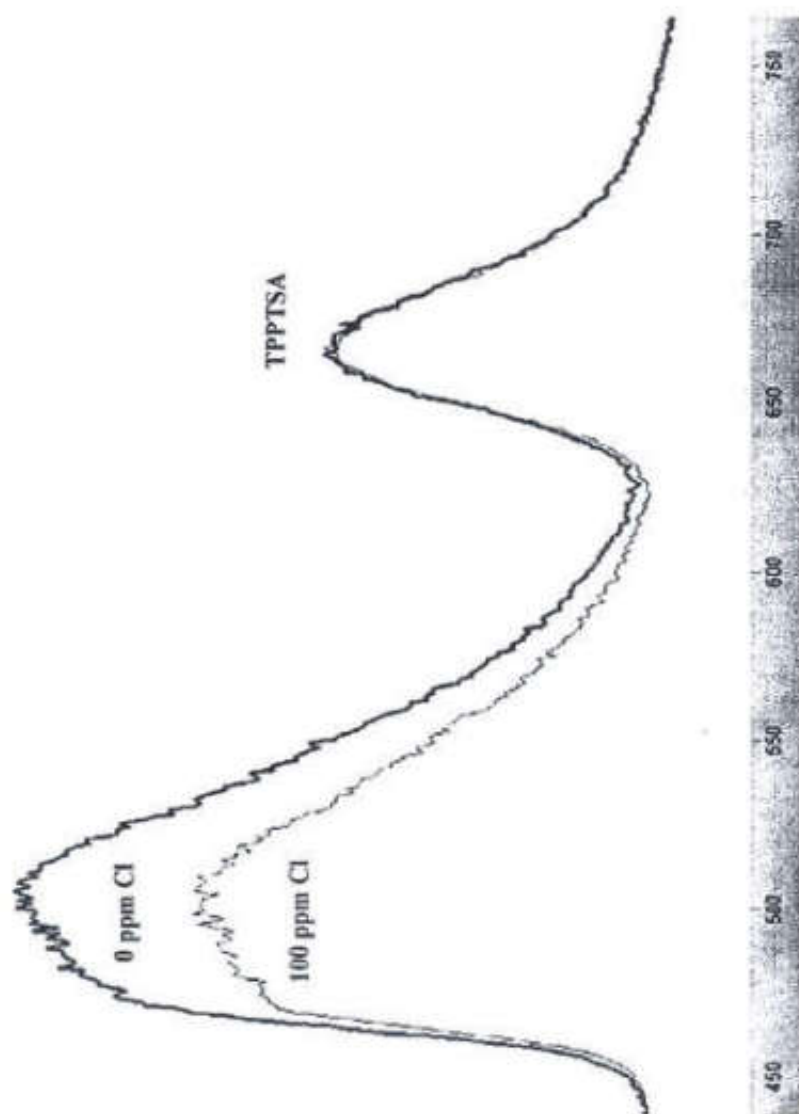


FIG.3





Comprimento de onda (nm)

FIG.4

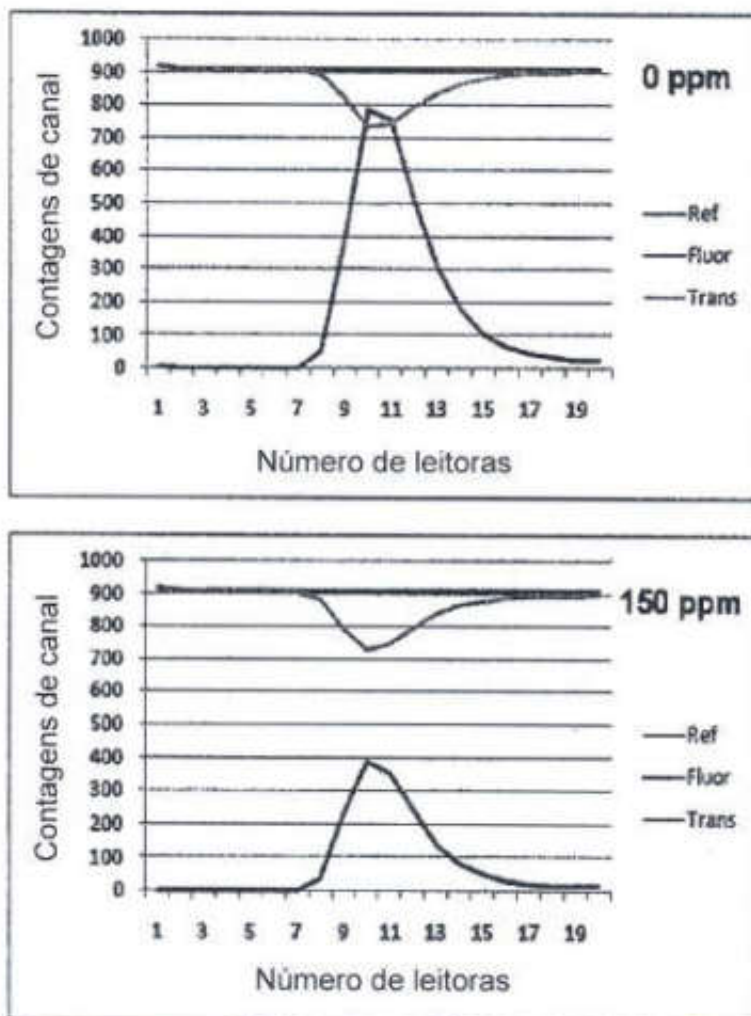


FIG.5

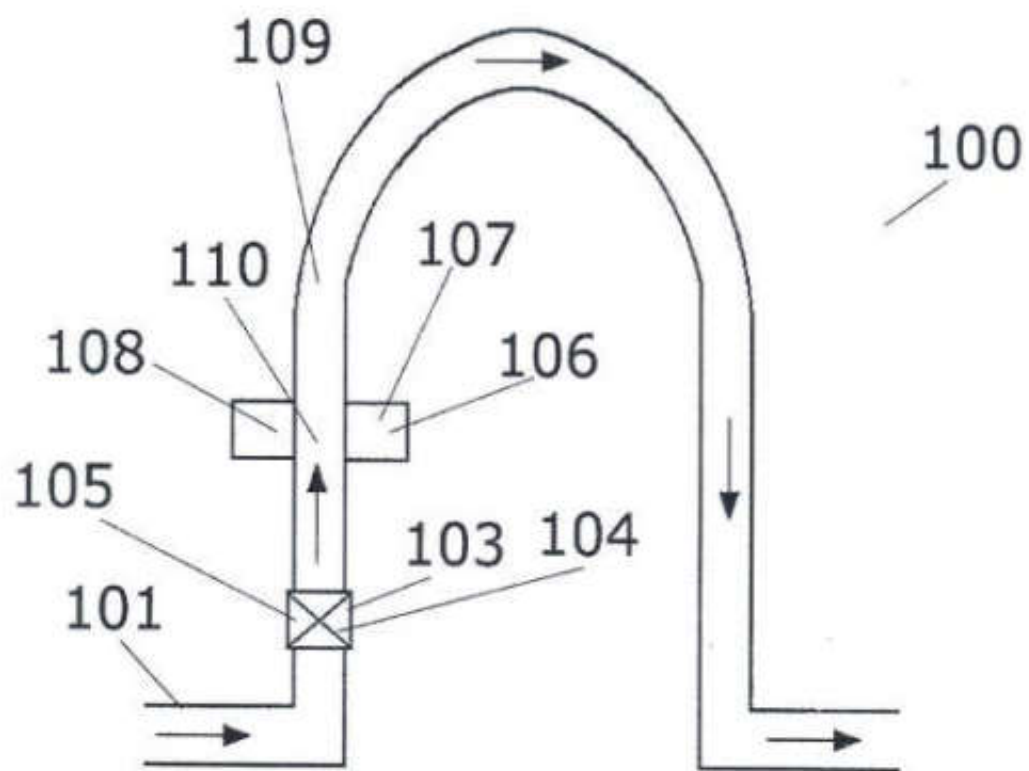


FIG.6

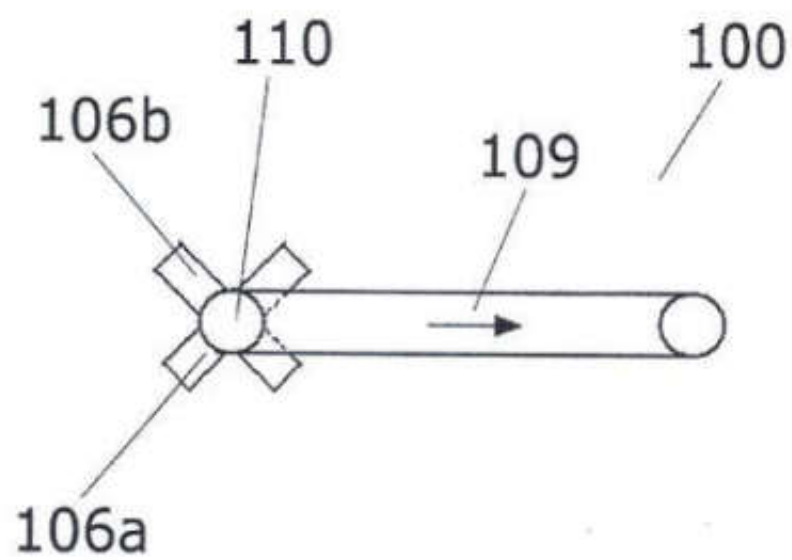


FIG. 7

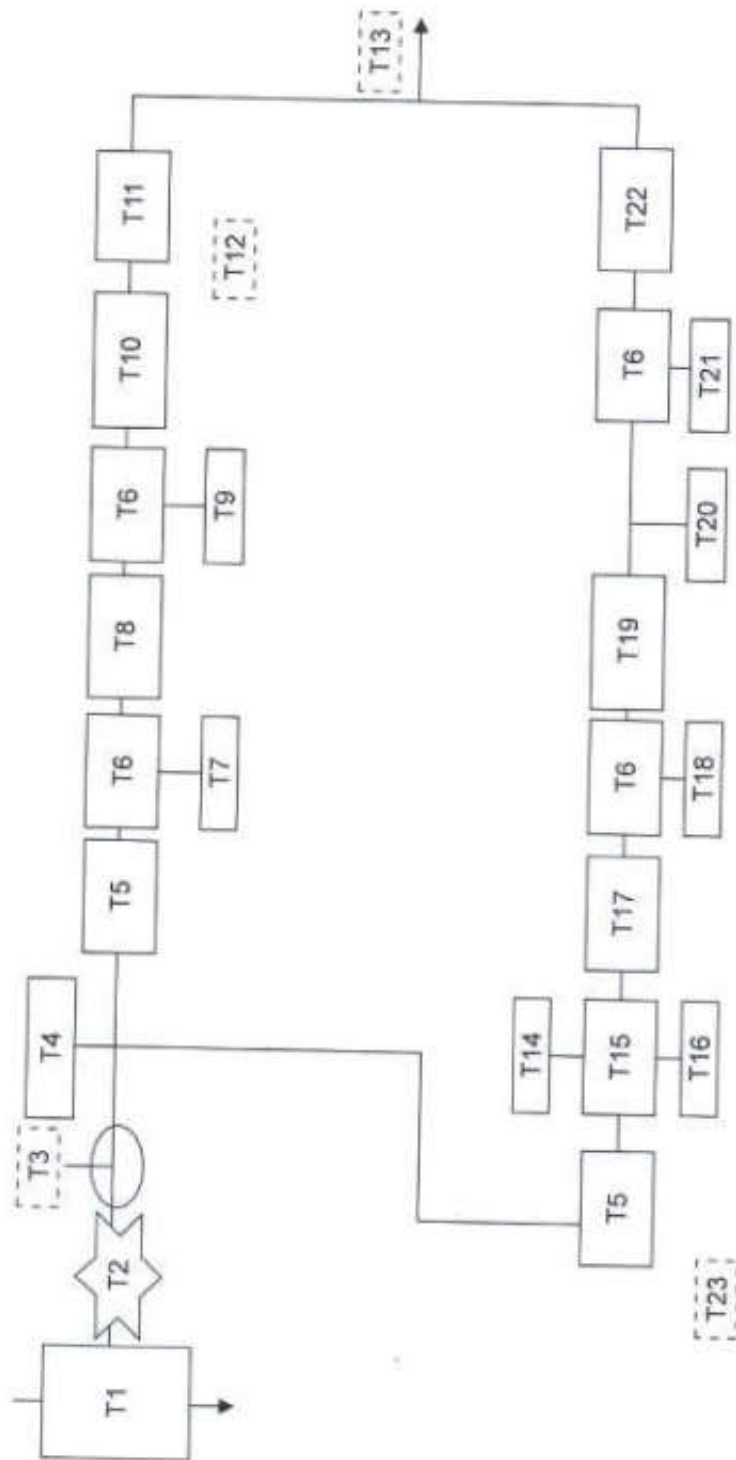


FIG.8

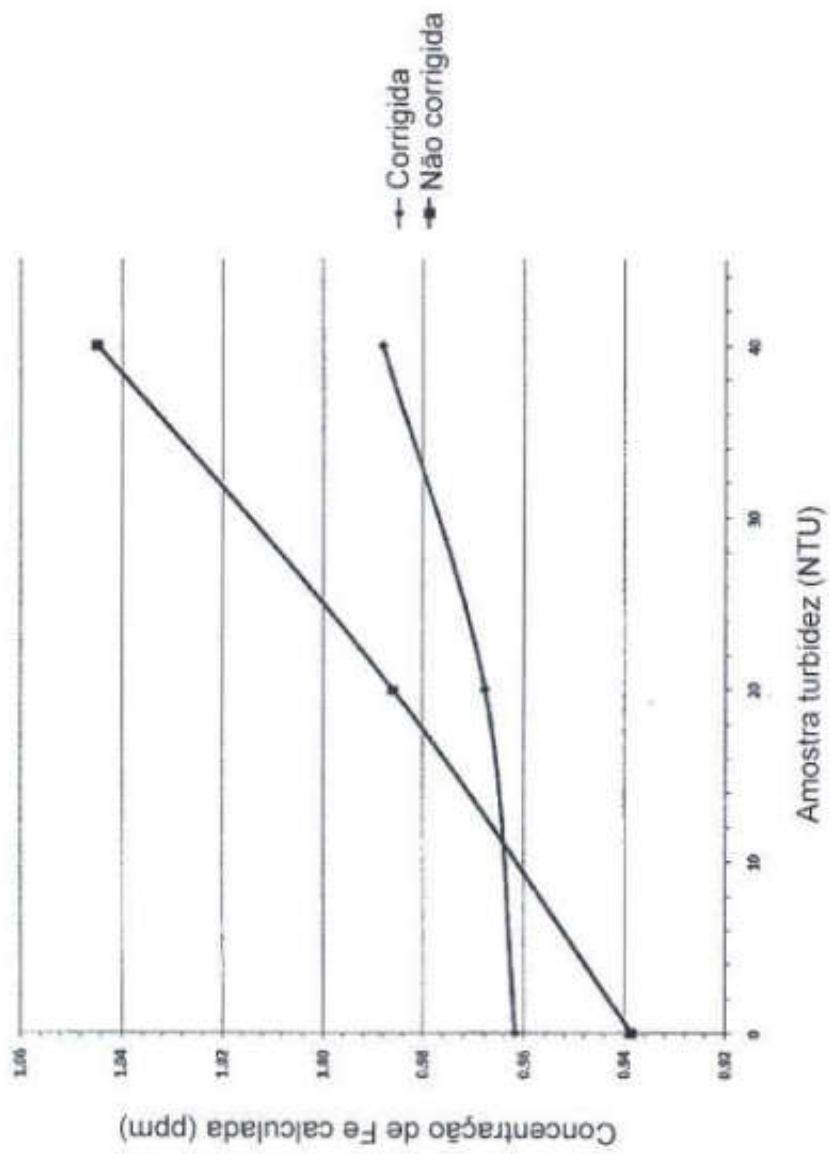


FIG.9

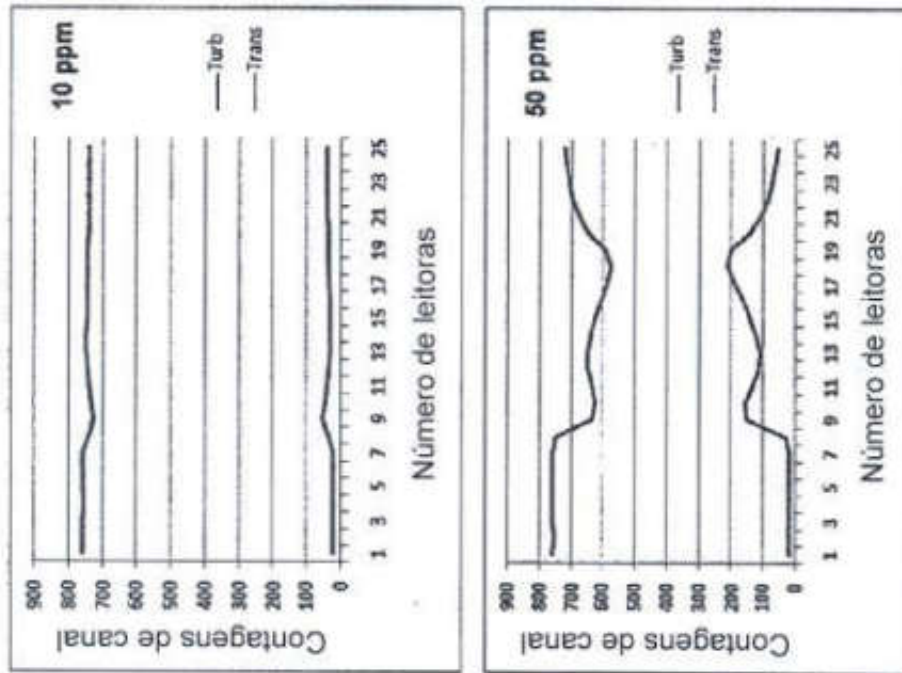


FIG.10

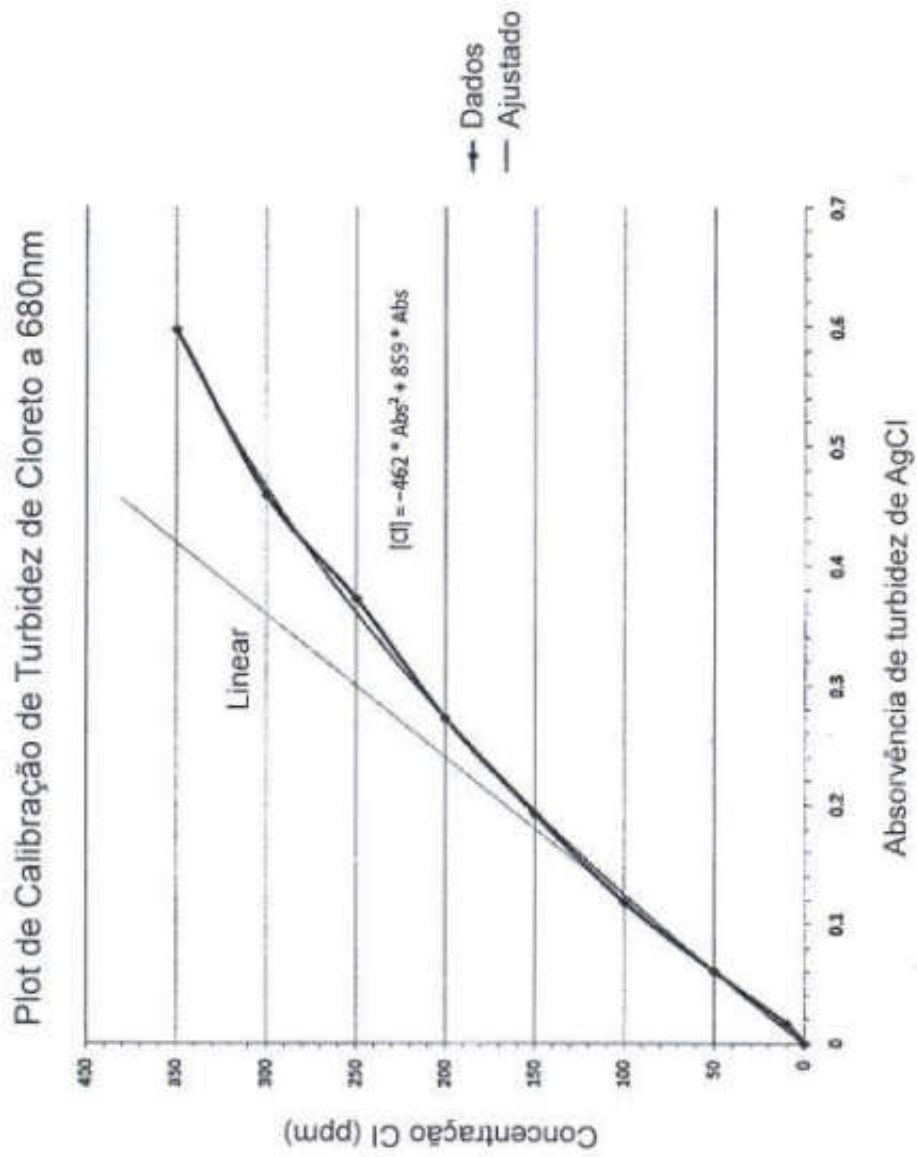


FIG.11