



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104487949 B

(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201380039642.6

(22)申请日 2013.07.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104487949 A

(43)申请公布日 2015.04.01

(30)优先权数据
13/557,761 2012.07.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.01.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/051932 2013.07.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/018702 EN 2014.01.30

(73)专利权人 纳尔科公司
地址 美国伊利诺斯州

(72)发明人 王瑾 尼格尔·P·希尔顿
S·弗格森 G·L·斯卡特古德

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

(51)Int.Cl.
G06F 11/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2012053861 A1,2012.03.01,说明书第[0004],[0022]-[0023]段,图2.

CN 101273313 A,2008.09.24,全文.

US 5094958 A,1992.03.10,全文.

US 2011282614 A1,2011.11.17,全文.

Ralf Zimmerschied等.《Nonlinear time constant estimation and dynamic compensation of temperature sensors》.《Control Engineering Practice》.2010,第18卷(第3期),300-310.

审查员 王倩

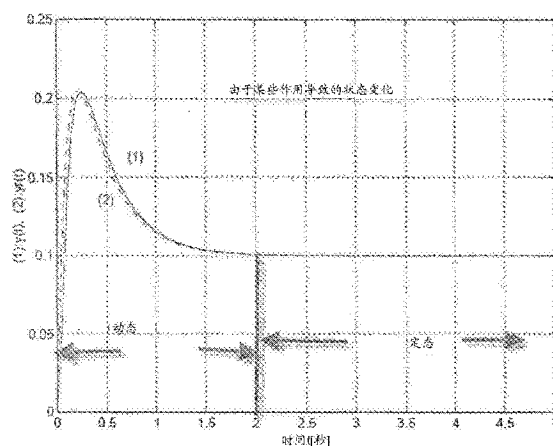
权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54)发明名称

基于分析器的控制系统和算法的设计开发和实施

(57)摘要

校正在工业设施中使用的化学传感器的测量结果的方法。该方法包括校正已知在特定识别的情况的稳态和动态下发生的误差。该方法允许校正由于空载时间发生的误差、虚零点测量结果和非线性扰动。该方法结合自动测量技术并且人们知晓如何渐进地学习和改善校正的准确性。



1. 一种校正在化学过程系统中传感器采集的过程变量的测量结果中的误差的方法, 所述传感器检测pH、氯化物、铁、以及氮和总氮中的至少一种以预测是否有盐和/或腐蚀性物质的形成将要发生, 所述化学过程系统的特征在于导致所述测量结果中的至少一些是错误的性质, 所述方法包括下述步骤:

识别由动态因子导致的所述误差的分量, 所述误差的该分量是通过至少一次获取在所述系统中的传感器测量结果并且记录该测量结果如何偏离所述过程变量的目标正确测量结果的相对于时间的改变的量而确定的;

识别所述误差的稳态因子分量, 所述误差的该分量是通过至少一次获取传感器测量结果和记录所述测量结果偏离所述过程变量的所述目标正确测量结果的相对于时间的固定量而确定的;

识别由其他因子导致的所述误差的分量;

以及改变所述测量结果来消除由稳态因子、动态因子和其它因子导致的所述误差, 其特征在于所述传感器与分析器进行信息通信, 且所述分析器与控制器进行信息通信, 所述传感器被构造和布置成获取所述过程变量的原始测量结果, 所述分析器校正所述传感器的测量结果和/或所述盐和/或腐蚀性物质的形成的计算结果中的所述误差, 所述控制器采集所校正的测量结果和/或计算结果, 并且如果所述校正的测量结果和/或计算结果在预定的可接受的值的范围之外, 则制定纠正措施来将所测量的和/或计算的改变到在所述可接受的范围内的值。

2. 如权利要求1所述的方法, 其中在通过所述传感器检测到所述测量结果的稳态值之前制定所述纠正措施。

3. 如权利要求1所述的方法, 其中所述传感器还检测以下中的至少一种: 氧化还原电位、温度、压力、工艺流流速、溶解的固体和悬浮的固体。

4. 如权利要求1所述的方法, 其中存在至少三个传感器, 其中所述三个传感器中的每一个向所述分析器传递原始测量结果, 如果所述原始测量结果中的至少一个在对于在其下进行测量的特定情况所预期的预定设置点的范围内, 则所述分析器在其计算中使用这些原始测量结果的平均值作为输入, 如果所述原始测量结果中没有一个在对于在其下进行测量的特定情况所预期的预定设置点的范围内, 则所述分析器在其计算中使用历史预期值作为输入。

5. 如权利要求1所述的方法, 其中所述过程变量的原始测量结果是铁浓度, 所述方法还包括: 忽略指示零铁浓度的所有传感器读数, 并且在1周时间段内使用回归分析调节所测量的铁浓度。

6. 如权利要求1所述的方法, 其中所述纠正措施包括添加其效果在本质上是非线性的化学品, 所述分析器校正所述纠正化学品的所述非线性效果。

7. 如权利要求1所述的方法, 其中所述化学过程系统选自以下: 化工厂、精炼厂、炼油厂、食物处理设施、制造厂、化工厂、蒸馏塔、水过滤厂、生产厂、废物处理设施、水处理设施、或其任何组合。

8. 如权利要求1所述的方法, 其中所述制定的纠正措施包括控制向所述化学过程系统加入的以下中的至少一种的用量: 水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、异丙胺、二正丙胺、二异丙胺、正丁胺、仲丁胺、1-氨基-2,

2-二甲基丙烷、2-氨基-2-甲基丁烷、2-氨基戊烷、3-氨基戊烷、吗啉、单乙醇胺、乙二胺、丙二胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基异丙醇胺、甲氧基乙胺、哌啶、哌嗪、环己胺、N-甲基乙醇胺、N-丙基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N-二乙基氨基乙氧基乙醇、N-甲基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、叔丁基乙醇胺、叔丁基二乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、二正丁胺、三正丁胺、二异丁胺、乙基-正丁胺、戊胺、2-氨基-2,3-二甲基丁烷、3-氨基-2,2-二甲基丁烷、2-氨基-1-甲氧基丙烷、二丙胺、单戊胺、正丁胺、异丁胺、3-氨基-1-甲氧基丙烷,或其任何组合。

9. 如权利要求1所述的方法,其中所述化学过程系统是炼油厂,所述方法还包括:

(a) 将机会原油引入之前包含不同种类的原油的所述炼油厂的原油单元,所述机会原油的性质与所述之前的原油如此不同以致它破坏所述单元的所述稳态,包括导致在氯化物浓度中的腐蚀诱导尖峰;

(b) 所述传感器在所述原油单元的一个或更多个点测量和/或预测与系统参数相关联的性质;

(c) 确定与所述测量的和/或预测的性质相关联的最佳范围;

(d) 如果所述测量的和/或预测的性质在与所述性质相关联的所述最佳范围之外,导致流入工艺流的组合物的变化,所述组合物能够以使所述测量的和/或预测的性质在所述最佳范围的方式调节与所述系统参数相关联的所述性质。

基于分析器的控制系统和算法的设计开发和实施

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是2008年11月3日递交的美国专利申请12/263,904的部分继续申请。

[0003] 关于联邦政府赞助的研究或开发的声明

[0004] 不适用。

[0005] 发明背景

[0006] 本发明大体上涉及用于化学过程系统的基于分析器的控制系统和算法。如例如在美国专利5,503,006、5,425,267、5,965,785、US 5,326,482、4,335,072、美国公布的专利申请2010/0108566和2012/0053861 A1、UK专利1,198,734和国际专利申请2008/005058、2004/044266和03/006581中描述的,化学和工业设施使用多种复杂的设备,其通常经受恶劣的化学和物理条件。因此,许多技术已被开发来监测设备的条件、效率和预期的寿命。这样的技术包括历史系统,其从化工厂内的各种源中收集和存档数据。美国专利申请12/899,250描述使用历史和其他数据的许多方法。

[0007] 监测设备通常包括在其中测量并记录多种过程变量的系统。美国公布的专利申请2009/0149981 A1描述了一个这样的系统。然而,这样的系统经常产生大量的数据,其中只有一小部分的数据被有用地跟踪来检测异常情况,并且从那些系统中得到的信息具有有限的实际用途。

[0008] 在防腐背景下,监测器测量的三个最有用的数据集是pH、金属(尤其是铁)离子浓度、和氯离子浓度。理想地,被监测的数据尽可能地接近实时,因此在极端浓度的产生导致腐蚀或以其他方式损害设施之前,可以应用对极端浓度的产生的纠正技术。不幸地,当前的监测技术提供大量的假数据,因此如果不是不可能,实时监测也是非常困难的。此外,当不需要昂贵的纠正化学品的添加时,假数据可以导致昂贵的纠正化学品的浪费。结果,真正自动的纠正化学供给系统是不可行的,并且通常需要人操作者来防止针对“假警报”的纠正化学品的添加,从而增加操作成本。

[0009] 因而存在对监测化工厂中的情况的改进的方法的明确的需要和实用。本部分描述的技术不意图构成承认本文引用的任何专利、出版物或其他信息相对于本发明是“现有技术”,除非特别指定如此。另外,该部分不应当被解释成为意味着已经进行了检索或者不存在其他如37C.F.R. §1.56(a)中界定的有关的信息。

[0010] 发明简述

[0011] 本发明的至少一个实施方式涉及校正在化学过程系统中由传感器采集的过程变量的测量结果中的误差的方法。该系统的特征在于导致所述测量结果中的至少一些是错误的性质。所述方法包括下述步骤:1) 识别由动态因子导致的所述误差的分量,所述误差的该分量是通过至少一次获取在所述系统中的传感器测量结果并且记录该测量结果如何偏离所述过程变量的目标正确测量结果的相对于时间的改变的量而确定的;2) 识别所述误差的稳态因子分量,所述误差的该分量是通过至少一次获取传感器测量结果和记录所述测量结果偏离所述过程变量的所述目标正确测量结果的相对于时间的固定量而确定的;3) 识别由其他因子导致的所述误差的分量;以及4) 改变所述测量结果来消除由稳态因子、动态因子

和未知因子导致的所述误差。

[0012] 该传感器可以与分析器进行信息通信,且所述分析器可以与控制器进行信息通信。所述传感器可以被构造和布置成获取所述过程变量的原始测量结果。所述分析器可以校正所述传感器的测量结果中的误差。所述控制器可以采集所校正的测量结果。如果所述校正的测量结果在预定的可接受的值的范围之外,它可以制定纠正措施来将所测量的值改变到在所述可接受的范围内的值。可以在通过所述传感器检测到所述测量结果的所述稳态值之前制定所述纠正措施。

[0013] 所述过程变量可以是选自由以下组成的列表的一个项目的测量结果:氧化还原电位、pH、某些化学品或离子的水平(例如凭经验、自动地、荧光法、电化学法、比色法确定的、,直接测量的,计算的)、温度、压力、工艺流流速、溶解的固体和悬浮的固体。

[0014] 可以存在至少三个传感器,并且三个传感器中的每一个可以向所述分析器传递原始测量结果。如果所述原始测量结果中的至少一个在对于在其下进行测量的特定情况所预期的预定设置点的范围内,则所述分析器可以在其计算中使用这些原始测量结果的平均值作为输入,如果所述原始测量结果中没有一个在对于在其下进行测量的特定情况所预期的预定设置点的范围内,则所述分析器在其计算中使用历史预期值作为所述输入。

[0015] 所述过程变量可以是离子浓度。所述方法还可以包括以下步骤:忽略指示零铁浓度的所有传感器读数,并且在1周时间段内使用回归分析调节所测量的铁浓度。所述纠正措施可以包括添加其效果在本质上是非线性的化学品。所述分析器可以在其校正中校正所述纠正化学品的非线性效果。所述纠正措施可以包括添加服从空载时间的约束条件的化学品,并且所述分析器在其测量中校正那些效果。所述过程系统可以是选自由以下组成的列表的一个项目:化工厂、精炼厂、炼油厂、食物处理设施、制造厂、化工厂、蒸馏塔、水过滤厂、生产厂、废物处理设施、水处理设施、以及其任何组合。

[0016] 附图简述

[0017] 下面特定参考附图来描述本发明的详细说明,附图中:

[0018] 图1是示出校正过程变量的测量值的方法的图形。

[0019] 图2是示出校正过程变量的测量值的方法的图形。

[0020] 图3是示出计算过程系统的腐蚀速率的难度的图形。

[0021] 图4是示出校正腐蚀速率的测量值的方法的图形。

[0022] 图5是由分析器使用的数据源的图示。

[0023] 图6是包含分析器输出的仪表盘的图示。

具体实施方式

[0024] 下面的定义被提供来确定术语如何在本申请中被使用以及特别地如何解释权利要求。定义的组织仅是出于方便而不意图将任何定义限定到任何特定范畴。

[0025] “化学过程系统”意思是用于将原始材料转换成产物的一种或更多种过程,其包括但不限于使用下面设备部件中的一种或更多种的工业过程:化工厂、精炼厂、熔炉、粉碎机、高架塔、汽提器、过滤器、蒸馏器、锅炉、反应容器和换热器以及类似物。

[0026] “动态”意思是被测量的过程变量的某种状态,在该状态中,被观察的测量结果在该状态被测量期间的分离的时间段中的至少一部分内变化,而实际上过程变量的实际量不

变。

[0027] “稳态”意思是被测量的过程变量的某种状态,在该状态中,被观察的测量结果在该状态被测量期间的分离的时间段中保持不变,而实际上过程变量的实际量不变。

[0028] 在本申请中的其他地方陈述的上述定义或描述与在词典中通常使用的或者在通过引用并入到本申请中的源中陈述的意思不一致(明确或暗示)的情况下,本申请和尤其是权利要求术语被理解为根据在本申请中的定义或描述来解释,而不是根据通常的定义、词典定义或者通过引用并入的定义来解释。按照上述说明,在术语仅可以通过词典解释而被理解的情况下,如果该术语是通过Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第5版,(2005),(由Wiley, John & Sons, Inc. 出版)定义的,该定义应当控制该术语在权利要求中被如何定义。

[0029] 自动技术在改进和维持有效工艺操作中起到非常重要的角色。它影响企业的策略和操作目标、它们的经济结果、产品的开发和品质、生产的持续性以及在市场中的竞争性。这些策略应当包括(1)单元操作的改善和(2)优化合适的选择的化学品。控制腐蚀速率的关键是分析腐蚀性能以及基于操作数据和分析器测量结果产生决定性的知识。原油单元自动化(CUA)系统被设计来使用自动技术监测和分析系统腐蚀以及反馈控制化学品。这些策略的实施产生较低的腐蚀风险和塔顶换热器的运行时长的持续的改进。

[0030] 在本发明的至少一个实施方式中,在过程系统中使用的控制系统包括两个元件:(1)至少一个传感器和(2)至少一个分析器。在本发明的至少一个实施方式中,控制系统包括三个元件:(1)至少一个传感器;(2)至少一个分析器,和(3)至少一个控制器。传感器被构造和布置来在系统的至少一部分内测量至少一个过程变量。分析器接收通过传感器采集的测量结果并且将它转换成可以被输出的信息。控制器接收该输出并且可以响应于该输出促使一些操作发生。

[0031] 在至少一个实施方式中,该响应包括添加化学品。被添加的化学品可以包括中和剂、成膜剂、腐蚀剂和抑制剂等并且被用来控制腐蚀过程变量。分析器提供过程变量(尤其是pH、[Cl]和[Fe])的在线测量结果。分析器提供用于监测、分析和整个系统的输出。

[0032] 在至少一个实施方式中,在仪表板上显示一些或全部信息。该仪表板还可以显示该系统如何管理历史数据库数据、报告、警报以及使用户的选择的策略容易地可用于实时控制和优化原油单元系统。

[0033] 在至少一个实施方式中,系统是闭环,该闭环使用历史数据和存档数据的初步分析,从分析器和其他诊断(例如个体观察值和与操作人员的讨论)进行更新来然后产生原油单元的操作的响应和进一步分析。

[0034] 在至少一个实施方式中,抑制剂的使用是要防止或减少全面腐蚀,并且它在全面腐蚀是问题的那些区域的腐蚀控制中起到重要作用。控制系统的目标是如何通过控制抑制剂来防止/减少在原油单元塔顶中的腐蚀。作为原油单元过程的一个主要部件,腐蚀控制在保持系统整体性中起到至关重要的作用。本发明提供一种通过优化在原油单元的工艺流程中的一个或多个系统参数来优化原油单元的腐蚀控制部件的方法。该优化包括与工艺流程中的那些参数相关联的测量性质。

[0035] 在至少一个实施方式中,分析器被设计来减少精炼厂处理设备的腐蚀和随后的由于腐蚀副产物的沉积产生的积垢。典型的腐蚀控制程序包括组分例如中和胺、成膜抑制剂、

苛性碱溶液等。这样的腐蚀控制化学品通常基于从采集的样品产生的和在实验室中分析的测量结果或者在单元上的一些流指示而被注入系统中。本发明提供调节化学品注入系统内的自动化的方法。

[0036] 在至少一个实施方式中,本发明的方法包括控制器,其可操作地接收和处理信息并且向各种部件(例如化学品注入泵)提供指令。术语“控制器”指的是手动操作者或者具有部件例如处理器、存储装置、数字存储介质、阴极射线管、液晶显示器、等离子体显示器、触摸屏或者其他监测器和/或其他部件的电子器件。控制器优选地可操作为与一个或更多个专用集成电路、程序、计算机可执行的指示或算法、一个或更多个硬连线装置、无线装置和/或一个或更多个机械装置集成。此外,控制器可操作为集成本发明的反馈、前馈或预测循环。控制器系统功能中的一些或全部可以是在中央位置例如网络服务器,用于通过局域网、广域网、无线网络、因特网连接、微波链路、红外链路以及类似物通信。另外,可以包括其他部件例如信号调节器或系统监测器来便于信号传输和信号处理算法。

[0037] 控制器可以包括层次结构逻辑来区分与系统参数相关联的任何测量的或预测的性质的优先级。例如,控制器可以被编程为设置系统pH的优先级高于氯离子浓度,或反之亦然。应当理解,这样的层次结构逻辑的目的是允许对系统参数的改进的控制并且避免圆形控制回路。

[0038] 在至少一个实施方式中,该方法包括自动化控制器。在另一个实施方式中,该控制器是手动的或半手动的。例如,当粗炼过程包括从系统内的各个传感器接收的一个或更多个数据集时,控制器可以自动地确定哪些数据点/数据集要进行进一步处理或者操作者可以部分地或完全地做出这样的决定。数据集可以包括过程变量或者系统参数例如氧化还原电位、pH、某些化学品或离子的水平(例如凭经验、自动地、荧光法、电化学法、比色法确定的,直接测量的,计算的)、温度、压力、工艺流流速、溶解的或悬浮的固体等。这样的系统参数或过程变量通常以任何类型的合适的数据捕获设备例如pH传感器、离子分析器、温度传感器、热电偶、压力传感器、腐蚀探针、和/或任何其他的合适的装置或方法来测量。数据捕获设备优选地与控制器通信,并且根据可替换的实施方式,可以具有由控制器赋予的先进的功能(包括本文描述的控制算法的任何部分)。

[0039] 使用任何合适的装置例如有线的或无线的网络、线缆、数字用户线路、因特网等完成对化学泵、警报器或其他系统部件的测量的参数或信号的数据传输。可以使用任何合适的接口标准,例如以太网接口、无线接口(例如IEEE 802.11a/b/g/x、802.16、蓝牙、光学、红外的、射频等)、通用串行总线、电话网络、类似物以及这些接口/连接的组合。如本文使用的,术语“网络”包含所有这些数据传输方法。任何描述的装置(例如工厂存档系统、数据分析站、数据捕获装置、处理站等)可以使用上述或其他合适的接口或连接来连接彼此。

[0040] 在至少一个实施方式中,从系统接收系统参数信息并且存档。在另一个实施方式中,根据时间表或计划表处理系统参数信息。在另一个实施方式中,实时/大致实时立即处理系统参数信息。这样的实时接收可以包括例如通过计算机网络的“流式数据”。

[0041] 在至少一个实施方式中,在系统的不同位置采集两个或更多个样品。例如,一个可以在露点处而一个在套管收集器(boot accumulator)处。在这两个样品点的测量差异要求相应的算法来调节化学品注入。术语“露点”指的是蒸汽开始冷凝成水的点或者液体水相与水蒸气和液态烃分离且在蒸汽冷却时开始形成液体水的温度。虽然可以使用收集器水套管

来测量pH和氯离子水平,但因为通过全体积蒸汽和在水露点的下游已经冷凝的弱酸和弱碱稀释或者伪装数据,通常牺牲准确度水平。

[0042] 类似地,可以从露点水测量铁(或者其他金属,例如铜、钼、镍、锌)离子浓度。在至少一个实施方式中,在收集器水套管处测量金属离子浓度,因为这些离子指示腐蚀已经发生,并且已经从样品点的系统上游的内部部件除去金属。

[0043] 应当理解,可以使用任何合适的方法来获取露点水样品。例如,在题目为“Overhead Corrosion Simulator”的美国专利号4,335,072以及题目为“Corrosion Simulator and Method for Simulating Corrosion Activity of a Process Stream”的美国专利号5,425,267中公开了用于获取露点水样品的装置,美国专利中的每个通过引用全部并入到本文。

[0044] 在至少一个实施方式中,可以测量和/或分析在系统中存在的不同的流体或系统参数或过程变量或其他成分,包括但不限于,pH、氯离子、其他强酸和弱酸例如硫酸、亚硫酸、硫代亚硫酸、二氧化碳、硫化氢、有机酸、氨水、各种胺、以及液体或固体沉积物以及类似物。进行测量的各种方法被构思并且本发明不限于一种特定的方法。代表性的方法包括但不限于,在美国专利号5,326,482,5,324,665和5,302,253中公开的那些。

[0045] 响应于在系统中的各个位置获得的测量结果,可以向系统中添加纠正化学品来响应被测量的读数。这样的纠正化学品包括但不限于中和剂、成膜抑制剂(本文有时称作“成膜剂”)和腐蚀剂。这些点被标记为“基于酸或pH的中和剂”、“基于离子的成膜剂”和“基于氯化物的腐蚀剂”。应当理解,可以在系统中的任何合适的位置添加这些化学品。在至少一个实施方式中,持续地调节这些化学品向系统内的引入。在其他实施方式中,间歇地或者关于为各个单独的系统确定的计划表调节化学品的引入。

[0046] 可以使用任何合适类型的化学品进料泵将中和剂、腐蚀剂和成膜抑制剂引入系统。最常见,使用的容积式注入泵是电动或气动驱动。有时,连续流注入泵被用于确保专用化学品被充分地且准确地注入迅速移动的工艺流中。虽然可以使用任何合适的泵或传递系统,但是示例性的泵和泵送方法包括每个通过引用全部并入到本文的题目为“Method for Injecting Treatment Chemicals Using a Constant Flow Positive Displacement Pumping Apparatus”的美国专利号5,066,199以及题目为“Improved Method for Injecting Treatment Chemicals Using a Constant Flow Positive Displacement PumpingApparatus”的美国专利号5,195,879中公开的那些。

[0047] 代表性的中和剂包括但不限于,3-甲氧基丙胺(MOPA)(CAS#5332-73-0)、单乙醇胺(MEA)(CAS#141-43-5)、N,N-二甲基氨基乙醇(DMEA)(CAS#108-01-0)、和甲氧基异丙胺(MIOPA)(CAS#37143-54-7)。

[0048] 作为腐蚀剂,通常以5%至10%浓度(7.5至14°波美)准备氢氧化钠的稀释溶液,以便例如当注入原油、或者脱盐洗涤水中时易于处理和增加分布。可以根据环境条件调节浓度,例如在寒冷气候下针对凝固点。

[0049] 在原油单元腐蚀控制程序中与本发明结合使用的成膜抑制剂或成膜剂通常是酰胺和咪唑啉的油溶性共混物。这些化合物提供良好的腐蚀控制,具有对系统内碳氢化合物承载水的能力的最小的影响。

[0050] 应当理解,对于各个单独的系统,可以确定合适的pH控制或最佳的范围。一个系统

的最佳的范围可以与另一个系统的最佳的范围有很大不同。覆盖任何可能的最佳的pH范围在本发明的概念内。

[0051] 在不同的实施方式中,中和剂泵的变化受限于频率。优选地,调节极限被设置为最大每15分钟一次,并且在相同方向的顺序调节不应当超过8。例如,在总共8次调节或者50%或100%的变化后,泵可以暂停一定量时间(例如2或4小时)且可以触发警报。如果遇到这种情况,触发警报来警告操作者是有利的。还可以执行其他极限例如最大泵输出。应当理解,没有限制地在任何方向促使任何数量的调节在本发明的范围内。由操作者确定应用这样的极限。

[0052] 应当理解,对各个单独的系统应当确定合适的或者最佳的氯离子浓度范围。一个系统的最佳的范围可以与另一个系统的最佳的范围显著不同。覆盖任何可能的最佳的氯离子浓度范围是在本发明的概念内。

[0053] 在至少一个实施方式中,使用其他冶金术以便在一些系统中可以使用例如蒙乃尔合金、钛、黄铜等。在这些情况下,除了铁离子浓度信号,还将检测和分析合适的金属离子(例如铜、镍、锌等)浓度信号。

[0054] 金属离子通常以两个或更多个氧化态存在。例如,铁以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在以及以溶解态(离子和细颗粒)、不可溶解态(即可过滤的)等存在。金属离子的分析和控制包括在系统中存在的这种排列的任何组合(或全部)的测量或预计。

[0055] 虽然可以在系统内任何方便的位置放置腐蚀探针(例如电阻腐蚀探针、线性极化探针和/或用于确定金属损耗的任何其他合适的方法),但优选地,它们被设置在系统内历史上可靠的位置。另外,如果例如通过12h周期触发2次过量负荷(override),通常发起可靠性检查来确保腐蚀探针正适当地操作。如果遇到这种情况,触发警报来警告操作者是有利的。还可以执行其他极限例如最大泵输出。应当理解,没有限制地在任何方向促使任何数量的调节在本发明的范围内。由操作者确定应用这样的极限。

[0056] 在至少一个实施方式中,如果在分析器和控制器之间的通信链路被切断或受损,控制器在失去通信之前继续其正在进行的活动。在至少一个实施方式中,如果在分析器和传感器之间的通信被切断或者受损,控制器在失去通信之前继续其正在进行的活动。在至少一个实施方式中,如果分析器输出导致控制器制定在设备的物理限制之外的响应,则控制器提供可能的最好的响应(例如打开/关闭一个或更多个泵、出口、排液装置、升降机、定子、传送器、熔炉、换热器……等),并且控制器保持被执行的响应设备以其最大容量运行,直到分析器输出批准减少。在至少一个实施方式中,至少整体的响应设备被构造并且被布置成仅逐渐地响应分析器输出。在至少一个实施方式中,当设备可以仅逐渐地响应时,其被构造并且布置成物理上尽可能快地返回它的响应前设置。这允许在响应产生显著的效果之前否定不正确的响应。逐渐响应的例子是泵,即使泵能够在若干秒内达到100%,然而其在长达10分钟的过程将化学品流量从0%的最大速率增加至100%的最大速率。

[0057] 在至少一个实施方式中,分析器使用数据分析的模型方法来校正在过程变量的测量中发生的不准确度。因为腐蚀根据定义是来自与那些整体设备分离的工厂设备的有限量的质量的结果,测量的腐蚀的量应当易于与系统的部件的物理损坏相关联。但是,由于这些设施的固有的大量噪声,测量的速率大范围地波动且经常不准确。值得注意地,噪声经常导致测量的腐蚀速率大于已经从设备上除去的实际质量。另外,原油(尤其是机会原油)的不

同形式和它们的组成的不一致性使得设备在不同的产品运行中经常起到不同的作用。这导致变化的并且难以预测的腐蚀速率。此外,当腐蚀改变正被分析的真实环境时,每个生产过程可以进行其他的不明确的未来分析。

[0058] 在至少一个实施方式中,该分析考虑已知的在由传感器获得的稳态测量结果和动态测量结果之间的差异,以校正在过程变量的测量结果中发生的不准确度。如图1所示,在许多情况下系统的扰动(例如打开或关闭泵、增加或终止化学品的添加、改变pH、[Fe]、温度、压力等)导致在传感器测量结果中的短期的动态变化和在传感器测量中的较长期的稳态变化。分析器学习将响应于特定扰动发生的特定动态变化与特定传感器相关联,并且当在那些条件下时,它检测类似的动态测量结果而不是输出该分析器输出的检测到的测量结果,它学习到的校正值与检测到的动态的性质相关联。

[0059] 结果,在至少一个实施方式中,通过分析器获得的过程变量的至少一个传感器测量结果的输出经历变换。可以通过下面的函数表示输出:

[0060] $u = f(e, \Delta e, d)$

[0061] 其中,u是测量过程变量的分析器的输出,e是在动态下检测到的误差,d是导致误差的扰动的幅度,且 Δe 是在误差随时间的变化。可以使用下面的方程式计算误差本身:

[0062] $e = SP - PV$

[0063] 其中,PV是过程变量、或者分析器测量的变量的实际值,且SP是设置点或者该值曾经是基于扰动的噪声。

[0064] 在至少一个实施方式,可以通过系统的直接观察计算用于校正测量的过程变量的任何预测函数的特定参数。

[0065] 使用上述方程式,本领域普通技术人员将知晓基于泰勒级数展开,

[0066]

$$\begin{aligned} u &= f(e, \Delta e, d) \\ &\approx f(e^0, \Delta e^0, d^0) + \frac{\partial f}{\partial e} \bigg|_{e^0, \Delta e^0, d^0} (e - e^0) + \frac{\partial f}{\partial \Delta e} \bigg|_{e^0, \Delta e^0, d^0} (\Delta e - \Delta e^0) + \frac{\partial f}{\partial d} \bigg|_{e^0, \Delta e^0, d^0} (d - d^0) + \Delta \\ &= u^0 + f(e) + f(\Delta e) + f(d) + \Delta \end{aligned}$$

[0067] 其中 u^0 表示稳态控制器输出, e^0 、 Δe^0 和 d^0 是e、 Δe 和d。控制器包括两部分:稳态 $u^0 = f(e^0, \Delta e^0, d^0)$ 和动态 $f(e)$ 、 $f(\Delta e)$ 、 $f(d)$ 。可以从系统稳态的直接测量得到稳态。在至少一个实施方式中,在稳态时, e^0 、 Δe^0 和 d^0 是e、 Δe 和d,至少一个是0。

[0068] 通过下面的非线性动态模型模拟动态部分:

[0069] Δ 表示集中的不确定性和其他未模型化的项。在至少一个实施方式中,因为其被绑定,可以通过控制技术减弱它。

[0070] 在稳态,通过人的经验知晓 u^0 ,或者其通过测试或简单的分析和建模易于知晓。 u^0 的一个有用的含义是当被控制的变量在它的目标值时理想的泵输出的结果。每个动态部分f是基于特定处理的可调函数,该函数还是基于知识的并且在控制极限 $[u_{\min}, u_{\max}]$ 内。在至少一个实施方式内,根据合适的格式设计该函数。在至少一个实施方式内,根据S形格式设计该函数。

[0071] 在至少一个实施方式中,系统包括输出极限和变量极限 $[PV_{\min}, PV_{\max}]$ 来指定系统控制允许的界限。在实践中, $u_{\min} = u^0 - U_c$; $u_{\max} = u^0 + U_c$; $PV_{\min} = SP - SP_c$; $PV_{\max} = SP + SP_c$,其中 U_c

是为在线调节的常数的输出比例因子, SP_c 是为在线调节的常数的变量比例因子。

[0072] 另外, 由于供应化学品产生的在系统内的变化需要是可预测的。由于在过程动态中的大变化, pH和腐蚀的精确控制是非常困难的。由于化学品添加例如滴定法, 由静态非线性关系产生一个困难。滴定法是介质的pH和在该介质内的酸和碱的浓度的关系。滴定法中的非线性依赖于在溶液中的物质和它们的浓度。例如, 一些弱酸或弱碱的存在导致缓冲效果(尽管酸和碱的浓度成比例变化, 但阻碍pH的成比例变化)。

[0073] 在过程系统中存在的其他化学性质也可以对添加的化学品具有非线性响应。另外, 因为在过程系统中的操作的衰退和流速, 存在非常长期的空载时间。如前面所述, 当被控制的变量在其目标处时, 可以通过理想泵输出的结果表示 u^0 。然而在实践中, 由于大小、化学品必须传输的距离以及其他物理限制, 泵实际上不是理想的, 并且在当提供指令来供应化学品时和当在系统内出现明显足以合适地影响系统的剂量的化学品时之间存在显著的延迟。出于本申请的目的, 在激活泵和泵导致合适的效果之间的时间延迟被称为“空载时间”。在空载时间内, 许多变化的动态特性发生, 其导致过程变量的大范围的不准确的测量结果。

[0074] 在至少一个实施方式中, 分析器使用人的知识和经验的组合来调节供应速率来考虑控制器必须克服的非线性性质。这使得控制器更加智能和可行。

[0075] 在过程系统中的其他材料的存在经常影响各种酸的本质, 进一步使预测从改变浓度产生的pH的任何尝试复杂化。结果, 如果图形化, 预期的滴定法曲线的形状变得非常不规则。在至少一个实施方式中, 通过忽略噪声和误差, 分析器可以准确地建模和预测校正滴定法曲线是有效的pH控制所需要的。

[0076] 结果, 信号处理方法可以需要被用于准确地测量过程变量。信号处理的合适形式包括但不限于, DSP算法、过滤(包括低通、高通、适应的和移动平均过滤器)、平滑、ARX、傅立叶变换、S平面分析、Z平面分析、拉普拉斯变换、DWT、小波变换、双线性变换和戈泽尔算法。在至少一个实施方式中, 在信号处理前完成使用动态误差的分析。在至少一个实施方式中, 使用动态误差的分析在信号处理后。

[0077] 对于检测Fe, 信号处理是特别有益的。一个特定误差包含铁检测的降低到零的趋势。这个读数明显是错误的。因此, 如果信号处理不校正正在由于正在进行的或之前的腐蚀而明显包含Fe的系统中Fe的零浓度, 分析器将校正铁读数至其学习到的经验指示其应当是的浓度和/或至在它开始降低至零之前的时刻的读数。在至少一个实施方式中, 如果传感器检测到零铁, 分析器不将检测到的铁值传递至控制器, 而是将基于铁水平应基于在之前类似条件下的性能成为的值进行传递。

[0078] 在至少一个实施方式中, 控制系统包括在公布的美国专利申请2012/0053861 A1中描述的一个或更多个方法、组合物、和/或设备。

[0079] 在至少一个实施方式中, 控制系统包括在过程系统中大致相同的位置处检测相同的过程变量的一个或更多个冗余传感器。因为本质上导致不准确的许多噪声是随机的, 所以误差不总是同时影响所有的传感器。结果, 在某些情况下, 少量传感器可以是错误的而大部分可以是正确的。在至少一个实施方式中, 如果所有传感器提供与基于出现的特定条件的预先确定的设置点一致的读数, 分析器向控制器返回平均测量结果。在至少一个实施方式中, 如果至少一个传感器提供与设置点一致的测量结果, 分析器向控制器返回一致的测

量结果的平均测量结果。在至少一个实施方式中,如果所有传感器提供与设置点不一致的测量结果,分析器拒绝所有测量结果并且取而代之向控制器传递基于历史数据的测量结果,直到至少一个传感器再次提供一致的测量结果。在至少一个实施方式中,历史数据将是与设置点一致的一些或全部之前的测量结果的平均值。

[0080] 在至少一个实施方式中,分析器的变量采样周期远远长于一般发射器的采样周期(在一些情况下高达60分钟)。另外,被控制的变量预期(设置点)一般在一个范围内而不是单个点。

[0081] 在至少一个实施方式中,根据前馈模型添加通过控制器供应的纠正化学品或过程化学品。通过将其与反馈方法比较可以最好地理解前馈。在反馈中,对关于过去的事件或情况的信息的接收在当前或未来影响相同的事件或情况。结果,因果链形成反馈到其自身的回路。

[0082] 在前馈模型中,在接收实际信息之前发生对信息的反作用。这允许对系统问题的更快的反应,减少不想要的情况的持续时间、严重程度和结果。使用与用于确定分析器输出函数的相同的观察可以实现前馈。特别地,因为分析器在通过传感器检测到校正值之前改变对校正值的输出(在一些情况下,当其依然正在接收动态改变信息时)。此外,前馈允许消除在不想要的情况的实际存在和由不正确的测量和不完整的泵流量性质导致的延迟之间的空载时间内另外持续的情况。

[0083] 在至少一个实施方式中,前馈模型被用于分析可变化的关系且消除交互作用。例如,在原油精炼厂中,用于确定腐蚀控制测量是否需要响应于Fe浓度而被执行的逻辑根据(腐蚀剂、中和剂)的函数通过对分析器输出起作用的前馈模型来控制。该控制算法提供整体的函数性和能力来实施前馈模型。在至少一个实施方式中,在控制器算法中包含前馈策略的性质。控制器算法的数据分析的格式可以基于其在内使用的系统的特定性质来设计。

[0084] 如前所述,因为腐蚀是由在过程设备中的质量损失造成的,通过定义,检测的腐蚀量应当等于损失的质量。然而因为通常传感器不进行这种检测,所以分析器需要采用特殊测量来校正检测的腐蚀水平。在至少一个实施方式中,由分析器通过考虑腐蚀速率的在线检测的水平和分析来校正腐蚀速率(CR)。

[0085] 在至少一个实施方式中,该分析使用两种CR定义,即时CR和周期CR。这两种速率都反映腐蚀速度的不同方面。即时CR被定义为在特定的固定时间周期例如一天或一周内质量损失变化的速率。在至少一个实施方式中,腐蚀探针(传感器)被用来检测原始值。由于在这种检测中的固有的噪声信号,可以使用信号处理的线性回归或其他形式来校正即时CR的被检测的值。即时CR提供腐蚀的瞬时原因的观察,其在确定在过程系统情况内的变化的效果方面极为有用。

[0086] 在至少一个实施方式中,CR要求若干天或周来确定一般的腐蚀速率。通过识别哪种线性函数最好地代表这种噪声环境中的金属损失来确定周期CR。简单的线性计算基于开始和结束两点,该计算假定质量损失是垄断增加函数,不考虑在两个点之间的数据。明显地,该计算不反映在噪声信号下的真正情况,最可能地,该计算远离真实。通过最小二乘回归产生合适的线性曲线,其最小化在各个点到线性曲线之间的总距离。

[0087] $\min \sum (Y - Y_i)^2$

[0088] 其中,Y表示我们设计的线性曲线;Y_i表示在i点的真实探针读数。图3和4示出基于

两个点的腐蚀读数、两个点的过滤腐蚀读数以及线性回归的比較的腐蚀速率。实质上,腐蚀速率是线性曲线的斜率,它示出三个计算的差异是多大,并且我们还可以理解那些计算是更加的合理和科学的。如图3所示,基于使用的是哪种分析形式,在周期内使用检测的腐蚀速率的线性分析可以导致多个速率。

[0089] 如图4中所示,在至少一个实施方式中,平均回归曲线的线性表示的使用被用于识别系统内发生的腐蚀的实际速率。

[0090] 在至少一个实施方式中,关于使用哪个线性表示的决定被不断地更新来最好地反映系统进行的观察。

[0091] 现在参考图5,示出说明来自各个源的信息如何被不断地提供到分析器并且由分析器使用来改善它用来校正不正确的读数的逻辑的逻辑流程图。分析器使用(1)在线和离线过滤设计来平滑噪声腐蚀探针读数和排除离群值,(2)被校正的腐蚀速率的定义(即时运行速率、周期速率)和它们彼此的关系。这提供不同的定义来计算和比较。(3)在线(运行回归CR)和离线腐蚀速率计算和监测以及警报腐蚀速率。(4)被控制器使用的腐蚀速率评估和分析,以及(5)自动产生的分析报告。

[0092] 在至少一个实施方式中,系统利用在温度、压力、速度和浓度中的一个或更多的过程变化的在线测量来检测腐蚀速率的增加。这可以通过利用即时CR和周期CR完成。

[0093] 在至少一个实施方式中,分析是根据下面的方程式:

[0094] 即时CR= dy/dt 。因而:

[0095]
$$\text{即时 CR} = \frac{dy}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta t}$$

[0096] 因为周期CR可以被说成是在固定时间周期内的金属损失变化的速率,例如 Δt 或者 $\Delta y/\Delta t$ 。但是,因为伴随金属损失 y 的信号“噪声”,如果首先使用 y 的线性回归,并且然后周期CR被计算为随时间 Δt 的斜率,则:

[0097]
$$\text{周期 CR} = \frac{\Delta y}{\Delta t}$$

[0098] 即时CR和周期CR反映腐蚀速度的不同方面。在至少一个实施方式中,在若干天或周内确定周期CR来确定一般的腐蚀速率;即时CR是即时腐蚀,其在确定过程变化对腐蚀的影响方面极为有用。

[0099] 在至少一个实施方式中,通过积分中值定理来确定在即时CR和周期CR之间的关系。例如:

[0100]
$$\text{周期 CR} = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{y_{t2} - y_{t1}}{t2 - t1} = \frac{\int_{t1}^{t2} \frac{dy}{dt} dt}{t2 - t1} = \frac{\frac{dy}{dt}|_t (t2 - t1)}{t2 - t1} = \frac{dy}{dt}|_t$$

[0101] 其中,存在点 $\xi \in [t1, t2]$,其中即时CR将与周期CR相同。然而,该点将不必须是即时CR和周期CR的中数、中值、众数、和/或平均值。

[0102] 虽然腐蚀过程非常复杂,但在某些情况下,腐蚀速率可以根据方程式: $y=at+b$ 而近似时间 t 的简单的线性函数,其中 y 是金属损失函数; t 是时间,并且 a 和 b 表示函数的斜率和偏差。 a 和 b 都是所有时间不变的常数。

[0103] 在该近似下:

[0104]
$$\text{即时 } CR = \frac{\partial y}{\partial t} = a = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{y - y_0}{t - t_0} = \text{周期 } CR$$

[0105] 这示出如果并且只有如果在时间周期 Δt 内,斜率和偏差 a 、 b 是不变的常数,则周期 CR 将等于即时 CR 。

[0106] 如图6所示,在至少一个实施方式中,分析器将信息输出为仪表板格式,其向用户提供关于系统的至少一部分的操作的有用的和易于理解的远景。例如,根据指示系统进行的如何好或差的相对评估,可以表示各种检测的性能变量。

[0107] 在至少一个实施方式中,将根据下面的类别中的至少一个来表示评估:

[0108] 控制变量稳定性

[0109] 变量稳定性对过程操作非常关键。在原油单元腐蚀控制系统中,三个关键变量 (pH 、 Cl 、 Fe) 是维持腐蚀系统稳定的关键。日常 cpk 被使用并且被比较。

[0110] 化学品用量

[0111] 中和剂、腐蚀剂和成膜剂被用来控制三个被控制的变量, pH 、 Cl 和 Fe 。该控制设计的一个目的是在节省化学品用量的同时维持被控制的变量。

[0112] 对自动系统操作的评估

[0113] 该系统不仅通过分析器提供关键变量测量结果,而且 (1) 该系统提供全部信息,包括泵、套管水压、工作温度、推断的化学品流速、腐蚀…… (2) 提供友好接口,给我们提供平台来远程监测和操作整个系统,修改参数…… (3) 收集分析器警报,产生/设置所有变量操作警报,并且提供即时手机和电子邮箱警报, (4) 提供在线和离线数据分析平台和将信息变换为精确的知识……,这是该系统的亮点, (5) 除非发生一些事件,否则控制系统在连续开工时间上是100%。

[0114] 腐蚀性能分析

[0115] 在线腐蚀速率必须被计算并与其他变量进行比较。图7提供了基于两个探针的每周周期腐蚀速率的例子。图8示出说明腐蚀速率与关键变量 Fe 和 pH 强关联的评估。

[0116] 在至少一个实施方式中,控制系统在其内使用的过程系统包括以下中的至少一种:原油单元、脱盐器、常压塔、真空塔、冷却单元、加热单元、熔炉、粉碎机、及其任何组合。控制系统将优化和改进过程系统的一些、部分或全部部件的性能。这样的改进将 (1) 改进和维持过程稳定性和可靠性。 (2) 优化化学品的用量和降低成本。 (3) 改进系统鲁棒性、操作灵活性,提供可靠的信息系统和友好的低成本的接口。 (4) 定义、计算、监测、控制和优化腐蚀速率。

[0117] 在至少一个实施方式中,不仅控制系统确定和预测原油单元塔顶系统的水相中的腐蚀,而且控制系统还计算和预测盐的信息以及它们对腐蚀的影响。在至少一个实施方式中,分析器可以实时计算注入来纠正盐对腐蚀的影响的添加剂(胺)的量。

[0118] 在至少一个实施方式中,该计算通过使用下面的输入中的至少一个来实现: pH 、氯化物、温度、压力、密度、流速、洗涤水速率、总蒸汽、以及下面的化合物的存在:氯化物、总胺、总氮、卤素、溴化物、碘化物、氧气、水和氨水平。在至少一个实施方式中,这通过添加下面的胺中的一种或更多种的反应并观察该反应来完成:甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、异丙胺、二正丙胺、二异丙胺、正丁胺、仲丁胺、1-氨基-2,2-二甲基丙烷、2-氨基-2-甲基丁烷、2-氨基戊烷、3-氨基戊烷、吗啉、单乙醇胺、乙二胺、丙二胺、 N,N -二

甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基异丙醇胺、甲氧基乙胺、哌啶、哌嗪、环己胺、N-甲基乙醇胺、N-丙基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N-二乙基氨基乙氧基乙醇、N-甲基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、叔丁基乙醇胺、叔丁基二乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、二正丁胺、三正丁胺、二异丁胺、乙基-正丁胺、戊胺、2-氨基-2,3-二甲基丁烷、3-氨基-2,2-二甲基丁烷、2-氨基-1-甲氧基丙烷、二丙胺、单戊胺、正丁胺、异丁胺、3-氨基-1-甲氧基丙烷,以及其任何组合。

[0119] 使用检测pH、氯化物、Fe的传感器、以及至少一个氮传感器、至少一个总氮传感器或者其组合,数学模型可以计算盐的信息和/或腐蚀性物质的信息。可以实时从实时采集的样品得到该信息和相应的计算。然后可以使用计算的和存储的信息来基于腐蚀性质和在塔顶中存在的化合物的组成计算和控制实时地向塔顶中添加添加剂。

[0120] 在至少一个实施方式中,控制系统可以连续地实时重新计算腐蚀情况;盐的形成和任何一个参数变化应当使控制器添加合适的添加剂。这些添加剂包括但不限于:水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、异丙胺、二正丙胺、二异丙胺、正丁胺、仲丁胺、1-氨基-2,2-二甲基丙烷、2-氨基-2-甲基丁烷、2-氨基戊烷、3-氨基戊烷、吗啉、单乙醇胺、乙二胺、丙二胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基异丙醇胺、甲氧基乙胺、哌啶、哌嗪、环己胺、N-甲基乙醇胺、N-丙基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N-二乙基氨基乙氧基乙醇、N-甲基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、叔丁基乙醇胺、叔丁基二乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、二正丁胺、三正丁胺、二异丁胺、乙基-正丁胺、戊胺、2-氨基-2,3-二甲基丁烷、3-氨基-2,2-二甲基丁烷、2-氨基-1-甲氧基丙烷、二丙胺、单戊胺、正丁胺、异丁胺、3-氨基-1-甲氧基丙烷,及其任何组合。

[0121] 在至少一个实施方式中,控制系统可以通过使用传感器来检测从水流体或者盐混合物的形成产生的腐蚀。这些传感器是pH、氯化物、Fe、氮、总氮、氨、电阻腐蚀探针。除了测量腐蚀环境之外,这些传感器还提供向分析器的输入,便于计算化学品添加剂的合适的量。

[0122] 尽管本发明可以以许多不同的形式实现,但本文详细地描述了本发明的特定的优选的实施方式。本公开是本发明的原理的示例并且不意图将本发明限制到示出的特定实施方式。本文提及的所有专利、专利申请、科技文献、以及其他任何参考材料通过引用全部并入。另外,本发明包含本文描述的和/或本文并入的各种实施方式中的一些或全部的任何可能的组合。另外,本发明包含任何可能的结合,其也特别地排除本文描述的和/或本文并入的各种实施方式中的任何一个或一些。

[0123] 上述公开意图是示例性的而不是穷尽性的。对本领域普通技术人员来说,本说明书将暗示许多变形和可替代形式。本文公开的组合物和方法可以包括列举的组分或步骤,由列举的组分或步骤组成或基本上由列举的组分或步骤组成。本文使用的术语“包括”意思是“包含但不限于”。本文使用的术语“基本上由...组成”指的是包括公开的组分或步骤以及不实质上影响组合物或方法的新的和基本的特性的任何其他组分或步骤的组合物或方法。例如,基本上由列举的成分组成的组合物不包含将影响这些组合物的性质的其他成分。熟悉本领域的人员可以知晓本文描述的特定实施方式的其他等效物,这些等效物也意图被权利要求包含。

[0124] 本文公开的所有范围和参数被理解为包含其中包含的任何和全部的子范围以及

在端点之间的每个数。例如,陈述的范围“1至10”应当被认为包括在最小值1和最大值10之间(且包括最小值1和最大值10)的任何和全部子范围;即,以最小值1或以上(例如1至6.1)开始并且以最大值10或较少(例如2.3至9.4,3至8,4至7)的值结束并且最后抵达该范围包含的各个数1、2、3、4、5、6、7、8、9和10的所有子范围。

[0125] 无论是否明显地指示,所有数值在本文被假定为通过术语“约”修饰。术语“约”通常指的是本领域技术人员将认为与列举的值等效(即具有相同的作用或结果)的数的范围。在许多例子中,术语“约”可以包括四舍五入为最接近的有效数字的数。重量百分比、重量份、%重量、wt%以及类似的是同义词,指的是物质的重量除以组合物的重量并且乘以100的该物质的浓度。

[0126] 如本说明书中和所附权利要求中使用的,单数形式“一(a)”、“一(an)”和“该(the)”包括复数指示物,除非内容另外清楚地指示。因而,例如对包含“一种化合物”的组合物的提及包括两种或更多种化合物的混合物。如在本说明书和所附权利要求中所使用的,术语“或者”通常以其包含“和/或”的含义被应用,除非该内容另外清楚地指示。

[0127] 这里完成了本发明的优选的和可替换的实施方式的描述。本领域技术人员可以知晓本文描述的特定实施方式的其他等效物,这些等效物意图被附于此的权利要求包含。

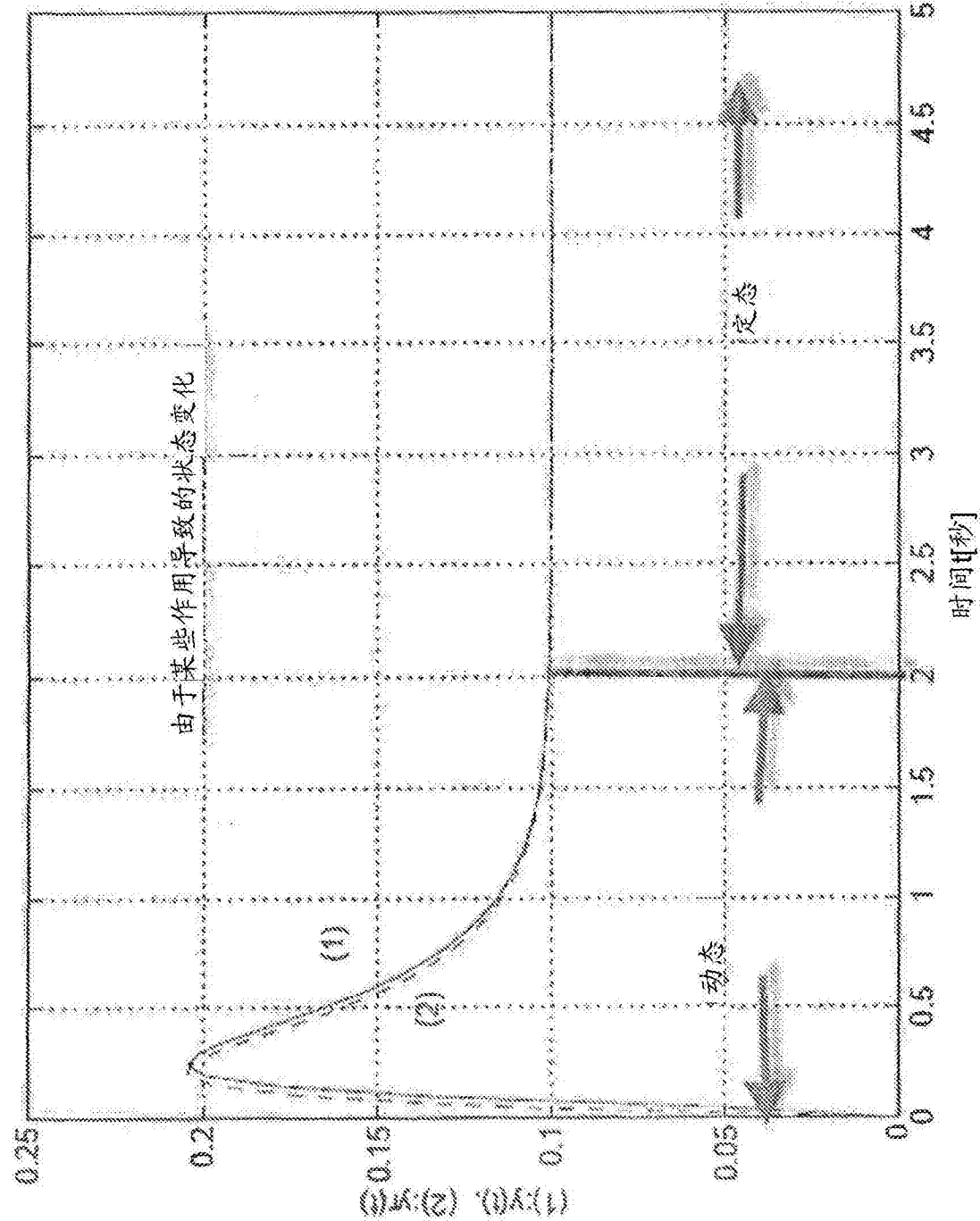


图1

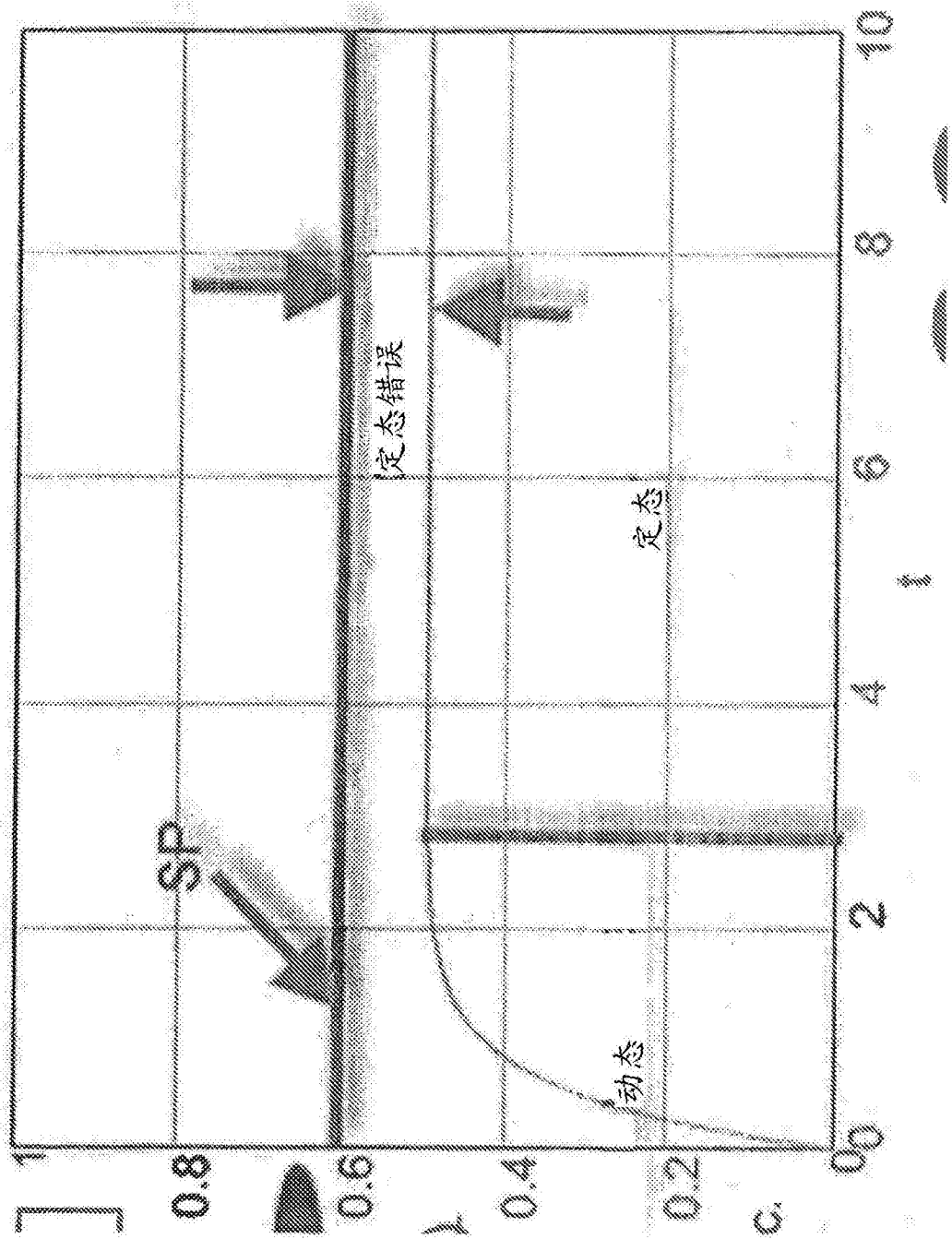


图2

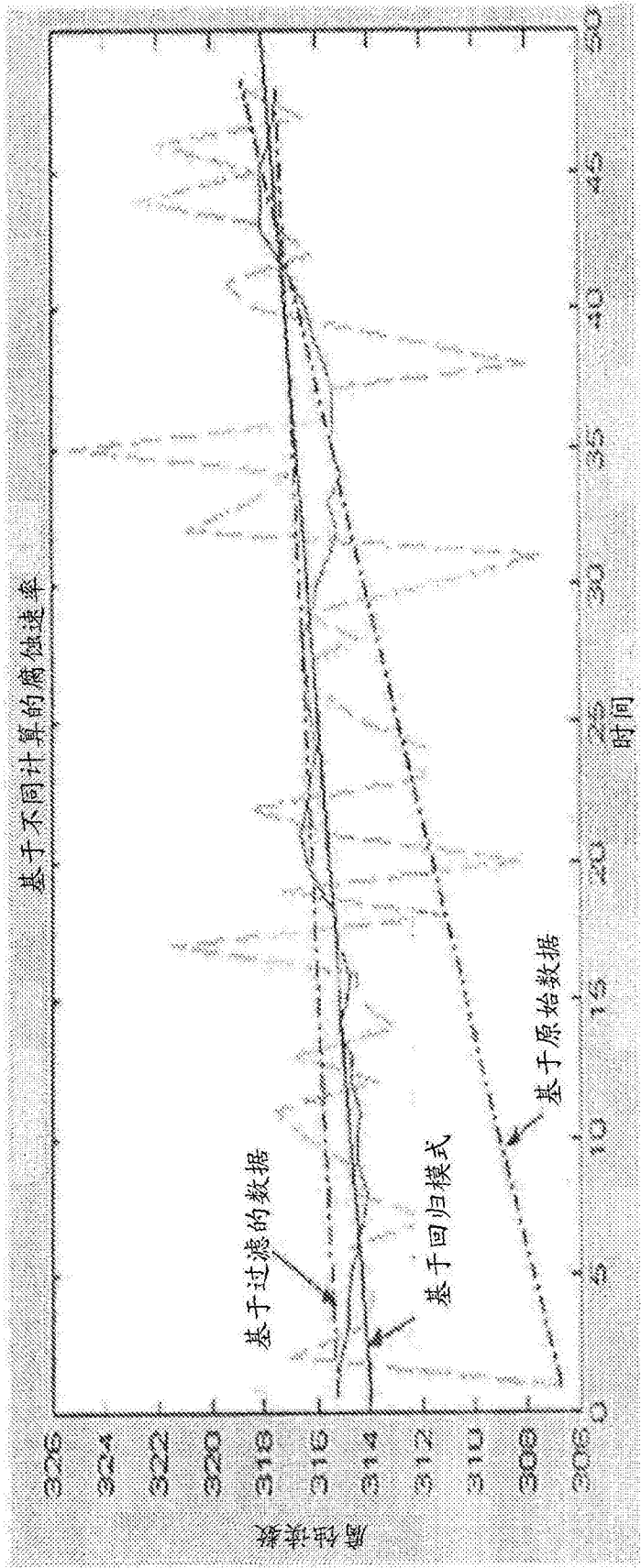


图3

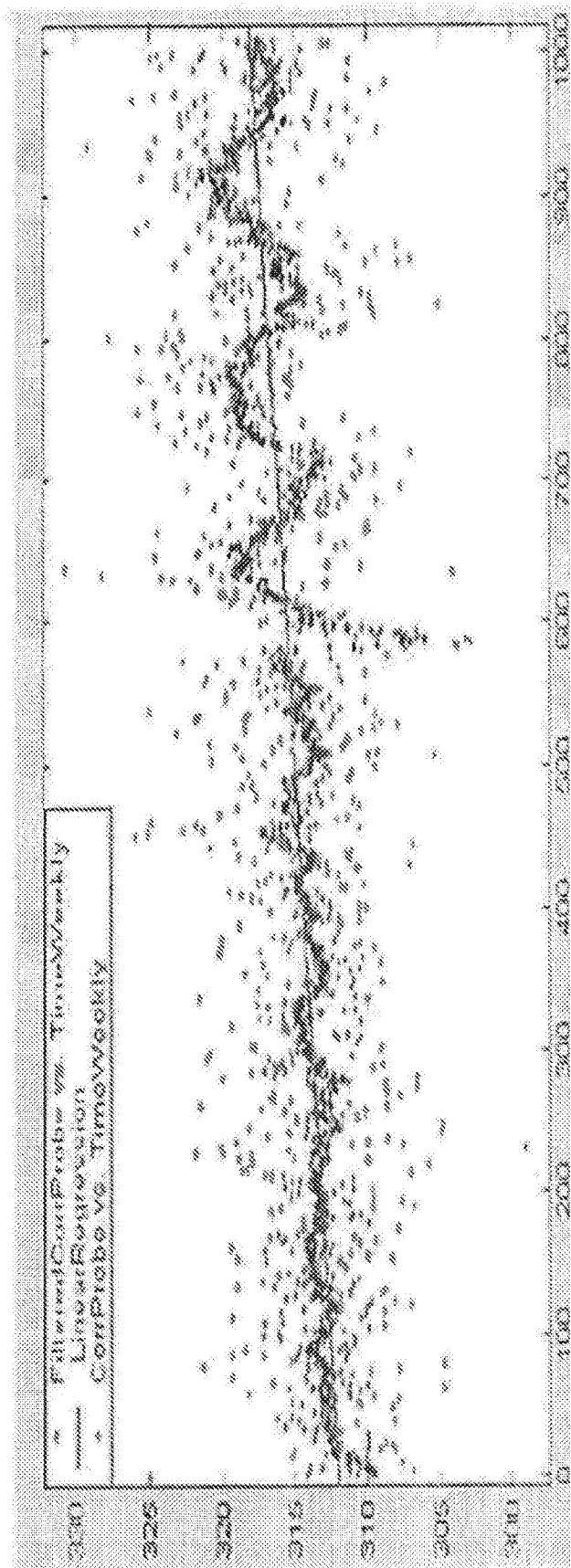


图4

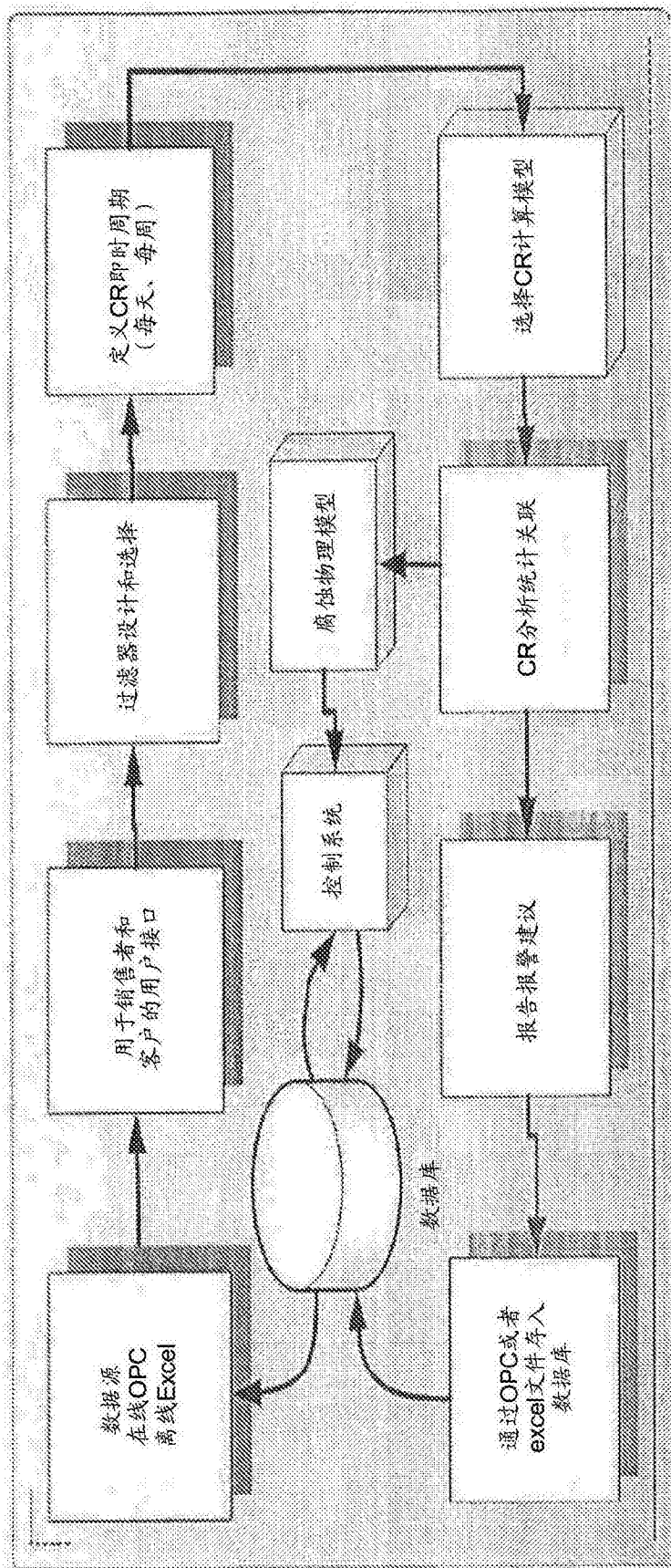


图5

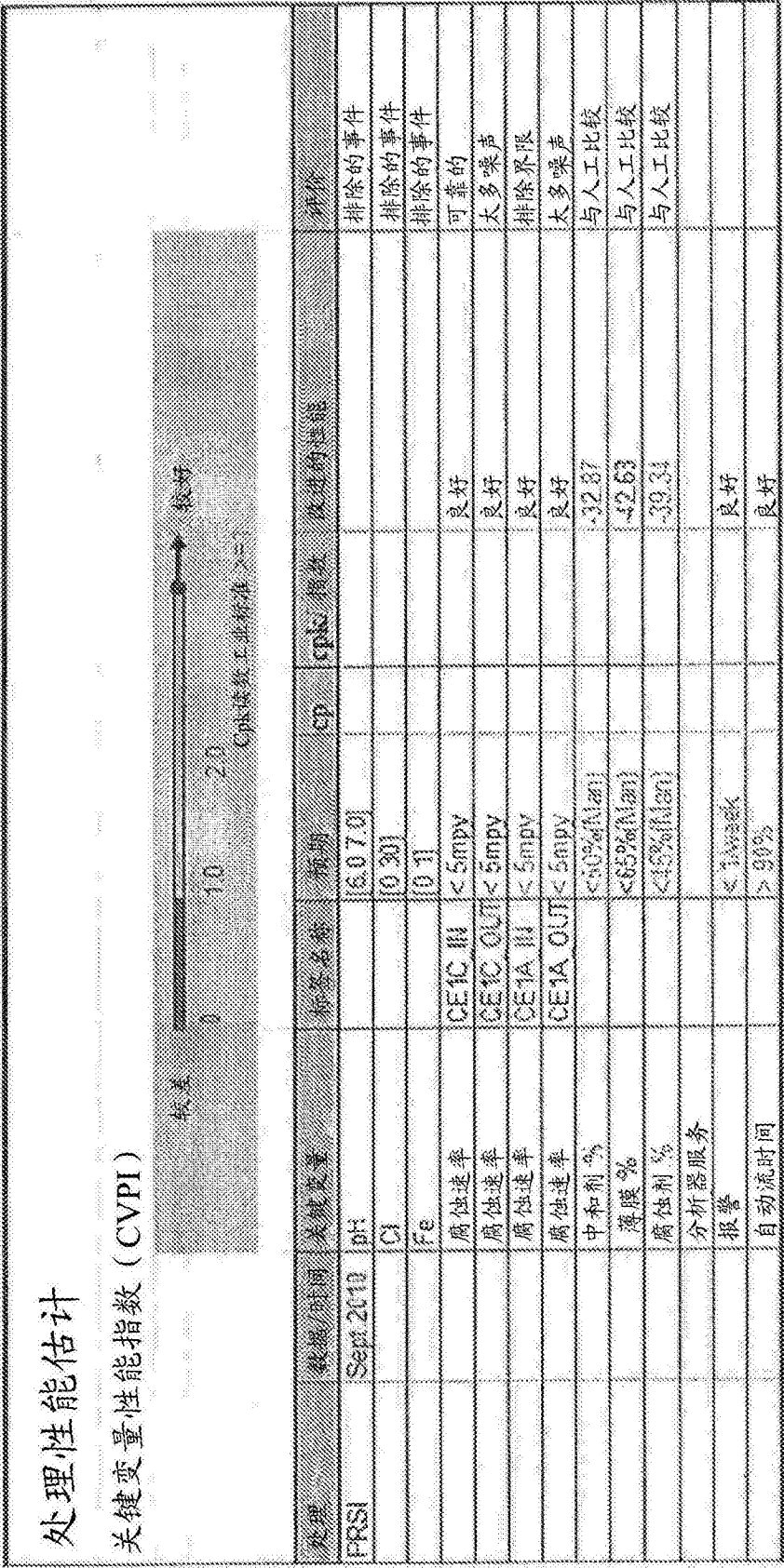


图6