

W02017/214525

PCT/US2017/036787

INHIBICIÓN DE CORROSIÓN PARA SISTEMAS ACUOSOS QUE UTILIZAN UN TRIAZOL HALOGENADO

CAMPO TÉCNICO

[0001] Esta divulgación se refiere en general a la inhibición de la corrosión de las superficies metálicas en contacto con el agua en un sistema de agua introduciendo un compuesto de triazol halogenado ex-situ en el agua, y midiendo, monitoreando y controlando una cantidad del compuesto de triazol halogenado en el agua con base en la intensidad de fluorescencia del agua.

ANTECEDENTES

[0002] La corrosión de metales y superficies metálicas en ambientes acuosos, tales como los sistemas de agua, es un problema importante, que la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión estima que costará aproximadamente el 3% del PIB de los Estados Unidos. Los inhibidores de la corrosión se aplican comúnmente a los sistemas acuosos para reducir el daño causado por la corrosión. Se requiere una dosificación precisa y el control de los inhibidores de corrosión para lograr un desempeño óptimo.

[0003] Los compuestos de triazol se pueden utilizar para inhibir la corrosión de metales, tales como el cobre, el acero y el metal galvanizado, en entornos acuosos y no acuosos. Para que funcione de manera efectiva en sistemas acuosos, el agua que entra en contacto con una superficie metálica debe contener una concentración apropiada del

inhibidor de corrosión. Mantener la dosis adecuada puede ser problemático por varias razones. Los sistemas industriales tienen pérdidas de agua, ya sea intencionalmente o debido a fugas. El inhibidor de corrosión debe ser repuesto compensar estas pérdidas. Los compuestos orgánicos de triazol pueden sufrir pérdidas debido a la degradación biológica y deben ser reemplazados. Los triazoles pueden agotarse como inhibidores de la corrosión por medio de la reacción con iones metálicos tales como el cobre en solución.

[0004] En sistemas acuosos de agua, la concentración de compuestos de triazol se determina más comúnmente en el campo usando un método colorimétrico que involucra la recolección de una muestra de agua, agregando una serie de reactivos y digiriendo la muestra durante varios minutos usando una fuente de luz UV fuerte, lo que produce un color amarillo tenue que puede correlacionarse con la concentración de triazol utilizando un espectrofotómetro o un comparador de color manual. Los métodos colorimétricos se aplican a muestras discretas de lotes en lugar de ser continuos. Además, estos tipos de métodos serían difíciles y costosos de automatizar, requiriendo bombas de muestreo, reactivos y bombas consumibles, y demoras de tiempo durante la etapa de digestión. Estos factores hacen que los ensayos colorimétricos de triazoles sean difíciles de implementar para el control en línea.

[0005] En un laboratorio bien equipado, la concentración de compuestos de triazol también puede ser determinada por químicos expertos utilizando cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés). La HPLC implica inyectar un volumen de muestra conocido en una solución de eluyente bombeada, que pasa a través de una columna de

cromatografía y un detector, generando una serie de picos en un cromatograma, que son evaluados y cuantificados por el químico. Sin embargo, la HPLC puede no ser práctica para el monitoreo y control en línea en sistemas de agua industriales.

[0006] La fluorescencia UV es otro método para medir y controlar la cantidad de inhibidores de la corrosión del azol orgánico. La fluorescencia UV ofrece la ventaja potencial de estar libre de reactivos, ya que los compuestos de triazol emiten fluorescencia en cierta medida cuando se excitan a la longitud de onda apropiada. La fluorescencia UV también ofrece el potencial de detección rápida, que es más adecuado para el control de procesos en línea.

[0007] Sin embargo, la señal de fluorescencia de muchos compuestos de triazol, tales como benzotriazol y toliltriazol, son comparativamente débiles, lo que dificulta la detección de su fluorescencia a partir de fluorescencia de fondo. Un método común para superar este problema es acidificar la muestra. La fluorescencia de benzotriazol y toliltriazol puede incrementarse respectivamente en 6.4 y 10.6 veces al acidificar la muestra a un pH de 0.5.

[0008] Debido a que la mayoría de los sistemas acuosos funcionan de un pH neutro a ligeramente alcalino, la acidificación requiere la eliminación de una muestra del sistema y la adición de un reactivo ácido a la muestra para lograr la sensibilidad requerida. En otras palabras, el reactivo ácido necesario normalmente no se puede agregar al sistema. Como resultado, el requisito de un reactivo ácido reduce la viabilidad de este método para su uso en la

detección, monitoreo y control de las cantidades del inhibidor de azol en todo el sistema.

[0009] Además de la sensibilidad al pH, la señal fluorescente de los azoles también cambia significativamente en presencia de cloro. El cloro es el desinfectante más común usado en sistemas acuosos. Una señal de control estable en presencia de cloro o halógenos sería deseable para lograr un control preciso en muchos sistemas acuosos.

RESUMEN

[0010] En un aspecto, esta divulgación proporciona un método para inhibir la corrosión de una superficie de metal corroible que entra en contacto con el agua en un sistema de agua. El método puede incluir agregar al agua una composición de tratamiento que incluya un compuesto de triazol halogenado ex-situ. El compuesto de triazol halogenado se puede proporcionar en una cantidad y durante un tiempo suficiente para inhibir la corrosión de una superficie metálica en contacto con el agua.

[0011] En otro aspecto, esta divulgación proporciona un método para medir una concentración de un compuesto de triazol halogenado ex-situ provisto en agua en un sistema de agua para inhibir la corrosión de una superficie de metal corroible que hace contacto con el agua en el sistema de agua. El método puede incluir inducir la fluorescencia del compuesto de triazol halogenado, por ejemplo, aplicando una cantidad de energía al agua de manera que el compuesto de triazol halogenado tenga fluorescencia. Luego, se puede medir la intensidad de la fluorescencia emitida por el agua para determinar la concentración del compuesto de triazol halogenado en el agua. Esto se puede hacer, por ejemplo,

utilizando una curva estándar predeterminada que compara la intensidad de fluorescencia en una cierta longitud de onda con la concentración del compuesto de triazol halogenado.

[0012] En otro aspecto, la presente divulgación proporciona un método de seguimiento y control de una concentración de un compuesto de triazol halogenado ex-situ en agua en un sistema de agua. El método puede incluir inducir la fluorescencia del compuesto de triazol halogenado y medir la intensidad de la fluorescencia emitida por el agua de acuerdo con las técnicas descritas anteriormente. Luego, con base en la intensidad medida, la concentración del compuesto de triazol halogenado puede ser ajustada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0013] La Figura 1 es una gráfica que muestra las intensidades de fluorescencia a lo largo del tiempo de 1 ppm de toliltriazol y 1 ppm de toliltriazol clorado ex-situ.

[0014] Las Figuras 2A-C son gráficas que muestran las intensidades de fluorescencia a lo largo del tiempo de toliltriazol clorado ex-situ a niveles de pH variables.

[0015] La Figura 3 es una gráfica que muestra la intensidad de fluorescencia a lo largo del tiempo del toliltriazol clorado ex-situ en presencia de concentraciones variables de cloro.

[0016] La Figura 4 es una gráfica que muestra la intensidad de fluorescencia a lo largo del tiempo del toliltriazol en presencia de concentraciones variables de cloro.

[0017] La Figura 5 es una gráfica que muestra la intensidad de fluorescencia a lo largo del tiempo del toliltriazol clorado ex-situ en presencia de 1, 3, 6, 8-ácido pirenotetrasulfónico (PTSA).

[0018] La Figura 6 es una vista en perspectiva de un fluorómetro manual para detectar la fluorescencia de una muestra.

[0019] Las Figuras 7A y 7B son vistas en perspectiva de un fluorómetro en una configuración de sonda en T para montar en un sistema de agua.

[0020] La Figura 7C es una vista en perspectiva de una T de montaje para recibir y montar una sonda de fluorómetro en un sistema de agua.

[0021] La Figura 8 es un diagrama esquemático que ilustra un fluorómetro en línea montado directamente en una corriente para monitorizar la fluorescencia de esa corriente.

[0022] La Figura 9 es un diagrama esquemático que ilustra un fluorómetro en línea montado en una corriente de deslizamiento de una corriente que fluye para controlar la fluorescencia de la corriente que fluye.

[0023] La Figura 10 es un diagrama que ilustra una comunicación del fluorómetro a un dispositivo remoto.

[0024] La Figura 11 es un diagrama esquemático que ilustra un sistema que utiliza tanto un fluoróforo independiente como el triazol halogenado ex-situ.

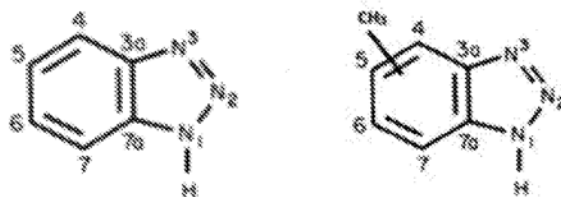
[0025] La Figura 12 es un diagrama esquemático que ilustra un sistema con un dispositivo de medición de la velocidad de corrosión en línea de la resistencia a la polarización lineal (LPR, por sus siglas en inglés).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS INCORPORACIONES

[0026] Las incorporaciones de los métodos descritos se refieren a la inhibición de la corrosión de las superficies metálicas en un sistema de agua y a la medición, el monitoreo y el control de las cantidades de un inhibidor de la corrosión en el agua en el sistema de agua.

[0027] Las incorporaciones descritas en el presente documento incluyen un método para inhibir la corrosión de una superficie de metal corroible que entra en contacto con el agua en un sistema de agua. El método puede incluir la introducción en el agua de una composición de tratamiento que incluye un compuesto de triazol halogenado ex-situ. El compuesto de triazol halogenado se puede proporcionar en una cantidad suficiente para inhibir la corrosión de la superficie del metal, por ejemplo, en una cantidad suficiente para formar una película protectora sobre la superficie del metal. Por ejemplo, el triazol halogenado se puede proporcionar en una cantidad de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 500 ppm, aproximadamente 0.1 a aproximadamente 100 ppm, aproximadamente 0.2 a aproximadamente 50 ppm, aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20 ppm, aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10 ppm, o aproximadamente 1 a aproximadamente 5 ppm.

[0028] Los triazoles pueden incluir, por ejemplo, benzotriazol, toliltriazol, naftotriazol, mercaptobenzotriazol, butilbenzotriazol, y sales de los mismos. Se pueden utilizar otros triazoles en la medida en que presenten inhibición a la corrosión de las superficies metálicas. Las estructuras respectivas de benzotriazol y toliltriazol (mezcla de 4 y 5 isómeros) se muestran a continuación.



[0029] El halógeno puede incluir, por ejemplo, cloro, flúor, bromo, yodo, y las sales acuosas de los mismos. El halógeno también puede incluir haloalquilos, tales como trifluorometilo. Los triazoles, tales como benzotriazol y toliltriazol, pueden ser halogenados en el número de carbono 6 y/o 7 en una incorporación. Los triazoles halogenados pueden prepararse ex-situ haciendo reaccionar un triazol con un agente halogenante antes de introducirse en el componente del sistema o en la corriente que requiere inhibición de la corrosión. El agente halogenante puede ser, por ejemplo, hipoclorito de sodio. Se puede agregar una solución de hipoclorito de sodio de alta concentración a una suspensión del triazol, tal como se explica con más detalle a continuación. Por ejemplo, se puede utilizar de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 40% en peso, de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 25% en peso, de aproximadamente 1 a aproximadamente 15% en peso, de aproximadamente 3 a aproximadamente 13% en peso, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 12% en peso de solución de hipoclorito de sodio. Otros agentes halogenantes pueden incluir, por ejemplo, Cl_2 ("gas" de cloro), ácido cianúrico clorado, hidantoína halogenada, N-clorosuccinimida, cloruro de tritilo, cloruro de 2-cloro-trifenilmetilo, B_2 , BrCl , hipobromito, bromuro de sodio, bromo cloro hidantoína, bromuro de sodio, bromo succinimida, bromo ftalimida, 1,3-dibromo-5,5-dimetil hidantoína, fluoruro de hidrógeno, difluoruro de xenón, fluoruro de cobalto (III) y otros donantes de cloro, bromo, flúor y yodo. Cuando la fuente de bromo es Br_2 , BrCl , bromo cloro hidantoína o bromuro de

sodio, el agente halogenante se puede utilizar junto con un oxidante capaz de producir cloro.

[0030] Los triazoles pueden ser halogenados eficientemente calentando primero una suspensión del triazol, tal como benzotriazol o toliltriazol, a una temperatura en un rango de aproximadamente 25 a aproximadamente 80°C, de aproximadamente 25 a aproximadamente 55°C, de aproximadamente 30 a aproximadamente 50°C, o desde aproximadamente 35 a aproximadamente 45°C. Después del calentamiento, se puede agregar lentamente a la suspensión una cantidad estequiométrica del agente halogenante, tal como una solución de hipoclorito de sodio, mientras se mezcla. El pH de la suspensión puede elevarse a un pH en un rango de aproximadamente 9 a aproximadamente 12, de aproximadamente 10 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 11 a aproximadamente 12. El pH puede elevarse, por ejemplo, usando hidróxido de sodio.

[0031] Una vez que el triazol halogenado se prepara ex-situ, el triazol halogenado se puede agregar al agua en un sistema de agua en una cantidad que sea suficiente para inhibir la corrosión de una superficie metálica en contacto con el agua, o de lo contrario se puede introducir al componente del sistema o corriente que requiere inhibición de la corrosión. Los metales industriales comunes utilizados en los sistemas de agua incluyen el acero, el cobre y las superficies galvanizadas con zinc, que son corrosibles. El triazol halogenado se puede agregar al agua en una cantidad suficiente para formar una película protectora sobre la superficie metálica para prevenir y reducir el daño por corrosión.

[0032] Algunas desventajas de los compuestos de triazol no halogenados como inhibidores de la corrosión incluyen, por

ejemplo, sus señales de fluorescencia comparativamente débiles, que se reducen aún más en presencia de cloro (un desinfectante común usado en sistemas de agua), pueden ser superadas por halogenación ex-situ de los triazoles antes de introducirlos en el agua en un sistema de agua. El triazol halogenado resultante puede exhibir una señal de fluorescencia más fuerte en la excitación que los triazoles que no han sido halogenados, y también puede ser más estable en los sistemas de agua de interés. La Figura 1 muestra que el toliltriazol clorado ex-situ emite una señal de fluorescencia mucho más fuerte que la misma cantidad de toliltriazol.

[0033] Como resultado de la fluorescencia más fuerte de triazoles halogenados, la fluorescencia emitida por triazoles halogenados excitados se puede detectar más fácilmente a partir de la fluorescencia de fondo sin requerir la adición de un reactivo ácido. Por lo tanto, en un aspecto, la fluorescencia de los compuestos de triazol halogenados ex-situ se puede medir y monitorear continuamente en el agua en el sistema de agua sin requerir que se tome una muestra del agua y sin requerir la adición de un reactivo ácido. Como se explica con más detalle a continuación, debido a que la concentración del compuesto de triazol halogenado ex-situ se puede determinar a partir de la intensidad de fluorescencia del triazol halogenado, la concentración de triazol halogenado en el agua en un sistema de agua también se puede controlar y controlar continuamente.

[0034] Además, la señal fluorescente de triazoles halogenados se mantiene a través de una amplia gama de niveles de pH. En particular, la señal fluorescente de los triazoles halogenados se mantiene a niveles de pH variables

en el rango de interés para sistemas de agua, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 12, de aproximadamente 6 a aproximadamente 11, o de aproximadamente 7 a aproximadamente 10. Las Figuras 2A-C demuestran que la señal fluorescente de triazoles halogenados medidos con un fluorómetro 280/365 (Excitación/Emisión) es esencialmente independiente del pH y permanece sustancialmente constante en un rango de pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 10 (es decir, se desvía en menos de 10%). Esto elimina la necesidad de amortiguar o ajustar el pH de la solución acuosa. El sistema acuoso puede ser un sistema de agua industrial utilizado para enfriar o calentar, por ejemplo.

[0035] A diferencia de los triazoles que no han sido halogenados, los triazoles halogenados ex-situ exhiben poco o ningún cambio en la señal fluorescente tras la exposición al cloro. Por ejemplo, el cloro puede estar presente en el agua en una cantidad en un rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 100 mg/L, de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 25 mg/L, de aproximadamente 1 a aproximadamente 18 mg/L, o de aproximadamente 3 a unos 12 mg/L. La Figura 3 demuestra que no se puede cambiar la señal fluorescente del toliltriazol clorado ex-situ en respuesta a 4 mg/L y 8 mg/L de cloro. En contraste, la Figura 4 muestra una disminución del 60% en la señal fluorescente de toliltriazol no halogenado en presencia de 8 mg/L de cloro, así como una disminución significativa en la señal fluorescente de toliltriazol no halogenado en presencia de 4 mg/L de cloro.

[0036] Sorprendentemente, se ha descubierto que los triazoles halogenados son inhibidores de la corrosión muy eficaces, y siguen siendo tan eficaces o más eficaces que sus contrapartes no halogenados, incluso en la presencia de

cloro. Además, como se explica con mayor detalle a continuación, la concentración de triazoles halogenados en el agua puede medirse convenientemente y monitorearse y controlarse continuamente para que se encuentre dentro de un rango predeterminado deseado.

[0037] Las incorporaciones de los métodos descritos también se refieren a un método para medir una cantidad de un compuesto de triazol halogenado ex-situ en agua en un sistema de agua. El método puede incluir inducir la fluorescencia del compuesto de triazol halogenado. Esto se puede hacer aplicando una cantidad de energía al agua en el sistema de agua. La energía puede estar en forma de radiación electromagnética, como la luz ultravioleta (UV), en una longitud de onda particular adecuada para excitar el compuesto de triazol halogenado. La radiación electromagnética también puede incluir luz infrarroja o visible. Después de la excitación, el compuesto de triazol halogenado emite una señal fluorescente detectable.

[0038] Por ejemplo, la absorción de luz por el compuesto de triazol halogenado en una cierta longitud de onda se puede medir como la señal de excitación del compuesto, o la emisión de luz a una cierta longitud de onda después de que el compuesto se haya expuesto a una longitud de onda de excitación se puede medir como señal de emisión del compuesto. La señal fluorescente se puede medir en una longitud de onda que corresponde a la intensidad máxima de emisión o excitación. El compuesto de triazol halogenado puede tener una longitud de onda de excitación en un rango de aproximadamente 260 a aproximadamente 300 nm, aproximadamente 270 a aproximadamente 290 nm, o aproximadamente 275 a aproximadamente 285 nm. Por ejemplo, el compuesto de triazol halogenado puede exhibir una

excitación máxima a una longitud de onda de 280 nm. El compuesto de triazol halogenado puede tener una longitud de onda de emisión en un rango de aproximadamente 340 a aproximadamente 390 nm, aproximadamente 350 a aproximadamente 380 nm, o aproximadamente 360 a aproximadamente 370 nm. Por ejemplo, el compuesto de triazol halogenado puede exhibir una emisión máxima a una longitud de onda de 365 nm.

[0039] Una curva estándar se puede determinar a partir de la relación entre la intensidad de la señal fluorescente y la concentración del compuesto de triazol halogenado de manera que la cantidad del compuesto de triazol halogenado en el sistema de agua se puede cuantificar. Por ejemplo, para determinar la curva estándar, la señal fluorescente del agua en presencia de varias concentraciones conocidas del compuesto de triazol halogenado se mide en las longitudes de onda en las que el compuesto de triazol halogenado exhibe un pico de excitación y/o emisión. La intensidad de las señales se representa en función de la concentración del compuesto de triazol halogenado y se realiza una regresión de estos puntos de datos.

[0040] Las incorporaciones de los métodos descritos permiten la detección en tiempo real y la cuantificación del compuesto de triazol halogenado en el agua. Por lo tanto, la detección y la cuantificación del triazol halogenado se pueden lograr más rápidamente, a un costo menor y sin la necesidad de equipos sofisticados y capacitación. Esto permite un mayor control de la cantidad de inhibidor de corrosión que se agrega al sistema de agua, tanto para garantizar que haya suficiente inhibidor de corrosión para prevenir la corrosión no deseada como para asegurar que no se agregue demasiada inhibición de corrosión al sistema, por

ejemplo, por razones de costos y para evitar que el exceso de inhibidor de corrosión esté presente en las corrientes de desechos.

[0041] Las incorporaciones de los métodos descritos también incluyen un método para medir, monitorear y controlar una concentración del compuesto de triazol halogenado ex-situ en agua en el sistema de agua. El método puede incluir inducir la fluorescencia del compuesto de triazol halogenado y medir la intensidad de la fluorescencia emitida por el agua para determinar la concentración del compuesto de triazol halogenado mediante cualquiera de las técnicas descritas anteriormente. Después, la concentración del compuesto de triazol halogenado se puede comparar con un nivel de umbral mínimo o máximo o con un rango de concentración predeterminado que sea suficiente para inhibir la corrosión de una superficie de metal corroible que entra en contacto con el agua en el sistema de agua. El método también puede incluir ajustar la concentración del compuesto de triazol halogenado para que esté dentro de un rango predeterminado para inhibir efectivamente la corrosión si la concentración no está dentro de ese rango.

[0042] La concentración del compuesto de triazol halogenado en el agua se puede ajustar, por ejemplo, aumentando o disminuyendo la concentración del compuesto de triazol halogenado en el agua. Por ejemplo, la concentración del compuesto de triazol halogenado se puede aumentar agregando un compuesto de triazol halogenado adicional en el agua. La concentración del compuesto de triazol halogenado puede disminuir, por ejemplo, agregando más agua al sistema de agua y/ o discontinuando al menos temporalmente la adición del compuesto de triazol halogenado en el agua para permitir la disminución de la concentración del compuesto de triazol

halogenado debido al consumo o pérdida del compuesto de triazol halogenado. Por ejemplo, el consumo o la pérdida del compuesto de triazol halogenado pueden ocurrir debido a la adsorción sobre superficies metálicas, la reacción con metales solubles y la degradación biológica. La adición de agua en el sistema de agua para disminuir la concentración del compuesto de triazol halogenado puede continuar hasta que la concentración del compuesto de triazol halogenado esté dentro del rango predeterminado. La adición del compuesto de triazol halogenado en el agua puede interrumpirse hasta que su concentración esté por debajo del rango predeterminado. En ese momento, se puede agregar compuesto de triazol halogenado adicional al agua para aumentar la concentración del mismo para que esté dentro del rango predeterminado.

[0043] El procedimiento anterior se puede repetir hasta que se determine que la concentración del compuesto de triazol halogenado está dentro del rango de concentración predeterminado. El rango de concentración predeterminado puede ser cualquier rango dentro de un rango de aproximadamente 0.1 ppm a 100 ppm, 0.1 a aproximadamente 20 ppm, aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10 ppm, o aproximadamente 1 a aproximadamente 5 ppm. La intensidad de fluorescencia del agua puede verificarse continuamente para determinar y monitorear de forma continua la concentración del compuesto de triazol halogenado y hacer los ajustes apropiados a la concentración según sea necesario para asegurar una inhibición efectiva de la corrosión.

[0044] Otros componentes en el sistema de agua o en la composición de tratamiento pueden interferir con la señal fluorescente. Por ejemplo, un componente que interfiere con la señal fluorescente del compuesto de triazol halogenado

puede ser inadecuado para su uso en el sistema de agua o la composición de tratamiento. Para garantizar la utilidad de un componente para un sistema de agua en particular, la señal fluorescente del componente se puede medir en presencia del compuesto de triazol halogenado y otras sustancias presentes en el sistema de agua.

[0045] Por ejemplo, muchas sustancias en sistemas de agua industriales pueden emitir fluorescencia cuando se excitan, por ejemplo, a una luz UV de 280 nm, lo que resulta en la posibilidad de interferencia con la señal de excitación del compuesto de triazol halogenado. La ventana de emisión isosbética de 365 nm +/- 10 nm puede ser adecuada para medir la fluorescencia de triazoles halogenados ex-situ. La región de 365 nm está en gran parte libre de interferencias de otras sustancias fluorescentes, incluidos otros compuestos fluorescentes que pueden agregarse intencionalmente al sistema acuoso.

[0046] En algunas incorporaciones, los compuestos fluorescentes adicionales también pueden emplearse en la composición de tratamiento para el seguimiento y el control de la velocidad de adición del triazol halogenado en el sistema acuoso. Por ejemplo, el ácido 1,3,6,8-pirenetetrasulfónico (PTSA), el ácido naftalenodisulfónico, la fluoresceína, la rodamina, incluida la rodamina B y la rodamina 6G, y sus sales son compuestos de trazado fluorescente de uso común en sistemas acuosos. Los brillantadores ópticos, por ejemplo, ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenedisulfónico, umbeliferona, 4,4'-bis(benzoxazolil)-cis-estilbeno, 2,5-bis(benzoxazol-2-il)tiofeno, y otros estilbenos también pueden usarse como un marcador fluorescente. En sistemas acuosos que emplean tanto el triazol halogenado ex-situ como otro compuesto

fluorescente, tal como el PTSA, las señales fluorescentes de los dos compuestos no deben interferir entre sí. Como se muestra en la Figura 5, no hay interferencia entre las señales fluorescentes de toliltriazol clorado ex-situ y el PTSA.

[0047] De este modo, en un aspecto, un trazador sustancialmente inerte, como el PTSA, se puede usar junto con el triazol halogenado ex-situ en un sistema acuoso para permitir la comparación de la intensidad de las dos señales fluorescentes. La tasa de desaparición del inhibidor de la corrosión del triazol halogenado ex-situ en relación con un marcador inerte, tal como el PTSA, puede proporcionar información valiosa en tiempo real al profesional, por ejemplo, con respecto al consumo o la pérdida del inhibidor de la corrosión debido a adsorción sobre superficies metálicas, la reacción con metales solubles y la degradación biológica. Al utilizar un marcador fluorescente inerte en combinación con el compuesto de triazol halogenado ex-situ, se puede determinar la tasa relativa de desaparición o el consumo del triazol halogenado ex-situ.

[0048] Las incorporaciones del método también pueden incluir la adición de un inhibidor de la corrosión del triazol halogenado ex-situ a un sistema acuoso y detectarlo con un dispositivo de detección basado en fluorescencia no reactivo. Tal como se describió anteriormente, el triazol halogenado ex-situ es especialmente adecuado para la detección por fluorescencia no basada en reactivos. El detector de fluorescencia puede ser un dispositivo portátil manual que mide las cantidades del inhibidor de corrosión en muestras discretas sin el uso de reactivos. Un ejemplo de tal detector de fluorescencia 100 se ilustra en la Figura 6. Tal dispositivo portátil manual no está disponible

comercialmente para la longitud de onda de excitación de 280 nm. En la Figura 6 se ilustra un prototipo. El fluorómetro para detectar el compuesto de triazol halogenado ex-situ puede tener una longitud de onda de excitación en un rango de aproximadamente 260 a aproximadamente 300 nm, aproximadamente 270 a aproximadamente 290 nm, o aproximadamente 275 a aproximadamente 285 nm. El fluorómetro también puede detectar una longitud de onda de emisión en un rango de aproximadamente 340 a aproximadamente 390 nm, aproximadamente 350 a aproximadamente 380 nm, o aproximadamente 360 a aproximadamente 370 nm. Saber la concentración del inhibidor de corrosión le permite a un operador ajustar la tasa de dosificación del inhibidor para mantener la concentración dentro del rango predeterminado deseado en el sistema acuoso.

[0049] El detector de fluorescencia ejemplar 100 ilustrado en la Figura 6 incluye, por ejemplo, un panel de control de navegación 110, una pantalla 120, un compartimento de vial de muestra 130, un vial de muestra 150 y una cubierta de protección de luz 140. El panel de control de navegación 110 puede incluir cualquier interfaz de entrada que permita a un usuario ingresar comandos y/o interactuar con el fluorómetro 100. Por ejemplo, el panel de control 110 puede tener la forma de un teclado. El panel de control 110 puede, por ejemplo, permitir que un operador ingrese variables, establezca parámetros, acceda a elementos del menú y similares. La pantalla 120 puede ser, por ejemplo, una pantalla de cristal líquido (LCD), o cualquier otra pantalla adecuada. La pantalla 120 puede mostrar las lecturas de los sensores, los cálculos y cualquier otra información al usuario. El compartimento del vial de muestra 130 aloja el vial de muestra 150, que contiene la muestra a analizar. El

detector de fluorescencia puede incluir cualquier componente y configuración adicional adecuados.

[0050] Las incorporaciones también pueden usar un detector que es una unidad en línea, por ejemplo, tal como se muestra en la Figura 7. El detector en línea se puede montar directamente en la corriente de agua, tal como se muestra en la Figura 8, o se puede montar en una corriente de deslizamiento, tal como se muestra en la Figura 9. El detector en línea, que funciona sin la necesidad de agregar otros reactivos, puede medir directamente la concentración del inhibidor de corrosión de forma esencialmente continua con respecto al tiempo de residencia medio en el sistema. El detector en línea no está disponible comercialmente actualmente para las longitudes de onda requeridas para el triazol halogenado ex-situ. El detector en línea se puede acoplar a dispositivos electrónicos capaces de recibir la señal del detector, interpretar la señal y relacionarla con la concentración del inhibidor de corrosión.

[0051] Por ejemplo, el detector de fluorescencia en línea 200 ilustrado en la Figura 7 incluye una configuración de sonda en T en la que la sonda 210 está instalada en una T de montaje 230. En la incorporación ilustrada en la Figura 7, la T de montaje 230 incluye el sello 240 para sellar la sonda en la T de montaje 230. El sello 240 puede ser, por ejemplo, un sello de compresión de junta tórica para evitar fugas o cualquier otro sello adecuado. La T de montaje 230 incluye una parte roscada 220 para la instalación en línea en el sistema de agua. Por ejemplo, la parte roscada 220 puede ser una parte roscada macho o hembra. La T de montaje 230 que incluye la sonda 210 puede instalarse en línea a través de un accesorio roscado entre la porción roscada 220 de la T 230 y una porción roscada de un tubo del sistema de

agua. La porción roscada 220 puede ser, por ejemplo, NPT de $\frac{3}{4}$ pulgada o cualquier otra porción roscada adecuada. La sonda 210 debe instalarse en la T de montaje 230 de manera que sobresalga en la corriente en la tubería para lograr una medición precisa. Aunque el detector de fluorescencia en línea 200 se ilustra en la Figura 7 como una configuración de sonda en T, el detector de fluorescencia en línea puede estar en cualquier configuración adecuada para la instalación en línea en un sistema de agua para medir la fluorescencia de la corriente de agua.

[0052] Tal como se muestra en la Figura 8, el detector en línea 300 puede estar montado directamente en la tubería 310 del sistema de agua a través del cual fluye la corriente de agua. En otra incorporación, el detector en línea 300 puede estar montado en una corriente de deslizamiento 315 del sistema de agua, tal como se muestra en la Figura 9.

[0053] Por ejemplo, el fluorómetro puede ser un dispositivo en línea que emite una señal en relación con la concentración medida de triazol halogenado ex-situ. El proceso puede incluir: introducir el triazol halogenado ex-situ en el sistema acuoso para tratar una corriente de agua; dirigir el agua tratada pasando a través de un fluorómetro adecuado; correlacionar la intensidad de la señal fluorescente con la concentración del triazol halogenado ex-situ; opcionalmente, realizar dichas mediciones en una frecuencia que es sustancialmente continua con respecto a la constante de tiempo característica del sistema acuoso; y transmitir los valores medidos electrónicamente a un dispositivo capaz de interpretar los valores y desencadenar una reacción apropiada de un dispositivo configurado para dosificar el agua con el triazol halogenado ex-situ. La señal del fluorómetro puede

enviarse a un dispositivo capaz de mostrar una lectura proporcional a la concentración de triazol halogenado ex-situ. La señal del fluorómetro puede enviarse a un dispositivo capaz de controlar la dosificación del triazol halogenado ex-situ al sistema acuoso. La señal puede ser enviada a un dispositivo capaz de transmitir la señal a otros dispositivos externos por medios de transmisión cableados o inalámbricos.

[0054] Las señales de fluorescencia pueden ser procesadas por un dispositivo que incluye un procesador, tal como el que se encuentra en los computadores PC o portátiles. El dispositivo puede incluir una memoria para almacenar curvas estándar, información de valor de umbral, información del proceso, etc. El procesador puede comparar las señales de fluorescencia medidas con una curva estándar para determinar la cantidad de triazol halogenado en el sistema, puede determinar si la cantidad medida está dentro de los límites prescritos, y puede enviar instrucciones para modificar las condiciones del proceso según la cantidad medida, por ejemplo, agregar más o menos triazol halogenado al sistema. En este sentido, el compuesto de triazol halogenado se puede mantener en un contenedor o tanque y conectarse al sistema de agua a través de un conducto con una válvula que se controla mediante instrucciones del procesador para aumentar o disminuir la concentración del compuesto de triazol halogenado en el agua.

[0055] La concentración medida del inhibidor de corrosión puede determinarse a partir de la intensidad de fluorescencia del inhibidor de corrosión, interpretarse y transmitirse a un sistema de dosificación química, que ajusta automáticamente la dosificación (por ejemplo, mediante el uso de señales para controlar una válvula) para

mantener la concentración del inhibidor de corrosión en el agua dentro de la concentración deseada predeterminada. La concentración medida del inhibidor de corrosión también se puede transmitir a dispositivos remotos utilizando protocolos de comunicación inalámbricos o por cable estándar (Figura 10).

[0056] Tal como se muestra en la Figura 10, el detector de fluorescencia 200 en línea está instalado en el sistema de agua a través de una T de montaje 230. El detector de fluorescencia 200 está conectado a un controlador 250, que está conectado a un enrutador inalámbrico 260, y un sistema de control distribuido (DCS, por sus siglas en inglés) 270. Las mediciones de fluorescencia se envían al controlador 250 desde el detector de fluorescencia 200. El controlador 250 puede incluir una pantalla en la que se pueden mostrar las mediciones de fluorescencia y/o cualquier otra información. El controlador 250 puede transmitir las mediciones y/u otra información a través de una conexión cableada o inalámbrica a un procesador y/u otro controlador dentro del sistema DCS 270. Por ejemplo, las mediciones de fluorescencia y/u otra información pueden transmitirse desde el controlador 250 a través del enrutador inalámbrico 260. Un controlador /o procesador remoto o local dentro del sistema DCS 270 puede recibir las mediciones de fluorescencia del controlador 250 y comparar esas mediciones con una curva estándar para determinar la cantidad de triazol halogenado en el sistema, y/o si la cantidad medida está dentro de los límites prescritos. Si la cantidad de triazol halogenado no está dentro de los límites prescritos, el controlador y/o el procesador dentro del sistema DCS 270 pueden enviar una señal de comando al controlador 250 u otro controlador para aumentar o disminuir la cantidad de triazol halogenado que se agrega al sistema de agua. El controlador

250 puede mostrar una advertencia a un operador de que la cantidad de triazol halogenado no está dentro de los límites prescritos. Un operador puede ajustar manualmente la cantidad de triazol halogenado que se agrega al sistema de agua.

[0057] En otra incorporación, el controlador 250 puede incluir un procesador que compara las señales de fluorescencia medidas con una curva estándar para determinar la cantidad de triazol halogenado en el sistema, y/ o si la cantidad medida está dentro de los límites prescritos. En esta incorporación, el controlador 250 puede mostrar y/ o transmitir a otro controlador y/o procesador dentro del sistema DCS 270 la cantidad de triazol halogenado en el sistema, en lugar de las mediciones de fluorescencia sin procesar. Si la cantidad de triazol halogenado no está dentro de los límites prescritos, el controlador 250 puede enviar una señal de comando para aumentar o disminuir la cantidad de triazol halogenado que se agrega al sistema de agua. El controlador 250 puede mostrar una advertencia a un operador de que la cantidad de triazol halogenado no está dentro de los límites prescritos. Un operador puede ajustar manualmente la cantidad de triazol halogenado que se agrega al sistema de agua.

[0058] El controlador 250 puede incluir también aportes para controlar el detector de fluorescencia 200 a nivel local, o a nivel local controlar cualquier otro sensor o dispositivo que está conectado al controlador 250. El controlador 250 también puede recibir comandos u otra información desde otro controlador o procesador dentro del sistema DCS 270 para controlar de forma remota el detector de fluorescencia y/o cualquier otro sensor o dispositivo conectado al mismo. Por ejemplo, otros dispositivos, tal como un dispositivo de

medición de la velocidad de corrosión en línea 320 (que se muestra en la Figura 12) también pueden conectarse al controlador 250.

[0059] El fluorómetro puede ser un dispositivo en línea que emite una señal en relación con la concentración de cualquier trazador fluorescente adicional que pueda estar presente. Dicho sistema se ilustra, por ejemplo, en la Figura 11. El proceso puede incluir: dosificar el sistema acuoso con trazadores fluorescentes adicionales con una relación predeterminada con el compuesto de triazol halogenado ex-situ para tratar un sistema de agua; dirigir el agua tratada a través de un fluorómetro o fluorómetros adecuados, tales como los fluorómetros 300a y 300b en la Figura 11; determinar la intensidad de la señal fluorescente del trazador fluorescente para determinar la concentración del trazador fluorescente y también determinar la intensidad de la señal fluorescente asociada con el triazol halogenado ex-situ para determinar su concentración; correlacionar la concentración del trazador fluorescente adicional con la concentración de triazol halogenado ex-situ para determinar la pérdida relativa o el consumo del triazol halogenado ex-situ; opcionalmente, realizar dichas mediciones en una frecuencia que es sustancialmente continua con respecto a la constante de tiempo característica del sistema acuoso; y transmitir los valores medidos electrónicamente a un dispositivo capaz de interpretar los valores y visualizarlos y transmitirlos para permitir que se tomen las decisiones apropiadas de dosificación de triazol halogenado ex-situ.

[0060] La concentración de inhibidor de corrosión puede correlacionarse con la dosificación de la composición de tratamiento global con el fin de determinar la degradación o reacción del inhibidor de corrosión con superficies e iones

metálicos en el agua. Tal como se discutió anteriormente, un compuesto fluorescente independiente, que puede medirse utilizando un detector de fluorescencia sin necesidad de reactivos, también se puede agregar al sistema de agua. Dichos dispositivos están disponibles comercialmente en compañías como Pyxis-Labs, que aplican flujos de rastreo y tasas de aplicación de productos a sistemas acuosos. Al comparar la señal de fluorescencia del trazador independiente con la señal de fluorescencia del triazol halogenado ex-situ, se puede detectar y cuantificar la pérdida del inhibidor de la corrosión. En la Figura 11 se ilustra una disposición de este tipo que involucra tanto un marcador independiente como el triazol halogenado ex-situ. Se pueden usar dos sensores fluorescentes físicamente separados, como un primer fluorómetro 300a y un segundo fluorómetro 300b, para detectar la fluorescencia del trazador independiente y el inhibidor de corrosión de triazol halogenado ex-situ o los sensores fluorescentes se pueden combinar en una sola carcasa utilizando detectores ópticos avanzados.

[0061] Tal como se muestra en la Figura 11, el trazador independiente y el triazol fluorado pueden estar presentes en un contenedor 340 que está conectado al sistema de recirculación de agua 360. El triazol fluorado y el trazador independiente se pueden agregar al sistema acuoso recirculante 360 a través de una válvula 346. La válvula 346 funciona para controlar la tasa de dosificación del triazol fluorado y el marcador independiente en el sistema de agua. La válvula 346 puede abrirse o cerrarse para controlar la tasa de dosificación del triazol fluorado y el trazador independiente en el sistema de recirculación de agua 360 con base a las señales de un procesador 350. El procesador 350 puede ser, por ejemplo, un microprocesador o cualquier otro

dispositivo adecuado. El procesador 350 puede enviar señales de comando a la válvula para aumentar o disminuir la cantidad de triazol fluorado y el marcador independiente agregado al sistema de agua 360, según las mediciones de fluorescencia del triazol halogenado y el marcador independiente recibido del primer y/o segundo fluorómetro 300a. y 300b.

[0062] El Las mediciones del fluorómetro 300a y/o 300b se pueden transmitir al procesador o microprocesador 350. El procesador 350 puede contener un algoritmo que compara la señal de fluorescencia del trazador independiente con la señal de fluorescencia del triazol halogenado ex-situ para detectar y cuantificar la pérdida del inhibidor de la corrosión en el sistema acuoso 360. El procesador 350 puede controlar la tasa de dosificación del compuesto de triazol halogenado y el trazador independiente para mantener la velocidad de corrosión a la tasa deseada mientras se optimiza la dosificación del inhibidor de la corrosión. Por ejemplo, el procesador 350 puede enviar una señal a la válvula 346 para aumentar o disminuir la cantidad de triazol halogenado y trazador independiente que se agrega al sistema de agua 360 desde el contenedor 340 que contiene el triazol halogenado y trazador independiente y se conecta al sistema de agua 360 a través de la válvula 346.

[0063] Los fluorómetros 300a y 300b pueden ser unidades individuales conectadas a un dispositivo de procesamiento lógico común 350 capaz de comparar las señales fluorescentes desde el trazador adicional fluorescente y el triazol halogenado ex-situ. El fluorómetro 300 puede ser una única carcasa. La carcasa individual puede incluir: diodos emisores de luz (LED) de excitación múltiple capaces de suministrar las longitudes de onda de excitación apropiadas

para el triazol halogenado ex-situ y el fluoróforo adicional; un filtro de paso de banda múltiple capaz de bloquear longitudes de onda de emisión no asociadas con el triazol halogenado ex-situ o fluoróforo adicional; y/o un detector de longitud de onda de emisiones sensible a la longitud de onda de emisiones asociada con el triazol halogenado ex-situ y el fluoróforo adicional.

[0064] En todas las incorporaciones, el fluorómetro puede compensar la interferencia de fondo. Dicha disposición puede incluir un fluorómetro separado instalado en la fuente de agua no tratada para medir la interferencia de fondo, que luego es leída por un microprocesador y se usa para compensar la fluorescencia de fondo en la lectura del fluorómetro que mide el triazol halogenado ex-situ. La compensación puede lograrse pasando alternativamente aguas no tratadas y tratadas a través del mismo fluorómetro usando un mecanismo de válvula. El fluorómetro para medir la fluorescencia del compuesto de triazol halogenado ex-situ también puede compensar la dispersión de la luz causada por la turbidez en el agua tratada. El fluorómetro de triazol halogenado ex-situ y el fluorómetro de fluoróforo adicional pueden compensar la fluorescencia y turbidez de fondo que interfieren. El fluorómetro también puede compensar la fluorescencia de uno o más marcadores fluorescentes adicionales que también se agregan al sistema acuoso.

[0065] En algunas incorporaciones, el mismo fluorómetro puede usarse para medir tanto la fluorescencia de fondo sin tratar agua y la fluorescencia del triazol halogenados ex-situ en el agua tratada. Se puede usar un mecanismo de cambio de válvula para seleccionar el agua no tratada o el agua tratada. Las señales medidas a partir del agua no tratada y el agua tratada pueden ser leídas por un

microprocesador y se puede realizar una corrección de acuerdo con una fórmula.

[0066] Por ejemplo, las sustancias naturales, como la lignina y el ácido húmico, pueden estar presentes en los sistemas de agua natural. Las ligninas y los ácidos húmicos absorben la luz UV de 280 nm, lo que puede causar una inferencia negativa en la medición de la fluorescencia del triazol halogenado ex-situ. El fluorómetro puede medir la atenuación de la luz de excitación de 280 nm y compensar la pérdida de señal fluorescente. Si el agua causa una atenuación significativa de la luz de excitación de 280 nm, se puede realizar un experimento de picos y recuperación y el grado de compensación podría ajustarse en función del resultado de la recuperación de picos.

[0067] Aunque las sustancias de origen natural emiten fluorescencia principalmente a una longitud de onda de emisión más larga, pueden contribuir de manera variable una pequeña cantidad de fondo de fluorescencia en la región de emisión de 365 nm. Si se sospecha que el agua tiene una cantidad significativa de sustancias naturales con emisiones en la región de 365 nm, como los sistemas alimentados con agua de superficie no tratada, se puede medir la fluorescencia de fondo del agua no tratada a 280/365 (Ex/Em) Para determinar la posible interferencia positiva causada por estas sustancias se puede instalar un fluorómetro separado para monitorear la fluorescencia de fondo del agua no tratada y compensarla. El fluorómetro utilizado para monitorizar la fluorescencia interferente puede tener las mismas longitudes de onda de excitación y emisión que la utilizada para medir la fluorescencia del triazol halogenado ex-situ en el agua tratada. Para mejorar la señal de fluorescencia del compuesto de triazol halogenado ex-situ

haciéndolo más distinguible de la fluorescencia de fondo, el fluorómetro puede construirse con diferentes longitudes de onda de excitación o emisión y sintonizarse intencionalmente para tener una mayor sensibilidad para las sustancias que causan interferencia con la medición de triazol halogenado ex-situ a 280/365 (Ex/Em).

[0068] En algunas incorporaciones, se pueden usar múltiples fluorómetros, espectrofotómetros y/o turbidímetros para monitorear la absorbancia en diferentes longitudes de onda, señales fluorescentes en una combinación de diferentes longitudes de onda de excitación y emisión, e intensidades de dispersión de la luz en diferentes longitudes de onda del agua de refrigeración. Por ejemplo, estos dispositivos pueden incluir un fluorómetro 365/410 (Ex/Em) para un trazador fluorescente, tal como el PTSA, o un fluorómetro 280/410 (Ex/Em), que es más sensible a las sustancias interferentes que ocurren naturalmente que el fluorómetro 280/365 (Ex/Em). La información medida a partir de los dispositivos de detección múltiple se puede usar para determinar la concentración de triazol halogenado ex-situ y la concentración de otros compuestos fluorescentes agregados intencionalmente.

[0069] La concentración en línea del triazol halogenado ex-situ se puede correlacionar con la salida de un instrumento de velocidad de corrosión basado en la resistencia de polarización lineal en línea (LPR, por sus siglas en inglés). Dicha disposición puede incluir un fluorómetro en línea para el compuesto de triazol halogenado ex-situ y un medidor de velocidad de corrosión basado en LPR en línea. Las señales pueden enviarse desde el fluorómetro en línea y el medidor de velocidad de corrosión basado en LPR en línea a un único dispositivo de procesamiento. El dispositivo de

procesamiento puede contener un algoritmo que correlaciona la concentración del compuesto de triazol halogenado ex-situ con la velocidad de corrosión para el estado actual del sistema acuoso. El dispositivo de procesamiento puede controlar la velocidad de dosificación del compuesto de triazol halogenado o la composición de tratamiento para mantener la velocidad de corrosión a la velocidad deseada mientras se optimiza la dosis del inhibidor de la corrosión.

[0070] Tal como se muestra en la Figura 12, un dispositivo 320 de medición de velocidad de corrosión en línea también se puede utilizar. Dichos dispositivos, basados en el principio de resistencia a la polarización lineal (LPR), están disponibles comercialmente en compañías como Rohrbach Cosasco y Pepperl Fuchs. Al combinar la señal fluorescente del fluorómetro 300 de triazol halogenado e ex-situ con una medición de la velocidad de corrosión en línea del dispositivo 320, se puede determinar un algoritmo adaptativo que relacione la concentración del inhibidor de corrosión con la velocidad de corrosión del metal en tiempo real en respuesta a los cambios en la corrosión del sistema acuoso (Figura 12).

[0071] Tal como se describe anteriormente, las mediciones del fluorómetro 300 y el dispositivo de medición de la velocidad de corrosión 320 pueden transmitirse a un procesador o microprocesador 350. El procesador 350 puede contener un algoritmo que correlaciona la concentración del compuesto de triazol halogenado ex-situ con la velocidad de corrosión para la condición actual del sistema acuoso. El procesador 350 puede controlar la velocidad de dosificación del compuesto de triazol halogenado o la composición de tratamiento para mantener la velocidad de corrosión a la velocidad deseada mientras se optimiza la dosificación del

inhibidor de la corrosión. Por ejemplo, el procesador 350 puede enviar una señal a la válvula 346 para aumentar o disminuir la cantidad de triazol halogenado que se agrega al sistema de agua 360 desde un recipiente 345 que contiene el triazol halogenado y se conecta al sistema de agua 360 a través de la válvula 346.

[0072] Aunque los detectores de fluorescencia 100, 200 y 300 (incluyendo 300a y 300b) se han descrito con respecto a incorporaciones específicas ilustradas en las Figuras 6 a 9, se puede utilizar cualquier dispositivo adecuado capaz de detectar la fluorescencia y las configuraciones de los mismos.

[0073] Se apreciará que las características y funciones anteriormente descritas, o alternativas de los mismos, pueden combinarse de manera deseable en diferentes sistemas o métodos. Además, los expertos en la materia pueden realizar diversas alternativas, modificaciones, variaciones o mejoras. Como tal, se pueden hacer varios cambios sin apartarse del espíritu y alcance de esta divulgación.