



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **77035** (13) **C2**
(51) МПК (2006)
C23C 16/04
C23C 16/26
C23C 16/44
B01D 53/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ МОНІТОРИНГУ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСУ З ВИКОРИСТАННЯМ ГАЗУ-РЕАГЕНТУ, ЩО МІСТИТЬ ОДИН АБО ДЕКІЛЬКА ГАЗОПОДІБНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

1

2

(21) 20040604814
(22) 20.12.2002
(24) 16.10.2006
(86) PCT/FR02/04492, 20.12.2002
(31) 01/16518
(32) 20.12.2001
(33) FR
(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.
(72) Делпер'є Бернар, FR, Тібодо Ерік, FR
(73) СНЕКМА ПРОПЮЛЬСІОН СОЛІД, FR
(56) US 5747096, 05.05.1998
FR 514995, 22.03.1921
(57) 1. Спосіб моніторингу перебігу процесу, який здійснюють в печі з використанням газу-реагенту, що містить принаймні один газоподібний вуглеводень, причому згаданий спосіб має у своєму складі настройку робочих параметрів печі, введення у піч газу-реагенту, що містить принаймні один газоподібний вуглеводень, і виведення із печі відхідних газів, що містять побічні продукти реакції газу-реагенту, який **відрізняється** тим, що відхідні гази піддають промиванню маслом, яке абсорбує смоли, що містяться у відхідних газах, а вимірюванням кількості смол, абсорбованих маслом, одержують інформацію про перебіг процесу.
2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що інформацію про перебіг процесу одержують із величини, яка відповідає зміні у часі кількості смол, абсорбованих маслом.
3. Спосіб за п.1 або 2, який **відрізняється** тим, що здійснюють циркуляцію масла у замкнутому контурі і вимірюють збільшення об'єму масла.
4. Спосіб за п.3, який **відрізняється** тим, що масло безперервно витягують із резервуара і інжектують в потік відхідних газів, масло, насичене смолами, повертають до резервуара, а інформацію про перебіг процесу одержують вимірюванням

зміни рівня масла у баку.
5. Спосіб за п.1 або 2, який **відрізняється** тим, що здійснюють циркуляцію масла у замкнутому контурі і вимірюють збільшення маси масла.
6. Спосіб за будь-яким з пп.1-5, який **відрізняється** тим, що масло інжектують в потік відхідних газів, що циркулює у розпилювальній колоні.
7. Спосіб за п.6, який **відрізняється** тим, що відхідні гази циркулюють в колоні з трубкою Вентурі.
8. Спосіб за будь-яким з пп.1-7, який **відрізняється** тим, що згадане масло є маслом, здатним абсорбувати поліциклічні ароматичні вуглеводні, що містяться у відхідних газах.
9. Спосіб за п.8, який **відрізняється** тим, що згадане масло є мінеральним ароматичним маслом.
10. Спосіб за будь-яким з пп.1-9, який **відрізняється** тим, що одержану інформацію про перебіг процесу використовують для визначення моменту закінчення даного процесу.
11. Спосіб за будь-яким з пп.1-10, який **відрізняється** тим, що одержану інформацію про перебіг процесу використовують для управління процесом, змінюючи у разі необхідності на основі одержаної інформації про перебіг процесу принаймні один із таких робочих параметрів печі: температуру печі, тиск у печі, витрату газу-реагенту і склад газу-реагенту.
12. Спосіб за будь-яким з пп.1-11 для моніторингу процесу ущільнення пористих підкладок матрицею із піролітичного вуглецю, утвореною шляхом хімічної інфільтрації парової фази.
13. Спосіб за будь-яким з пп.1-11 для моніторингу процесу утворення на підкладках покриття із піролітичного вуглецю шляхом хімічного осадження із парової фази.
14. Спосіб за будь-яким з пп.1-11 для моніторингу процесу цементації деталей.

Даний винахід стосується процесів, які використовують газ-реагент, що містить один або декілька газоподібних вуглеводнів, зокрема, процес

цементування деталей, утворення покриття із піролітичного вуглецю на підложках при осадженні із парової фази або ущільнення пористих підложок

(13) **C2**

(11) **77035**

(19) **UA**

за допомогою матриці із піролітичного вуглецю, утвореної шляхом хімічної інфільтрації парової фази.

Окремою, але не виключною галуззю застосування винаходу є виготовлення деталей із композитного матеріалу, що містить підложку з волоконним підсиленням або заздалегідь відформовану заготовку, ущільнену матрицею із піролітичного вуглецю, зокрема, деталей із композитного матеріалу типу вуглець/вуглець (C/C).

Підложки, яких ущільнюють, уміщують у піч, в яку під зниженим тиском уводять газ-реагент, що містить один або декілька джерел вуглецю. Це джерело вуглецю складається із одного або декількох газоподібних вуглеводнів, як правило, метану, пропану або їх суміші. Параметри роботи печі встановлюють таким чином, щоб при контактуванні газу-джерела з підложками одержати шляхом його розкладу (крекінгу) матрицю із піролітичного вуглецю. Відхідні гази, що містять побічні продукти реакції, виводяться із печі методом відкачування.

Звичайно параметри роботи печі, зокрема, температура в печі, тиск в печі, витрата газу-реагенту в печі, склад газу-реагенту, постійні впродовж усього процесу ущільнення. Тим не менш, умови інфільтрації поступово змінюються впродовж перебігу процесу в міру поступового заповнення початкових пор підложок. Тому вибрані значення параметрів є результатом пошуків найкращого компромісу між оптимальними умовами на початку процесу ущільнення і в кінці його, причому існує ризик зміни мікроструктури матеріалу осадованої матриці внаслідок зміни пористості підложок, тобто, геометричних характеристик пористої структури. Адаптація параметрів роботи печі впродовж перебігу процесу ущільнення могла б забезпечити можливість оптимізації всього процесу і скорочення часу, необхідного для одержання необхідного ступеню ущільнення, а також утворення матеріалу матриці з бажаною мікроструктурою.

Так, подавцем даної заявки було запропоновано [в патентному документі WO 96/31447] змінювати параметри роботи печі з метою оптимізації процесу ущільнення з одночасним контролем мікроструктури матеріалу матриці. Тим не менш, цю зміну виконують за заздалегідь визначеною моделлю і не враховують реальний перебіг процесу.

[У патентному документі US 5348774] також передбачалось безперервно вимірювати зміну ваги підложок з метою моніторингу перебігу процесу ущільнення. Відповідно до вимірної величини зміни можна впливати на деякі параметри, зокрема, потужність, яка подається на котушку індуктивності, яка у поєднанні з приймачем струму, який обмежує бокову стінку печі, забезпечує її нагрівання. Моніторинг зміни ваги підложок також дає можливість визначити момент закінчення процесу ущільнення. Для цього необхідна спеціальна будова печі, яка дає можливість безперервно здійснювати вимірювання в масі підложок при високих температурах, які переважають всередині печі. Така будова може, крім того, зменшити можливу кількість підложок, яких завантажують у корисний внутрішній об'єм печі.

Задача, до вирішення якої спрямований даний

винахід, полягає у пропозиції способу безперервного моніторингу перебігу процесу ущільнення підложок матрицею із піролітичного вуглецю без необхідності використання особливої будови інфільтраційної печі.

У більш загальному випадку винахід спрямований на пропозицію методу, який забезпечує можливість безперервного моніторингу перебігу процесу, який проходить в печі, і який використовує газ-реагент, що містить один або декілька газоподібних вуглеводнів при відносно високих температурах, які призводять до наявності смол у газах, що відходять із печі.

Для вирішення цієї задачі згідно з винаходом пропонують спосіб, за яким відхідні гази, яких відводять із печі, піддають промиванню маслом, яке абсорбує смоли, що містяться у відхідних газах, а із вимірювання кількості смол, що абсорбуються маслом, у оптимальному варіанті - по величині, яка відповідає зміні у часі кількості смол, абсорбованих маслом, одержують інформацію про перебіг процесу.

З цією метою можна здійснювати циркуляцію масла у замкнутому контурі і вимірювати збільшення об'єму або маси масла. Так, за одним із варіантів здійснення даного способу масло безперервно вилучають із резервуара і інжектують в потік відхідних газів; масло, насичене смолами, повертається у резервуар, а інформація про перебіг процесу одержується із вимірювань зміни рівня масла у баку. Масло можна інжектувати в потік відхідних газів, що циркулює у розпилювальній колоні, наприклад, такій, що містить трубку Вентурі.

Дане масло переважно є ароматичним маслом, здатним абсорбувати поліциклічні ароматичні вуглеводні, які містяться у відхідних газах. Зокрема, як таке масло може бути вибрано одно із мінеральних ароматичних масел, наприклад, масел на основі ксилолів.

Одержану інформацію про перебіг процесу можна використати для визначення моменту закінчення даного процесу.

Також можна контролювати процес, змінюючи в разі необхідності на основі одержаної інформації про перебіг процесу принаймні один із таких робочих параметрів печі: температуру печі, тиск в печі, витрата газу-реагенту і склад газу-реагенту.

Спосіб за винаходом можна застосовувати, зокрема, для моніторингу процесів цементації, хімічного осадження із газової (парової) фази або ущільнення шляхом хімічної інфільтрації парової фази.

Сам по собі принцип моніторингу хімічного або фізико-хімічного процесу шляхом аналізу побічних продуктів реакції у відходах печі або реактора добре відомий. В окремому випадку хімічної інфільтрації парової фази з використанням газу-реагенту, що містить газоподібні вуглеводні, наприклад, метану і/або пропану, може бути передбачений аналіз відхідних газів, яких виводять із печі, з метою вимірювання кількості певного побічного продукту, що утворюється в реакції, наприклад, бензолу, який є хорошим індикатором перебігу процесу. Однак таке вимірювання утруднене тим фактом, що відхідні гази містять численні легкі та важкі

вуглеводні, відносно значні кількості смол яких здатні швидко засмітити вимірювальні канали та апаратуру.

Подавець даної заявки константував, що простий моніторинг кількості смол, що абсорбуються промивним маслом із відхідних газів, може слугувати джерелом достовірної інформації про перебіг процесу без використання складної апаратури і зі збереженням можливості інтеграції в установку обробки відхідних газів. Дійсно, обробка відхідних газів вкрай бажана, щоб запобігти засмічення каналів і для задоволення екологічних вимог. Усування смол шляхом промивання являє собою ефективний метод обробки. Даний винахід може вигідно використати застосування такого способу обробки для здійснення простого і економічного безперервного моніторингу процесу.

Інші особливості і переваги даного винаходу будуть зрозумілі із наступного детального опису, здійсненого з посиланнями на єдине подане креслення, на якому зображена промислова установка хімічної інфільтрації парової фази, яка дає можливість використовувати спосіб за винаходом.

На Фіг. схематично зображена установка хімічної інфільтрації газоподібної фази, призначена для ущільнення пористих підложок за допомогою матриці із піролітичного вуглецю. Процес інфільтрації парової фази може бути ізотермічного і ізобаричного типу, тобто, він може перебігати без зміни температури і тиску в підложках, з градієнтом температури, тобто, з нерівномірним нагріванням підложок, або ж з градієнтом тиску, тобто, з наявністю на двох протилежних сторонах підложок різних значень тиску.

У піч, оточену кожухом 12, уміщують пористі підложки 14, яких мають ущільнити, наприклад, волокнисті заготовки деталей, яких виготовляють із композитних матеріалів на основі вуглецевої матриці. Наприклад, як волокнисту заготовку деталей можна використовувати заготовки дифузорів або заготовки деталей дифузорів труб ракетних двигунів або заготовки гальмівних дисків із композитного матеріалу типу С/С. Піч 10 обмежена боковою стінкою 16, яка утворює приймач струму, виготовлений, наприклад, із графіту, дном 18 і кришкою 20, також виготовленими із графіту. Приймач струму 16 з'єднаний з обмоткою індуктивності 22, яка його оточує. Нагрівання печі здійснюється в основному випромінюванням приймача струму, який нагрівається завдяки індуктивному зв'язку з обмоткою індуктивності.

Газ-реагент уводять по каналу 24, який проходить, наприклад, через вхідний отвір 19, передбачений у дні 18 печі. Газ, що реагує, містить одну або декілька речовин-джерел вуглецю і, можливо, каталізуючу добавку. У наведеному прикладі газ-реагент утворюється із двох складників, які надходять із джерел 25a, 25b, сполучених з каналом 24, через вентиля 26a, 26b і вимірювач витрат 27. Відхідні гази виводять із печі через вихідний отвір 21, передбачений у кришці 20, по каналу 28, з'єднаному з пристроєм 60 відкачки, який забезпечує циркуляцію газу-реагенту в печі і підтримує всередині її заданий рівень зниженого тиску.

Як газоподібні джерела піролітичного вуглецю використовують, зокрема, алкани, алкіли і алкени,

головним чином метан, пропан або їх суміш, з яких в результаті розкладу (крекінгу) при контакті з підложками, яких ущільнюють, утворюється вуглець. Можлива каталізуюча добавка означає тут компонент газу-реагенту, який забезпечує активацію осажденного вуглецевого осаду із джерела або джерел вуглецю у вибраних робочих умовах. Каталізуюча добавка також може бути джерелом вуглецю. Так, у газі-реагенті, що містить суміш метану і пропану (обидва з яких є джерелами вуглецю), який надходить із джерел 25a і 25b, пропан при певних значеннях температури та тиску може відігравати роль каталізуючої добавки.

Ступінь кінцевого ущільнення підложок, а також мікроструктура піролітичного вуглецю визначаються, зокрема, робочими параметрами печі, а саме:

- температурою печі,
- тиском у печі,
- витратою газу-реагенту в печі,
- складом газу-реагенту, тобто, зокрема, вмістом у газі-реагенті джерела або джерел вуглецю і вмістом можливих каталізуючих добавок.

Відхідні гази містять побічні продукти реакції (крекінгу) джерела або джерел піролітичного вуглецю, частину джерела чи джерел вуглецю, що не прореагувало, і газоподібний водень (H_2), який утворюється в результаті крекінгу джерела чи джерел вуглецю. Побічні продукти реакції містять ненасичені вуглеводні, легкі ароматичні вуглеводні (бензол, моноциклічні вуглеводні) і поліциклічні ароматичні вуглеводні, наприклад, нафталін, пірен, антрацен та аценафтилен, які осаджуються у вигляді смол.

Згідно з винаходом, моніторинг перебігу процесу ущільнення підложок здійснюється шляхом промивання відхідних газів маслом, яке абсорбує ці смоли, і обробки величини, що відповідає кількості смол, абсорбованих маслом.

Це промивання маслом додатково дає можливість усунути смоли, які у протилежному випадку можуть засмітити вихідні канали печі і опинитись у пристрої для відкачування, який використовується, наприклад, у маслі вакуумного насоса або в конденсаті пароежекторного конденсатора.

На поданому кресленні представлений один із варіантів здійснення пристрою 30 для промивання маслом, який розміщений між отвором виводу відхідних газів із печі 10 і пристроєм 60 для відкачування. Такий пристрій також описаний в заявці на патент Франції, яка подана одночасно з даною заявкою під заголовком "Спосіб і установка для обробки відхідних газів, що містять вуглеводні".

Пристрій для промивання маслом переважно розміщений поблизу вихідного отвору печі 10, щоб запобігти утворення відкладень смол у каналі, який з'єднує вихід із печі з пристроєм для промивання, оскільки охолодження відхідних газів сприяє такому відкладенню.

Пристрій 30 для промивання маслом містить розпилювальну колону 32, верхня частина якої з'єднана з каналом 28. Колона 32 може, наприклад, містити трубку 34 Вентурі, утворену шляхом зменшення поперечного перерізу отвору, через який проходять гази. Нижня частина колони 32 з'єднана з отвором 42 для введення газів, який

розміщений у верхній стінці резервуара 40 рециркулювання масла поблизу від його краю. Також у верхній стінці резервуара 40, поблизу від іншого його краю, розміщений отвір 44 для виведення газів, з'єднаний каналом 62 з пристроєм 60 для відкачування.

Отвір для виведення масла розміщений у нижній частині резервуара 40 і з'єднаний з насосом 50, який витягує масло із резервуара 40 і подає його через теплообмінник 52 у сопла 36, 38, розміщені, по суті, на осі колони 32. В резервуарі 40 можуть бути розміщені додаткові сопла 46a, 46b, в які масло надходить після теплообмінника 52 паралельно із соплами 36, 38.

Для охолодження масла, яке виходить із резервуара 40, через теплообмінник 52 протікає охолоджувальна рідина, наприклад, холодна вода. Охолоджувальна вода також проходить через теплообмінник 54, який має, наприклад, форму пластин, послідовно з'єднаний з теплообмінником 52 і розміщений всередині резервуара 40.

Теплообмінник 54 так само, як і сопла 46a, 46b, розміщений всередині резервуара між отвором 42 для уведення газу і отвором 44 для виведення газу, над рівнем масла. У отворі 44 для виведення газу із резервуара 40 може бути встановлений краплеуловлювач 48.

Пристрій 30 для промивання маслом діє таким чином. Масло, що надходить в сопла 36, 38, розбризкується в потоці відхідних газів, який проходить через колону 32, причому збільшення швидкості течії газів завдяки наявності трубки Вентурі 34 сприяє цьому розбризкуванню. Одне із сопл 36 може бути встановлене у верхній частині колони 32, над трубою Вентурі, а інше сопло 38 - поблизу від горловини трубки Вентурі. Можливе також використання одного із сопл 36 або 38.

Розбризане масло абсорбує значну частину смол, яких переносять відхідні гази, зокрема, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, які переносяться у масляну ванну, розміщену в резервуарі 40.

Тиск пари у використаному маслі має бути досить малим, щоб не спричинити його випаровування при тиску, який є на виході із печі 10, і забруднення відхідних газів паром масла. Наприклад, тиск в печі 10 при перебігу класичного процесу ущільнення пористих підложок матрицею із піролітичного вуглецю звичайно менший, ніж 10,1кПа. Масло має додатково мати в'язкість, достатню для забезпечення його циркулювання і утворення масляного туману при його виході із сопл.

Тому у кращому варіанті використовують мінеральне масло ароматичного типу, яке має тиск парів менший, ніж 100Па при температурі 0°C.

Переважно використовують масло на основі ксилолів, наприклад, синтетичне масло, яке випускає французька компанія Elf Atochem під маркою "Jaritherm AX 320", і яке складається на 85% за масою із моноксилсилолу і на 15% за масою - із диксилсилолу. Це масло має в'язкість, що становить 60 сантипуазів при температурі 0°C, і тиск пари, менший, ніж 100Па при температурі 0°C.

У теплообмінники 52 та 54 надходить холодна вода при температурі приблизно 0°C для охоло-

дження максимальної кількості масла, яке розпилюють сопла 36, 38 і сопла 46a, 46b між уведенням газів у резервуар 40 і виведенням із нього.

Теплообмінник 54 сприяє конденсації смол, які ще є у відхідних газах після їх виходу із колони 32.

Краплеуловлювач 48, який складається, наприклад, із перегородок, сприяє "розбиванню" масляного туману, який міститься на виході із резервуара 40, з метою відокремлення крапель масла, їх злиття і повернення у масляну ванну.

Уловлювання за допомогою пристрою 30 для промивання маслом дає можливість видалити максимальну кількість смол, таких як поліциклічні ароматичні вуглеводні. В промитих відхідних газах можуть залишитися тільки більш легкі ароматичні вуглеводні (бензоли і моноциклічні вуглеводні), але вони не створюють небезпеки засмічення каналів завдяки більш високому тиску пари.

Пристрій 60 для відкачування містить ежекторний конденсатор 64 або декілька подібних ежекторних конденсаторів, розміщених послідовно (на кресленні наведений лише один ежекторний конденсатор), причому можуть бути використані і інші пристрої для відкачування, наприклад, роторні насоси.

Ежекторний конденсатор 64 містить ежектор 66, в який надходить водяна пара із нагрівача 80, і конденсатор 68, розміщений після ежектора. Конденсатор 68 являє собою холодильник із зовнішнім охолодженням, в якому гази, що виходять із ежектора, стикаються з каналами, по яким тече охолоджувальна рідина, наприклад, холодна вода.

Після проходження через конденсатор 68 вода надходить у охолоджувальну колону 70, після чого вона може бути зібрана у резервуар 72, звідки вона повертається в конденсатор 68 насосом 74.

Конденсат, який надходить у вихідний канал 76 конденсатора, містить вуглеводні, наприклад, бензол, толуол, ксилол, а також, можливо, залишки поліциклічних ароматичних вуглеводнів, розчинені у воді, що утворюється при конденсації пари, що надходить із ежектора 66. Конденсат може бути оброблений методом адсорбування на активованому вугіллі.

На виході із конденсатора відхідні гази проходять через насос 78. Тут можна використовувати водокіпельний насос, що охолоджується за допомогою теплообмінника таким чином, щоб гази, які виходять із установки, мали температуру, близьку до температури навколишнього середовища.

Газ, який витягують, містить переважно ненасичені вуглеводні, а також рештки газу, що реагує, і газоподібний водень H_2 , які надходять із печі 10. Його можна спрямувати по каналу 79 до факелу і принаймні частково використовувати як паливе для нагрівача 80. У цьому випадку він змішується у буферному балоні 82 з горючим газом, наприклад, природним газом, який надходить по каналу 84. Із буферного балона 82 паливе надходить до паливника 86 нагрівача 80.

У проілюстрованому прикладі оцінку якості смол, абсорбованих промивальним маслом, здійснюють шляхом вимірювання рівня масла в резервуарі 40. Датчик 58 направляє в контур 90 обробки сигнал, який відповідає рівню масла, з метою формування інформації I, яку використовують для

Після закінчення процесу можна здійснити принаймні часткове зливання масла із резервуару 40 на виході із насоса 50 шляхом закриття вентиля 51, встановленого на каналі, який з'єднує насос 50 з теплообмінником 52, відкриття вентиля 53, встановленого на каналі, що з'єднує вихід насоса 50 з каналом 56 виводу використаного масла. Зібране використане масло можна знищити методом спалювання, а в резервуар 40 додають чисте масло.

Зрозуміло, що для здійснення моніторингу кількості смол, абсорбованих промивальним маслом, можуть бути передбачені засоби, які відрізняються від вимірювання підвищення рівня або об'єму в резервуарі рециркуляції, наприклад, засоби для вимірювання збільшення маси масла.

Також слід відзначити, що зміну рівня або маси масла в резервуарі 40 можна перетворити у величину, яка відповідає перебігу процесу ущільнення, наприклад, яка виражає вміст еквівалента безолу в відхідних газах.

Як вже було вказано, спосіб за винаходом може бути застосований для моніторингу перебігу процесів, які відрізняються від ущільнення за допомогою хімічного інфільтрування парової фази, процесів, яких здійснюють в печі і які використовують газ-реагент, що містить газоподібні вуглеводні, зокрема, метан і/або пропан, при відносно високій температурі, і пов'язані з утворенням у відхідних газах смол. До цих інших процесів належить, зокрема, хімічне осадження із парової фази для утворення на підложках покриття із піролітичного вуглецю, яке звичайно здійснюється при температурі приблизно 1000°C або вище, і цементування деталей в печі, при якому можна використовувати суміш метану та пропану при температурі приблизно 900°C.

- якщо зміна рівня масла зростає більше, ніж деяка межа S_1 , наприклад, порядку 1%, то можна впливати на параметри ущільнення з метою уповільнення ущільнення.

Наприклад, для номінальної витрати газу-реагенту (суміші метану та пропану) на вході до печі, що дорівнює 500л/хв., повітря S_1 може відповідати зменшенню зміни маси смол з 0,5г/год. до 2г/год. а повітря S_2 - збільшенню зміни маси смол з

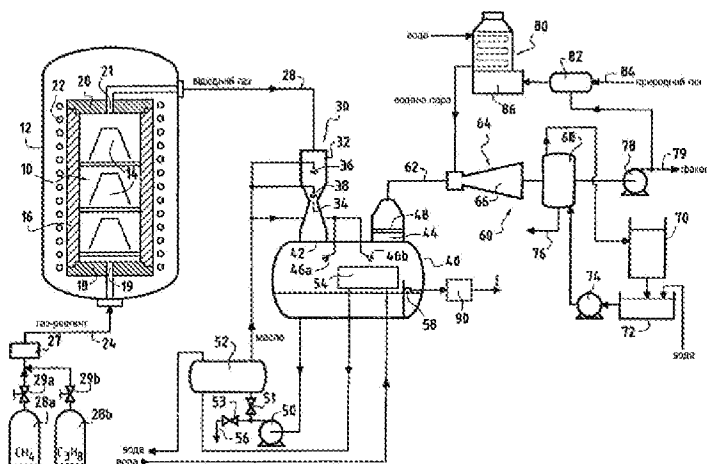


Fig.