

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825547. X

[51] Int. Cl.

C23C 16/04 (2006.01)

C23C 16/26 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1314833C

[22] 申请日 2002.12.20 [21] 申请号 02825547. X

[30] 优先权

[32] 2001.12.20 [33] FR [31] 01/16518

[86] 国际申请 PCT/FR2002/004492 2002.12.20

[87] 国际公布 WO2003/054246 法 2003.7.3

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.18

[73] 专利权人 斯奈克玛动力部件公司

地址 法国海兰

[72] 发明人 B·德尔佩里耶 E·蒂博多

[56] 参考文献

US2721888 1955.10.25

US5824136A 1998.10.20

CN2345851Y 1999.10.27

US6210745B1 2001.4.3

US5348774A 1994.9.20

审查员 王晓燕

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

监测利用含有一种或多种烃的反应性气体的
工艺过程的方法

[57] 摘要

本方法适用于诸如胶接或化学气相渗透或沉积的工艺，所述工艺是在炉中实行的，且所述方法包括：设定炉的操作参数；引入试剂气体到炉中，试剂气体含有至少一种气态烃；和从炉中抽出含有试剂气体反应副产物的废气。废气要在可吸收存在于废气中的焦油的油中对其进行洗涤，关于工艺的进程的信息是通过测量被油吸收的焦油数量而得到。

1. 一种监测在炉中进行并使用含至少一种气态烃的试剂气体的工艺进程的方法，所述工艺包括：

- 设定所述炉的操作参数；
- 向所述炉中引入所述含有至少一种气态烃的试剂气体；
- 从所述炉中抽出含有所述试剂气体反应副产物的废气，包括焦油；
- 采用吸收存在于该废气中的焦油的油对所述废气进行洗涤，所述油绕着密闭回路循环，通过将所述油连续地取自罐中，以被注入到废气流中，并将所述负载焦油的油返回到所述罐；
- 通过测量所述罐中油水平的增加来测量被所述油吸收的焦油的数量；
- 从测量的焦油数量得到表示被所述油吸收的焦油的数量随着时间变化的幅度；和
- 从所述幅度获得运行的工艺进程的信息。

2. 根据权利要求1所述方法，其中所述油被注入到流入喷雾塔中的废气流。

3. 根据权利要求2所述方法，其中所述废气流过文丘里塔。

4. 根据权利要求1所述方法，其中所述油能够吸收存在于所述废气中的多环芳烃。

5. 根据权利要求4所述方法，其中所述油选自芳烃矿物油。

6. 根据权利要求1所述方法，其中所得到的关于工艺进程的信息，是用来确定所述工艺的结束。

7. 根据权利要求1所述方法，其中所得到的关于工艺进程的信息

用于控制所述工艺，通过在合适的地方，并作为所得到的关于工艺进程信息的函数，改变至少一个涉及炉操作的下述参数而实现控制：炉温、炉内压力、流过所述炉的试剂气体的流速、和所述试剂气体的组成。

监测利用含有一种或多种烃的反应性气体的工艺过程的方法

发明背景

本发明涉及利用含有一种或多种气态烃的试剂气体的工艺，特别涉及胶接部件的工艺、通过化学气相沉积（CVD）在基材上形成热解碳涂层的工艺、或采用化学气相渗透（CVI）形成的热解碳基质压实多孔基材的工艺。

本发明一个特别但非排它的应用领域，是生产包括纤维增强基材或被热解碳基质压实的“压片（preform）”的复合材料部件，特别是碳/碳（C/C）复合材料部件。

用于压实的基材放到炉中，以低压向其中引入含有一种或多种前体的试剂气体。所述前体是由一种或多种气态烃通常为甲烷、丙烷、或其混合物组成的。调节炉的操作参数，以通过分解（裂化）与基材接触的前体气体制备热解碳基质。通过泵抽，从炉中抽出含有反应副产物的废气。

通常地，炉的操作参数，特别是炉的温度、炉内压力、流过炉的试剂气体的流速、和试剂气体的组成，在压实工艺中都是恒定的。不幸的是，随着工艺的进行，渗透条件会改变，这是因为在基材中的起始孔隙会逐渐地被填充。因此选用的参数是适合于压实作用起始的最佳条件与适合于压实作用末尾最佳条件的协调结果，但是，由于基材变化的孔隙尺寸，即孔隙的变化的几何特征，这要冒着改变所沉积的基质材料的微结构的危险。使炉的操作参数适合于压实工艺的进程，能使得该工艺整体上是最佳的，从而降低获得希望水平的压实所需要的时间，并保证所形成的基质材料具有希望的微结构。

这样，在文献 WO96/31447 中，申请人已经提出改变炉的操作参数，以优化压实工艺，同时控制基质材料的微结构。然而，这种改变是在应用预先确立的模型中进行的，它没有考虑该工艺的实际进程。

在文献 US5348774 中给出了建议，以连续基准测量基材重量的变化，以监测压实工艺的进程。作为所测量的变量的函数，它可能会对

多种不同参数起作用，特别是提供给感应圈的功率，它是通过与限定炉的侧壁的感受器耦合，用来加热炉的。监测基材的重量变化，也可使得检测压实工艺何时达到末尾成为可能。但是，这要求炉进行特定的配置，以使得以连续基准测量基材重量成为可能，即使是在存在于炉中的高温下。这类设置也会不利于炉内部工作空间的基材负载能力。

发明目的和概述

本发明的一个目的是提供允许采用热解碳基质压实基材的工艺能够连续地被监测的方法，而不需要在渗透炉内作任何特定的配置。

更一般地，本发明的一个目的是提供连续监测工艺的方法，所述工艺是在炉中、使用含有气态烃的试剂气体于相对高温下进行的并会导致在从炉中抽出的废气中存在有焦油。

这个目的是通过这样一种本发明的方法实现的，其中，从炉中抽出的废气，要采用可吸收存在于废气中的焦油的油对其进行洗涤，关于工艺的进程的信息是通过测量被油吸收的焦油数量而得到，有利地使用表示被油吸收的焦油数量随着时间变化的幅度（magnitude）而得到的。

为此目的，油可被促使沿着一个密闭回路循环，并对油的体积或重量的增量进行测量。这样，在实施所述方法时，油就可连续地自罐中取出，以便被注入到废气流中，焦油填充的油被返回到该罐中，关于工艺进程的信息，是通过测量罐中油水平的变化而得到的。油可被注入到流入喷雾塔中的废气流中，例如一个文丘里塔。

油优选是一种能够吸收废气中所含的多环芳烃的芳族油。具体而言油是选自芳族矿物油，例如，基于二甲苯的油类。

所得到的有关工艺进程的信息，可用来确定工艺何时结束。

通过响应所得到的有关工艺进程的信息，也可控制该工艺，以在合适的地方改变炉的至少一个如下参数：炉温、炉内压力、流过炉的试剂气体的流速、和所述试剂气体的组成。

本发明的方法特别地可用于监测胶接工艺、化学气相沉积、或化学气相渗透的压实工艺。

通过分析来自炉或反应器的流出物中的反应副产物来监测化学或

物理-化学工艺，是公知的技术。对于使用含有气态烃如甲烷和/或丙烷的试剂气体的化学气相渗透的具体情形来说，应该注视的是自炉中抽出的废气可以进行分析，以测量产生的某些特定反应副产物的数量，例如苯，它是工艺是如何进展的良好指示剂。然而，这种测量是难以进行的，因为废气中含有非常多的轻质烃和重质烃，其含有相对大量的焦油，它们容易很快阻塞测量管道系统和设备。

申请人已经发现，仅仅监测被用来洗涤废气的油所吸收的焦油数量，就可提供可以信赖的关于所述工艺进程的指示，而不需求助于复杂的装置，同时完全适用于处理废气的装置的一体化。为了避免阻塞管道系统和为了满足环境要求，对废气进行处理以除去焦油，是非常受人欢迎的。通过在油中洗涤以除去焦油，是一种有效的处理方法。本发明可利用这类处理方法，以简便且便宜的方式，来连续监测该工艺。

附图简要说明

通过阅读下述参考附图的唯一图形所作的示例性但非限制性的描述，本发明将得到更好的理解，附图显示用于化学气相渗透的工业设备，能够使本发明的方法得以实施。

具体实施方式

图 1 以高度概略方式给出了用于采用热解碳基质压实多孔基材的化学气相渗透设备。化学气相渗透工艺可为等温等压型，即在基材中没有使用温度梯度或压力梯度，或者它可为温度梯度型，即基材是非均匀地被加热的，或者它可为压力梯度型，即在基材的相对面具有不同的压力。

位于外壳 12 中的炉 10，接受用于压实的多孔基材 14，例如，用于将用碳基质复合材料制造的部件的纤维压片。纤维压片的实例有：用于火箭发动机喷嘴的发散部分或发散部分元件的压片，或用于 C/C 复合制动盘的压片。炉 10 由形成感受器的侧壁 16（例如由石墨制成）、与底板 18 和盖板 20（也是由石墨制成）一起限定而成的。感受器与围绕它的感应圈 22 耦合。炉基本通过来自感受器的辐射而被加热，所述

感受器通过与感应圈感应耦合而加热。

经由管道 24 引入试剂气体,通过在炉的底板 18 中形成的入口 19。试剂气体包括一种或多种碳前体成分,可能地还含有掺杂物。在所示实例中,试剂气体由两种来自物源 25a 和 25b 的成分组成的,两个物源经由阀 26a 和 26b 与管道 24 连接,并通过装置 27 测量流速。废气经由形成于盖板 20 中的出口 21 和连接到泵装置 60 上的管道 28,从炉中抽出,泵装置 60 可使试剂气体流过炉,而且使炉内处于希望的低压。

热解碳的气态前体主要是由烷烃、烷基类、和烯烃组成,特别是甲烷、丙烷或其混合物,通过与将要进行压实的基材进行接触而分解(裂化)从而制得碳。本申请所用术语“掺杂物”是指任选的试剂气体成分,在选用的操作条件下,它可执行活化从前体沉积热解碳的功能。掺杂物也可构成前体。这样,在包括来自物源 28a 和 28b 的甲烷和丙烷混合物(两种前体)的试剂气体中,在某些温度和压力条件下,丙烷也可充当掺杂物。

基材的最终压实程度和热解碳的微结构,主要是由炉的如下操作参数决定:

- 炉温;
- 炉内压力;
- 流过炉的试剂气体流速; 和
- 试剂气体的组成,即具体而言是试剂气体中的前体含量和掺杂物的含量(如果存在的话)。

废气含有热解碳前体(裂化)反应的副产物、以及那些未反应的前体、和来自前体裂化的氢气(H_2)。副产物包括不饱和烃、轻质芳烃(苯、单环烃)、和多环芳烃(PAHs),例如,特别是:萘、芘、蒽、和茚,它们以焦油形式浓缩。

按照本发明,基材压实工艺的进程是通过使废气在吸收这些焦油的油中进行洗涤、并通过得到表示被油吸收的焦油数量的幅度(magnitude)而进行监测的。

这种在油中的洗涤可使得除去焦油成为可能,否则它将阻塞炉的出口管道系统,而且它会堵死所用的泵装置,例如,在真空泵的油中或在来自蒸汽喷射器的冷凝物中。

附图给出油洗涤装置 30 的实施方式，它是设置在来自炉 10 的废气的出口与泵装置 60 之间。这类装置也公开在与本申请同时提交且名称为“Procédé et installation pour le traitement de gaz effluent contenant des hydrocarbures” [用于处理含烃废气的方法和设备]的法国专利申请之中。

油洗涤装置优选是位于接近炉 10 出口，以避免在连接炉出口到洗涤装置的管道中形成焦油沉积物，在此处这种沉积物会由于废气冷却而增加。

油洗涤装置 30 包括喷雾塔 32，它在其顶端连接至管道 26。举例来说，塔 32 为文丘里塔 34，它是由在气体流动区域的压缩所形成的。在其底端，塔 32 与气体入口 42 相连通，它是穿过油再循环罐 40 的顶壁，在其一端的邻近处形成的。气体出口 44 还流过罐 40 的顶壁，并经由管道 42 与泵装置 60 相连通。

油出口穿过罐 40 的底部而形成，并连接到泵 50 上，它是用来从罐 40 中抽出油，为基本轴向设置在塔 32 中的喷嘴 36、38 提供进料，并流经热交换器 52。附加喷嘴 46a 和 46b 可以放置在所 40 中，喷嘴 46a 和 46b 与喷嘴 36、38 平行，它们的进料为热交换器 52 下游的油。热交换器 52 具有冷却流体例如冷水从其流过，以冷却来自罐 40 的油。冷却水还流过热交换器 54，例如，其呈平板形式，与热交换器 52 串联连接，并放置在罐 40 中。

热交换器 54 以及喷嘴 46a 和 46b 都位于气体入口 42 和气体出口 44 之间的罐的内部，并高于油的平面。液滴去除器 48 设置在罐 40 的气体出口 44 处。

油洗涤装置 30 按下述方式进行操作。进料到喷嘴 36 和 38 中的油被喷雾到沿着塔 32 前行的废气流之中，这种喷雾由于文丘里塔的存在被气体速度的提高而得到促进。喷嘴 36 可设置在塔 32 的顶端，在文丘里塔 34 的上游，而另一个喷嘴 38 是设置在文丘里塔的炉喉处。仅仅使用一个喷嘴 36 或 38，也是可行的。

喷雾油吸收大部分被废气输送的焦油，特别是多环芳烃（PAHs），而且，它们被携带到罐 40 中的油浴中。

所用的油必须具有足够低的蒸汽压，使得在处于炉 10 的出口处的

压力时避免挥发，从而避免使废气负载有油蒸汽。作为指示，在采用热解碳基质压实多孔基材的常规工艺过程中的炉 10 内压力，一般小于 10.1 千帕斯卡 (kpa)。油必须还具有足够低的粘度，使得它能够被循环并能够在喷嘴的出口处形成薄雾。

这就是为什么优选使用一种在 0°C 的蒸汽压小于 100 帕斯卡的芳族矿物油的原因。

有利地，使用二甲苯基油，如法国供应商 Elf Atochem 出售的商品名为“Jarithem AX 320”的合成油，它是由 85wt%单二甲苯基二甲苯和 15wt%双二甲苯基二甲苯组成。这种油在 0°C 具有 60 厘泊的粘度，并且，在 0°C 时具有小于 100 Pa 的蒸汽压。

热交换器 52 和 58 充有温度接近 0°C 的冷水，以尽可能地冷却被喷嘴 36 和 38 注入的油，以及经由喷嘴 46a 和 46b 被注入到位于气体入口和罐 40 的出口之间的通道上的油。

热交换器 54 有助于促进仍然存在于废气之中的焦油在塔 32 的所述出口处冷凝。

液滴去除器 48，例如，挡板型的有助于“打碎”存在于罐 40 出口处的薄雾，这样就能分隔出液滴，并使它们结合，这样它们就可在油浴中被收集。

由油洗涤装置 30 实施的截留，可使得最大数量的焦油如 PAHs 得到消除。仅有最轻的芳烃（苯、单环烃）会残留在洗涤后的废气中，但是，由于它们较高的蒸汽压，它们不存在任何阻塞管道的危险。

举例来说，泵装置 60 包括喷射器-冷凝器 64，或大量串联连接的相似喷射器-冷凝器（在附图中仅给示一个冷凝器），可以理解，其它泵装置也可使用，例如旋转泵。

喷射器-冷凝器 64 包括进料为锅炉 80 的蒸汽的喷射器部分 66，和冷凝器部分 68，它位于所述喷射器的下游。冷凝器 68 为是间接冷凝器，来自喷射器的气体，与输送冷却流体如冷水的管道接触。

在流过冷凝器 68 之后，水被移至冷却塔 70，在该处，它被收集到罐 72 中，自该罐处，它被泵 74 输送返回到冷凝器 68。

在冷凝器出口管道 76 中获得的冷凝物，含有烃类如苯、甲苯、二甲苯、还有溶解在来自喷射器 66 蒸汽的冷凝的水中的所有残余的

PAHs。冷凝物可通过在活性碳上吸附而得到处理。

在冷凝器的出口处，废气流过泵 78。使用被热交换器冷却的水位泵（water level pump），也是可行的，这样，从处理设备中抽出的气体，实际上就是处于环境温度。

抽出气体含有基本不饱和烃，以及残余的试剂气体和来自所述炉 10 的氢气 H_2 。它可经由管道 79 被送到火炬处，它至少可以部分地被用作锅炉 80 的燃气。在这种情形下，它是在缓冲缸 82 中与气态燃料如天然气进行混合，从而为锅炉 80 中的燃烧器 86 提供燃料。

在所示实例中，被洗涤油吸收的焦油数量，是通过测量罐 40 中油的水平而进行评价的。传感器 58 为表示油水平的信号提供处理器回路 90，以产生信息 I，它可用于监测压实工艺。传感器 58 可为任意已知类型，例如，振动叶片型或雷达型，在这些情形中，它测量检测器安装在其中的罐顶壁与油表面的距离。

信息 I，例如，是代表表示油水平的信号相对于时间的导数，从而代表一种方式，其中存在废气中的焦油数量随着时间而变化。

一种可能性存在于监测信息 I，以检测压实工艺的末期。可以假定，在一个给定观察时间之内，一旦油水平变化即存在于废气中的焦油数量变化提高到高于某一给定的阈值，例如提高到高于 2%，则所述压实工艺就已经完成。这可能会为 1 小时至数个小时，这是由于压实周期通常是非常长的。

除第一种可能性之外，还有另一种可使用的可能性，其在于控制炉的操作性能，作为信息 I 数值的函数。这样：

- 当在一个给定观察时间内测得的油水平变化的速率下降到低于阈值 S_1 时，例如约 0.1%，就有可能对压实参数（例如温度、试剂气体组成）进行作用，以增大压实作用；和
- 当油水平变化提高到高于阈值 S_2 时，例如约 1%，就有可能对压实参数进行作用，使压实作用放慢。

作为一种指示，对于标定流速为 500 升/分钟(L/min)的允许进入炉的试剂气体（甲烷和丙烷的混合物）来说，阈值 S_1 对应于焦油重量变化的降低，其数值落在 0.5 克每小时 (g/h) -2 g/h 的范围之内，阈值 S_2 对应于焦油重量变化的提高，其数值落在 5g/h-8 g/h 的范围之内。

在工艺的末尾，罐 40 可至少部分地从泵 50 的出口被排空，这是通过关闭安装在连接泵 50 到热交换器 52 的管道中的阀门 51 并通过打开安装在连接泵 50 的出口到废油出口 56 的管道中的阀门 53 而实现的。回收的废油，可通过烧弃而被破坏，清洁油被添加到罐 40 中。

当然测量循环罐中水平或体积的增量的装置以外的其它装置也可以用来监测被洗涤油吸收的焦油数量，例如测量油重量的增量的装置。

还应当观察到，在罐 40 中的油的水平或重量的变化可以转化为表示压实工艺进程的幅度，例如转化为存在于废气中的苯的当量数量。

正如已经提到的，按照本发明所述的方法，除了用于通过化学气相渗透压实工艺之外，还可用来监测其它工艺的进程，条件是这些工艺是在利用含有气态烃、特别是甲烷和/或丙烷的试剂气体的炉中在相对高的温度下进行，并在废气中产生焦油。这些其它工艺具体包括：化学气相沉积以在基材上形成热解碳的涂层（这些工艺通常是在约 1000°C 或更高温度下进行的）、和在能利用甲烷和丙烷的混合物的炉中于约 900°C 下进行的部件胶接。

