

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01F 3/02

B01F 15/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98107996.2

[43]公开日 1999 年 1 月 20 日

[11]公开号 CN 1205242A

[22]申请日 98.5.8 [21]申请号 98107996.2

[30]优先权

[32]97.5.9 [33]US [31]08/853,581

[71]申请人 波克股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 D·W·伯奇 A·米克 S-C·黄

L·B·科西 C·W·施密特

R·F·菲利普斯

D·B·威尔逊

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 恒定组成的气体混合物流的生产

[57]摘要

通过分别泵入各液相组分,将液相组分气化、将各组分混合然后分析混合物的组成,可生产组成准确的气体混合物。传送到控制单元的信号会引起泵入液体组分的流量的某种必要的变化,以减小测定的浓度与要求的浓度之间的差别。当气体混合物的组成在所要求的范围内时,该气体混合物就装入气体钢瓶。

- 1

(c)流体混合装置;

(d)气体混合物分析装置;

(e)流量调节控制装置;

5 (f)用于在测定流过该系统的气体混合物的组成以后,将所述气体混合物分析装置的信号传送至所述流量调节控制装置的控制回路;

(g)用于将所述流量调节控制装置的流动调节信号传送至所述的流量控制装置的控制回路;

(h)提供在可汽化液体源与所述流量控制装置之间的流体传递导管装置;

10 (j)提供在所述的流量控制装置与所述的液体汽化装置和所述的流体混合装置这两者中的某一个之间的流体传递导管装置;

(k)提供在所述液体汽化装置和所述流体混合装置之间的流体传递导管装置;

(l)提供在所述液体汽化装置和所述流体混合装置这两者中的另一个与下游的气体混合物使用部位之间的流体传递导管装置;

15 (m)用于将流经导管装置(l)的流体样品传送至所述气体分析装置的取样装置。

14.如权利要求 13 所述的系统,其特征在于,其中所述下游的气体混合物使用部位是一个对气体容器进行充气的系统。

20 15.如权利要求 13 所述的系统,其特征在于,其中所述的导管装置(j)提供在所述流量控制装置与所述液体汽化装置之间的流体传递,所述的导管(l)提供在所述流体混合装置与所述下游的气体混合物使用部位之间的流体传递。

16.如权利要求 13 所述的系统,其特征在于,其中所述导管装置(j)提供在所述流量控制装置与所述流体混合装置之间的流体传递,所述的导管(l)提供在所述液体汽化装置与所述下游的气体混合物使用部位之间的流体传递。

25 17.如权利要求 13 所述的系统,其特征在于,所述气体混合物分析装置是红外分析仪或质谱仪。

30 18.如权利要求 13 所述的系统,其特征在于,该系统还进一步包括在所述流体混合装置的上游某个位置的反压控制装置,用于控制在(a)提供所述流量控制装置与所述液体汽化装置和所述流体混合装置这两者中的某一个之间的流体传递导管装置和(b)提供在所述液体汽化装置和所述流体混合装置之间的流体传递的导管装置这两者中的某一个导管装置中流动的流体的压力。

19.如权利要求 13 所述的系统,其特征在于,所述的流量控制装置是输出流

量可变的液体泵装置。

20.如权利要求 19 所述的系统，其特征在于，所述的流量控制装置是速度可变的液体泵。

说明书

恒定组成的气体混合物流的生产

5 本发明涉及生产组成始终恒定的流动气体混合物的方法，更具体而言，是提供一种其组分浓度可以连续调节保持其各组分比例始终基本恒定的气体混合物流的方法。本发明对在钢瓶中准确地充入所需组成的气体混合物尤其有用。

要运输至各地的气体一般是装在各种形状和大小的可搬运的容器内，该容器能耐高压并且能方便地运输。典型的这类容器是一般称作气体钢瓶的圆柱形容器。
10 器。一般向容器充入气体直到达到所需的压力，在这些钢瓶中要装入一种气体时，方法相当简单，不会出现问题。但是，当钢瓶要充入一种气体混合物直至高压时，则精确测定气体混合物中所有组分的量就较困难。当要求混合物处于高压时，由于气体在这样的条件下不再遵守理想气体定律，并且实际上在高压下各个气体对理想气体定律的偏离均不相同，所以在气体钢瓶中充入气体混合物尤其成为问题。
15

要充入高压钢瓶的二元气体混合物的制备，一般是在钢瓶中先充入一种组分直到达到所选的压力，然后再向钢瓶中充入第二种组分直到达到最终压力。对第一种组分所选的压力相应于第一组分在所需气体混合物中的分压。遗憾的是，由于气体在不同压力下不一致的本性，很难或不可能精确地获得所需的气体混合物。
20

当容器中充入的气体混合物含有很大浓度如 75 体积 % 或更多的一种组分，而一种或多种其它组分的含量很少(例如每一少量组分的浓度为 10 体积 % 或更低)时，问题会进一步复杂化。在这样的情况下，随着一种组分所需浓度的降低，压力表不可避免的不准确性会使误差扩大。在钢瓶中充入含有一种少量组分和一种主量组分的气体混合物的常方法是，首先用低压压力表将少量组分导入钢瓶，然后用高压压力表将主量组分导入钢瓶直至所需的最终压力。由于精确压力表的读数的精确度一般是精确至全表程的约 0.1 % 内，采用这种方法，误差较小。这种方法的缺点是测定气体混合物的各组分需要不同的压力表。而且，如果少量组分比主量组分重的话，先充入的少量组分会长时间分开地留在钢瓶的底部。
25

30 对在容器中准确充入气体混合物的方法和装置已进行了大量的研究。美国专利 3,653,414 披露了一种在恒温容器中加入可冷凝的介质与不冷凝气体的混合物的装置和方法。首先在恒温容器的传感器中导入不冷凝气体至预定的压力，该压

力由第一压力表测定。然后此时将一定量的可冷凝介质用第二压力表测量，压力差则衡量其量导入传感器。

5 美国专利 3,669,134 揭示一种气体测定方法，该方法中，将两种气体加入到隔开的两个室中，此时采用隔开的两个压力调节器，这两个压力调节器相互连接，务使两种气体压力为一预定的比例。该专利中披露的设备和方法较复杂，很难应用，特别是要求生产三种或更多种气体的混合物情况。

10 美国专利 3,856,033 和 3,948,281 披露了一种在气体容器中充入气体混合物的方法，该方法是在低压下连续地将气体混合，然后对气体混合物加压，对此高压气体混合物红外分析测定该气体混合物中各组分的浓度。如果高压混合物不具备要求的组成，则对各组分流向低压混合区的相对流量进行调节，减小与所要求组成的偏差。

美国专利 4,219,038 披露了一种用于多种气体的混合装置，该装置中每种气体流过的管道上都各有一个压力调节器。在该发明的一个实施方案中，各种气体储存在容器组中。

15 美国专利 4,688,946 揭示了对一种液体有机化合物与一种液体推进剂进行混合的方法，该方法是将液体有机化合物先装在一计量筒中，然后将该液体有机化合物与预定体积的液体推进剂一起注入混合容器。

美国专利 4,698,160 披露一种用于混合在血液透析中使用的两种流体的装置。

20 美国专利 5,353,848 披露了一种能准确计量进入气体钢瓶的气体混合物各组分，同时能避免气体分层方法，它是在使用一差压表的同时将各气体按照它们的分子量的顺序充入钢瓶中。

25 美国专利 5,427,160 揭示了一种在储存容器中加入一种氧化剂气体和一种可燃性气体的方法，此时对每种气体使用各自的测量室。系统管道中残留的气体要从系统排出。

由于提供准确组成的用于装钢瓶的气体混合物的重要性，以及装在容器中的气体混合物要立刻达到均匀的必要性，需要不断地改进对气体容器的充入方法。本发明提供的方法和系统达到这些目的。

30 根据本发明的一个方面，本发明提供生产组成恒定的气体混合物的一种方法。该方法包括下列步骤：(a)形成所需混合物中要含有的各组分的液相流；(b)使这些组分分别汽化；(c)混合这些组分；(d)分析汽化混合物，测定混合物中各组分的浓度；(e)需要时，调节一种或多种液化组分的液相流量使得小气体混合物中

测定的组成与要求的组成的差别减小，(f)周期性地重复步骤(e)。各组分可以先汽化然后混合，或者先混合然后汽化。用输出流量可变的泵来形成各液体组分流。在一个较好的实施方案中，可用变速泵来形成和保持液体流。在另一个较好的实施方案中，通过一回流的压力调节装置来控制各流动组分在混合位置上游的压力。

在另一个较好的实施方案中，用一气体分析仪测定各组分的浓度。较好的气体分析仪是红外气体分析仪或质谱仪。在一个更好的实施方案中，气体分析仪向控制系统输送信号，由控制系统调节一个或多个泵的输出流量。

在本发明的一个较好的实施方案中，方法另外还包括对气体容器，较好是气体钢瓶充以恒定组成的气体混合物。在这个实施方案中，如果气体混合物的组成在可接受的浓度范围以外，则可以排出该气体混合物流弃去，直到通过相对调节液体流量使其组成达到所要求的组成范围。

在另一个较好的实施方案中，该方法还包括使用组成恒定的气体混合物作为一化学反应的进料气体。

本发明的另一个方面，提出了用于提供精确测定组分的气体混合物的流动的系统，该系统包括的主要部分为：

- (a)用于控制两种或多种可汽化液体流量的流量控制装置；
- (b)液体汽化装置；
- (c)流体混合装置；
- (d)气体混合物分析装置；
- (e)流量调节控制装置。

该系统还包括一个在测定流过该系统的气体混合物的组成以后，能将来自气体混合物分析装置的信号传送至流量调节控制装置的控制回路；一个用于将来自流量调节控制装置的流量调节信号传送至流量控制装置的控制回路；提供在可汽化液体的每个源与流量控制装置之间的流体传递导管装置；提供在流动控制装置与液体汽化装置和流体混合装置这两者中的某一个之间的流体传递的导管装置；提供在液体汽化装置和流体混合装置之间的流体传递导管装置；提供在液体汽化装置和流体混合装置这两者中的另一个与下游的气体混合物使用部位之间的流体传递的导管装置；用于将流经液体汽化装置或流体混合装置这两者中的另一个与下游气体混合物使用部位之间的导管中的流体样品送至所述气体分析装置的取样装置。

在本发明这一方面的一个较好的实施方案中，下游的气体混合物使用部位是

对气体容器的充气系统。

在本发明的系统方面的一个较好的实施方案中，导管装置提供在流量控制装置与液体汽化装置之间的流体传递以及在流体混合装置与下游的使用部位之间的流体传递。在该系统的另一个实施方案中，导管装置提供在流量控制装置与流
5 体混合装置之间的流体传递以及在液体汽化装置与下游的使用部位之间的流体传递。

在本发明的另一个较好的实施方案中，气体混合物分析仪是一红外分析仪或一质谱仪。在还有一个实施案中，流量控制装置是流量可变的液体输送泵。

在本发明的设备方面的一个较好的实施方案中，系统还进一步包括在流体混
10 合装置的上游某个位置的反压控制装置，用于控制在(a)提供流量控制装置与液体汽化装置和流体混合装置这两者中的某一个之间的流体传递的导管装置或(b)提供在液体汽化装置和流体混合装置之间的流体导管装置中流动的流体的压力。

图1说明了本发明的一个实施方案，在其中各个液化气体组分进行汽化，然后混合再进行分析。

15 图2说明了对图1所示系统有所不同的实施方案，在其中，是先对各液化气体组分进行混合，然后汽化再进行分析。

图3是表明二氧化碳浓度与过程时间关系的图。

各附图中，对相同或类似的部分采用同一数字表示。

本发明的方法中，是将所需混合物的各组分都在液化状态导入系统。本发明
20 利用了液体不能压缩这一事实。由于液化的组分基本上是不能压缩的，所以泵入液体的流量可以精确控制。在例如通过改变用于使液体流过系统的泵的速度来改变液体的流量之前液体的流量是保持基本恒定的。总的来说，本发明的方法包括最初使各液体组分以估计能生产出所需组成的混合物而选定的流量流过导管。然后令各液相组分再混合，获得组成均匀的流动气体混合物。之后分析该气体混合
25 物，测出混合物中各组分的浓度，如果气体混合物中的各组分在所需组成的可接受范围内，就不必调节各液化气体的流量。但是，如果气体混合物的组成在可接受的范围之外，则有信号送到一个或多个流量控制设备。例如泵，由流量控制设备调节流体的流量，使测定的组成与所需组成间的差别减小。在整个过程中都需要分析和调节流量，使气体混合物的组成保持在窄的范围内。

30 在附图中说明了本发明实施中有用的代表性系统。这些图说明了用于混合所需气体混合物的三种组分的系统。该系统也可用于制备二元气体混合物，也可用于生产含三种或更多种组分的气体混合物。

首先参见图 1，该图的系统包括一组输出流量可变的泵(P1、P2 和 P3)、液体汽化器(V1、V2 和 V3)、或可采用的气体混合室 M、气体分析仪 A、流动调节控制单元 C 和气体钢瓶(26、28 和 30)。

泵 P1-P3 可以是任何类型可改变液体输出流量的液体传送泵。合适的泵包括可变速的正排量泵和排量可变的可变速正排量泵。能对泵的输出流量进行非常小的调节是非常需要的。在一个较好的实施方案中，为要制备的气体混合物的每一组分提供一个泵。

汽化器 V1-V3 可以是能用于汽化液体的任何类型的设备。该设备可以是室温汽化器，也可以具有加热装置，如蒸汽加热盘管或电加热的盘管。在图 1 所示的实施方案中，为每一个要汽化的组分提供一个汽化器。混合室 M 可以是任何类型的气体混合室，混合室中一般有挡板，确保进入混合室的气体能均匀混合。如上面所指出的，混合室 M 是可用或不用的。在有些情况下，当各种气体共同进入一个导管后，可以充分混合，在这种情况下，就不需要气体混合室。但是，很重要的一点是进入分析仪 A 的气体混合物的组成要很均匀，才能使分析仪的测定结果有意义。

分析仪 A 可用能测定气体混合物中各组分浓度的任一种气体分析仪。合适的气体分析仪包括红外分析仪、质谱仪和气相色谱仪。最好用红外分析仪和质谱仪，因为它们能迅速分析气体，立刻给出有用的结果。在上述的美国专利 3,856,033 和 3,948,281 中描述了气体混合物红外分析仪及其操作，这些专利中披露的内容参考结合于本发明中。

控制单元 C 宜用计算机控制的设备，因为它能阐释从分析仪 A 发出的信号，然后将信号传送到一个或多个泵 P1-P3，视需要调节泵的输出流量。

在操作中，通过管道 2、4 和 6，液化气体分别进入各个泵 P1-P3，每个泵连接到液化气体源(一般是储存容器)。各种液体预定的流量泵送，这些预定的流量应能估计到当各液体汽化并混合后能提供所需组成的气体混合物。各液体组分分别通过泵排出管 8、10 和 12 从泵 P1、P2 和 P3 排出。然后各液体通过汽化器 V1、V2 和 V3，在那里由液态转变为气态。反压调节阀 14、16 和 18 分别位于泵 P1、P2 和 P3 下游的管道 8、10 和 12 上，用以控制通过这些管道的气体流量，并使管道中的反压保持在所需值。气体通过反压调节器 14、16 和 18 后进入管道 20，在此管道中各气体开始混合。系统的装置可以使得仅靠将各气体组分导入管道 20 时引起的湍流产生充分的混合，从而使气体混合物中的各气体均匀分布。在这种情况下，就不需要混合室 M，将气体混合物再通过一个气体

混合器(如混合器 M)确保气体的完全混合，这往往是必需或可取的。

5 气体混合物离开混合室 M 后，即由管道 20 通过管道 22 采取气体混合物的样品，由分析仪 A 进行分析，该分析仪能精确测定气体混合物中各组分的浓度。如果混合物已具有要求的组成，混合物可通过管道 24 送至其最终的用途部位。最终用途部位例如可以是化学反应器，或者如图 1 所示的充气容器，例如钢瓶 26、28 和 30。选择性地开启阀 32、34 和 36，分别在这些钢瓶中充入气体混合物至所需的压力。为促进将高压气体混合物充入钢瓶的操作，可在管道 24 中安装一高压气体压缩机(图中未示)，将气体混合物的压力升至要求的压力。

10 分析仪 A 在完成分析后，通过控制线路 42 将信号传送至控制单元 C。如果气体混合物不具有要求的组成，单元 C 通过控制回路 44 将信号送至 P1-P3 中的某一个泵或多个泵，调节一个或多个这些泵的运转速度，从而改变通过泵的液体流量，就可以减小气体混合物的实际组成与要求的组成之间的差别。可按需要改变进行气体混合物分析的次数，保证气体混合物的组成在要求的范围内。

15 如果气体混合物起初不能满足技术要求，可以通过管道 38 从系统中排出，在该管道中的流量则由阀 40 控制。可以用接受来自分析仪的信号的控制装置(图中未示)，来控制阀 32、34、36 和 40。当气体混合物的组成在可接受的范围时，阀 40 关闭，32、34 或 36 中的一个阀则开后，对钢瓶开始充气，也可以将气体混合物送至位于下游的某个使用部位，如上面所指出的。

20 图 2 的系统与图 1 系统有一定的差别。图 2 系统中采用一个汽化器 V，它是汽化混合液流的，而不是象图 1 的系统那样汽化各液体组分。在图 2 中，同样有反压调节器 114、116 和 118 位于可用的混合室 M 和汽化器 V 的上游。图 2 的系统在其它方面与图 1 一样。如图 1 系统的情况一样，混合室 M 在图 2 的系统中也是可用可不用的。

25 在图 2 系统的操作中，将各液体组分泵送通过反压调节器 114、116 和 118，然后在管道 120 中开始混合。如果达到充分混合，系统可以不用混合室 M。反之则应采用混合室。当液体组分充分混合获得液体组分的均匀混合物后，就将其通过汽化器 V，混合物在其中完全汽化。然后分析仪 A 分析产生的气体混合物，并类似上面根据图 1 系统操作所述的方式对分析结果进行处理。与图 1 系统的情况一样，需经常进行气体混合物的分析，保证混合物组成保持在要求的范围内。当 30 各组分的液相混合会引起其中一个组分凝固时，图 1 的系统优于图 2 的系统。例如当混合液体二氧化碳和液体氩时，就会发生上述情况，液体氩的极低温度会使液体二氧化碳凝固从而会堵塞管道。

应理解，使用常规的设备检测和自动调节系统中的气体流量，使过程有效且完全自动地连续进行，这也在本发明的范围内。

本发明的方法可以用来生产任何所需组成的气体混合物。各组分浓度的比值可在由使用的各泵结合决定的容量范围内变化。如果要生产的气体混合物中某个组分的浓度非常小或非常大时，可以对该组分使用小容量或大容量的泵。

下面的实施例进一步说明本发明，除非特别指出，实施例中的份、百分数和比值均以摩尔为基准。

实施例 1

采用图 1 的系统，生产组成为 95 摩尔 % 氩和 5 摩尔 % 二氧化碳的气体混合物。用两个液体泵在 250 巴(表压)压力下，将液体氩和液体二氧化碳泵入系统。液体氩的泵在整个试验中保持恒定速度，而液体二氧化碳则周期性地调节，使二氧化碳在气体混合物中的浓度保持在大约 5 摩尔 %。用室温汽化器汽化液体氩，用加热的 100°F(37.8 °C)汽化器汽化液体二氧化碳。汽化后，用一静态的混合单元 (static mixing unit)混合气体组分。用型号 Ultramat®21/O₂ 的 Siemens 红外分析仪，在紧靠混合单元的下流位置对连续样品流中的二氧化碳浓度不断进行分析。二氧化碳浓度的测定数据送到一型号 No 的 Mfr 计算机中，将测定值与所需的浓度比较，以每一秒的时间间隔将信号送至液体二氧化碳进料泵，调节液体二氧化碳进料泵的速度。在整个试验过程中连续进行这一分析和调节程序。

图 3 中的曲线说明了本实验的结果，该结果显示二氧化碳浓度与过程时间的曲线，二氧化碳浓度以摩尔百分数表示，过程时间以秒表示。图 3 的曲线显示，在混合过程的初期，气流中二氧化碳的浓度大大地偏离所要求的 5 % 浓度，但在试验过程中偏离逐渐减小，在大约 780 秒后，二氧化碳浓度已基本恒定。减小取样的时间间隔，可以缩短起初的时间。

尽管在这里是根据具体的设备装置和具体的实验描述了本发明，但这些具体特征仅仅是本发明的示例而已，是可以设想进行修改的。例如，液态组分可以在高压储存。在这种情况下，储存器的压力可足以将气体组分压入通过系统，因此不需要使用泵来泵送液体。从控制单元 C 接受的信号则可以用来操作位于管道 8、10 和 12 上的流量控制阀或可变孔板来调节这些管道中的流量。本发明的范围仅受权利要求书的限制。

说明书附图

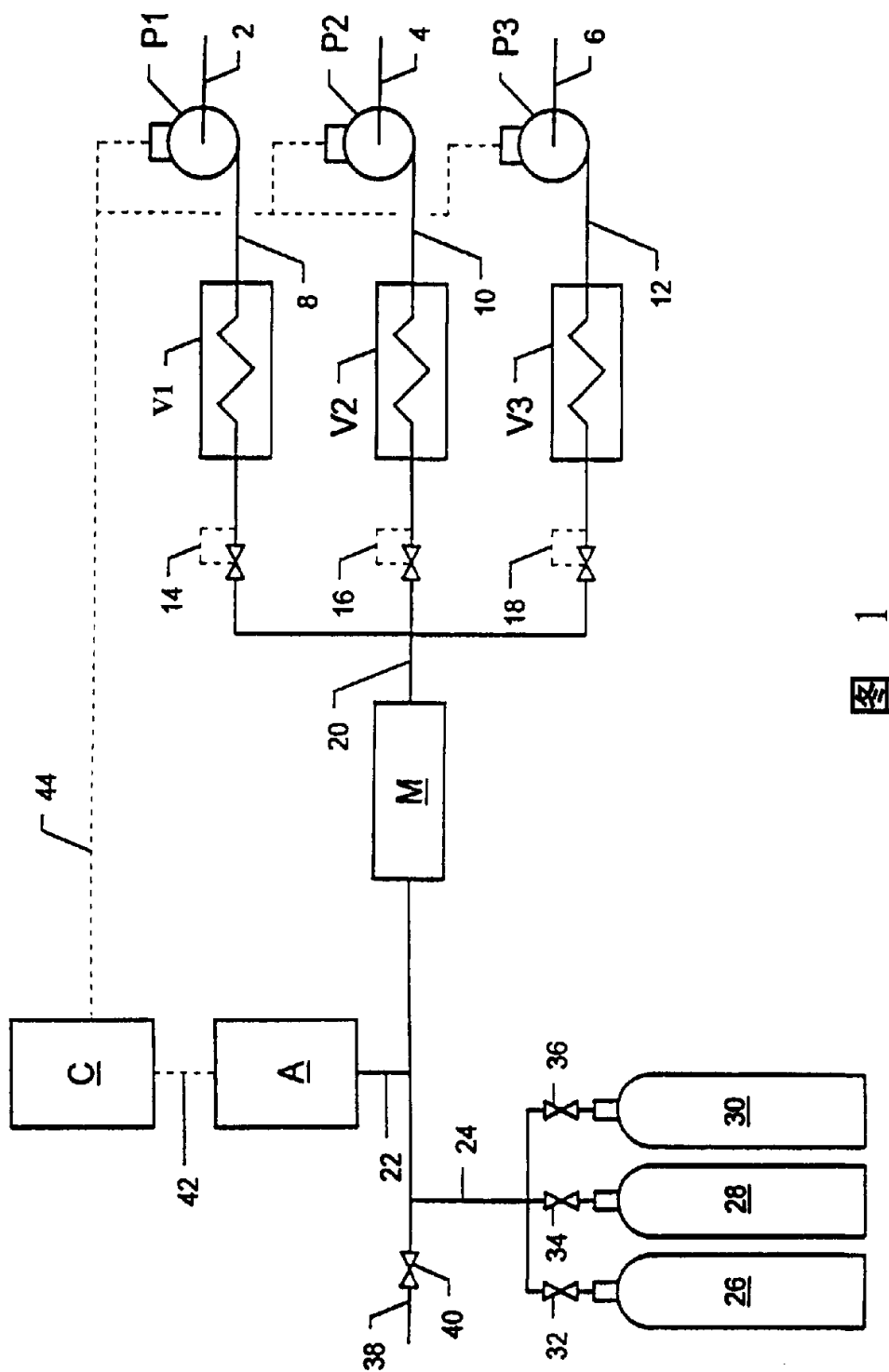


图 1

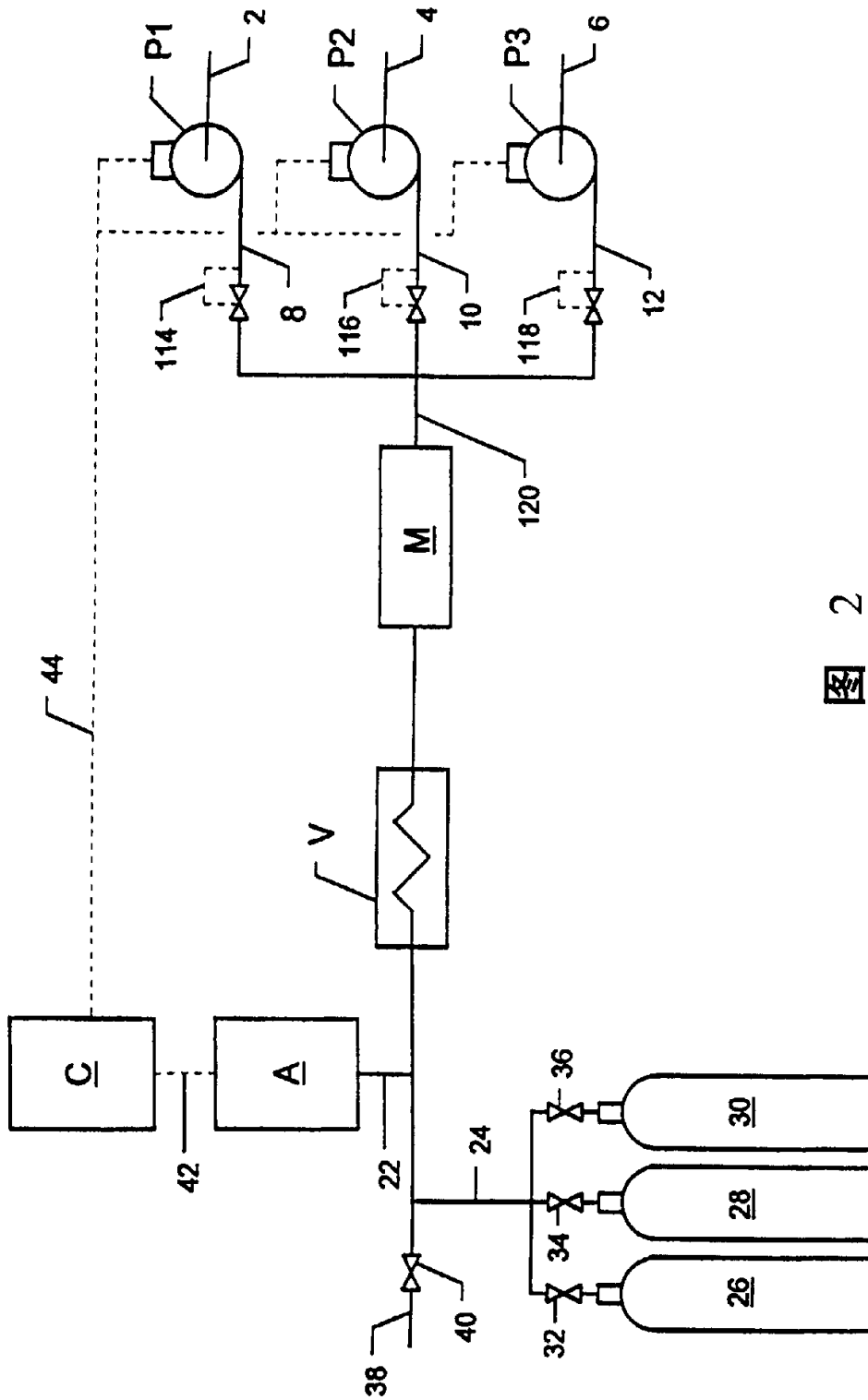


图 2

11.50.58

— 3 —

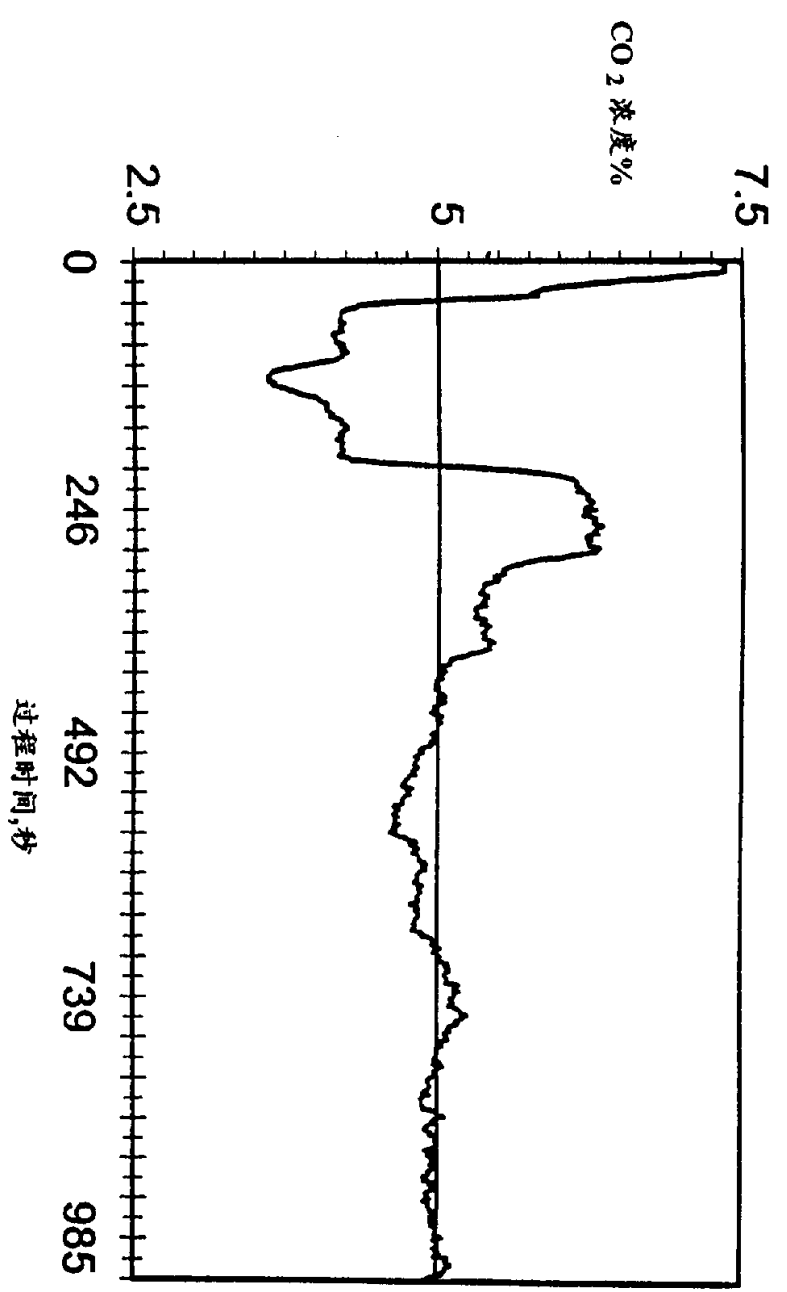


图 3