

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4553728号
(P4553728)

(45) 発行日 平成22年9月29日 (2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日 (2010.7.23)

(51) Int. Cl.		F I	
GO 1 N 21/63	(2006.01)	GO 1 N 21/63	A
GO 1 N 1/02	(2006.01)	GO 1 N 1/02	Z
GO 1 N 15/00	(2006.01)	GO 1 N 15/00	C
GO 1 N 15/02	(2006.01)	GO 1 N 15/02	Z

請求項の数 25 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2004-523581 (P2004-523581)	(73) 特許権者	502427460
(86) (22) 出願日	平成15年7月18日 (2003.7.18)		コロンビアン ケミカルズ カンパニー
(65) 公表番号	特表2005-534017 (P2005-534017A)		アメリカ合衆国, ジョージア州 300
(43) 公表日	平成17年11月10日 (2005.11.10)		62, マリエッタ, ウェスト オーク
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/022532		コモンズ コート 1800
(87) 国際公開番号	W02004/010123	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開日	平成16年1月29日 (2004.1.29)		弁理士 山本 秀策
審査請求日	平成18年6月16日 (2006.6.16)	(74) 代理人	100062409
(31) 優先権主張番号	60/397, 428		弁理士 安村 高明
(32) 優先日	平成14年7月19日 (2002.7.19)	(74) 代理人	100113413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 森下 夏樹
		(72) 発明者	スタッグ, バリー ジェームズ
			アメリカ合衆国 ジョージア 30101
			, アクワース, ブローイング ウイン
			ド ドライブ 4460
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー誘起白熱法を用いる粒子表面積測定のためのカーボンブラックサンプリングおよびそれに基づく反応器プロセス制御

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 粒子をインサイチュサンプリングする工程、
- (b) 試料をレーザー誘起白熱法 (L I I) に適する条件に調整する工程、
- (c) L I I を用いて調整した試料を測定する工程、および
- (d) L I I 測定値を実際の粒子ファインネスに関連付ける工程

を含み、該粒子がカーボンブラックであるか、あるいは粒子含有流がカーボンブラック反応器または反応器尾部の中にある、

粒子含有流をサンプリングし、L I I を用いて粒子ファインネスを測定するインサイチュ方法。

【請求項 2】

サンプリング工程は粒子源から側流を引き出すことを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

試料入口を有するインサイチュエダクタおよび試料入口のインサイチュ臨界オリフィスを用いて側流が引き出され、試料は臨界オリフィスを通してサンプリングシステムに入る、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

調整工程は二次希釈空気を試料に加えることを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

試料を L I I に適する条件に調整する工程は試料の希釈を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

試料の希釈は約 90、80、75、70、60、50、40、30、25、20、15、10、5、3、2、1、0.7、0.5、0.4、0.3、0.2、または 0.1 ppm 以下のレベルにまですることである、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

試料の希釈は約 1 ppm 以下のレベルにまですることである、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

ＬＩＩに適する条件に試料を調整する工程は試料の温度を周囲の条件にすることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

同時に引き出した粒子試料について ＬＩＩ測定値と試験室ファインネス測定値とを比較することによって相関関数を決定する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

粒子ファインネスのサンプリングおよび測定がリアルタイムで実行される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

粒子ファインネスのサンプリングおよび測定がオンラインで実行される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

粒子がカーボンブラックである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

粒子含有流がカーボンブラック反応器または反応器尾部の中にある、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

ＬＩＩ測定値が ＬＩＩ強度信号の低下率である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】

ＬＩＩ測定値が粒子の温度の低下率である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 16】

ＬＩＩ測定値が正規化された比表面積である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 17】

(a) プロセス流からカーボンブラック粒子をインサイチュサンプリングする工程、
 (b) 試料を ＬＩＩに適する条件に調整する工程、
 (c) ＬＩＩを用いてカーボンブラックファインネスを測定する工程、および
 (d) ＬＩＩファインネス測定値を実際のカーボンブラック粒子サイズに関連付ける工程
 を含む、プロセス流中のカーボンブラックファインネスをサンプリングし、測定するインサイチュ方法。

【請求項 18】

プロセス流はカーボンブラック反応器の中にある、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

(a) 粒子含有流をインサイチュサンプリングする工程、および
 (b) 試料を ＬＩＩに適する条件に調整する工程であって、サンプリングが側流に対して実行される工程
 を含み、流れがカーボンブラック反応器の中にある、ＬＩＩにもとづく粒子ファインネス測定のために粒子含有流をサンプリングするインサイチュ方法。

【請求項 20】

ＬＩＩに適する条件に試料を調整する工程は試料の希釈を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

(a) 流れからカーボンブラックの試料を引き出す工程、

10

20

30

40

50

(b) 試料をL I Iに適する条件に調整する工程、および
 (c) 調整した試料を粒子表面積測定のためのL I Iシステムに提供する工程、
 を含む、L I Iにもとづく粒子表面積の測定のためにカーボンブラック流をサンプリング
 する方法。

【請求項22】

火炎生成微粒子の製造中に粒子ファインネスを制御する方法であって、

- a) 製造プロセス中で火炎生成微粒子をインサイチュサンプリングする工程
- b) 火炎生成微粒子試料をL I Iに適する条件に調整する工程、
- c) L I Iを用いて調整した微粒子試料の粒子ファインネスを測定する工程、
- d) L I Iによって測定した粒子ファインネスに関連する信号をコントローラに送る工程、
- e) 粒子ファインネス信号を設定点と比較する工程、および
- f) 火炎生成微粒子製造プロセスの運転を調節するためにコントローラから信号を送る工程であって、該火炎生成微粒子がカーボンブラックである、工程
 を含む方法。

【請求項23】

L I Iによって測定した粒子ファインネスを実際の粒子ファインネスに関連付ける工程を
 さらに含む、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

カーボンブラック製造プロセスの運転の調整は空気/原料比の制御による、請求項23に
 記載の方法。

【請求項25】

- (a) 粒子をインサイチュサンプリングする工程、
- (b) 試料をレーザー誘起白熱法(L I I)に適する条件に調整する工程、
- (c) L I Iを用いて調整した試料についての白熱信号および散乱データを測定する工程、および
- (d) L I I白熱信号および散乱データの測定値を実際の粒子ファインネスおよび凝集体
 サイズと関連付ける工程
を含み、該粒子がカーボンブラックであるか、あるいは粒子含有流がカーボンブラック反
 応器または反応器尾部の中にある、
 粒子含有流をサンプリングし、L I Iを用いて粒子ファインネスおよび凝集体サイズを測
 定するインサイチュ方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、2002年7月19日出願の米国特許仮出願60/397,428号に対する
 優先権を主張する。この出願は、本明細書中に参考として援用する。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、概して、ファインネスまたは粒子表面積を測定するために粒子、特にカーボ
 ンブラックをサンプリングする方法、およびカーボンブラック反応器を制御する方法に関
 する。

【背景技術】

【0003】

(背景)

製造プロセス中にカーボンブラックのファインネス(表面積)を決定する現行の方法は
 、試料を収集し、試料を実験室に持って行き、I₂またはN₂吸収法によってファインネ
 スを決定する。この方法では少なくとも約一時間の遅延が生じる。通常は製品規格の目標
 に達するまでに数回の繰り返しが必要であるから、従って反応器条件を「ライニング・ア

10

20

30

40

50

ウト」(実験室から来るファインネス測定値に対応してカーボンブラックを規格内にするために反応器の条件を調整すること)する間に数時間の「規格外」カーボンブラックを製造する可能性がある。

【0004】

従って、カーボンブラック業界にはプロセスに対してもっと迅速に調節作業を実施できるように、製造プロセス中のカーボンブラックのファインネスのインサイチュサンプリング法および測定法に対する需要が長い間感じられていた。カーボンブラックを製造している間に、カーボンブラックのリアルタイム、オンラインサンプリングおよびファインネス(粒子表面積)測定値を提供することが望ましい。

【0005】

レーザ誘起白熱法(LII)は煤(すす)の分析技法として1980年代頃から用いられてきた。LIIの基本原理は、高エネルギーの超短レーザパルス(一般にレーザパルスの持続時間<20ナノ秒)で粒子を急速に加熱することである。粒子温度は粒子の強い白熱を発生する温度、または気化温度(カーボンブラックの場合、約4000K)までも上昇する。粒子はこの加えられたエネルギーを気化、周囲媒質への伝熱、および熱放射の3つの経路で失う。従って熱放射(放射信号)の検出が増大する。粒子からの白熱は収集光学系および光検出器を用いて測定される。適切な較正法および白熱信号の解析を用いて、煤体積分率(sv f)または煤一次粒子サイズなどの情報が得られる。この方法は基本的に非侵襲的であり、インサイチュ測定に使うことができる。

【0006】

LII測定法は発展段階の技術であり、炭素質粒子の濃度および炭素質球状体サイズを空間的および時間的に測定する信頼できる手段となる可能性が高い。LIIは主として炭化水素燃料の燃焼によって発生する微粒子の発光を観測するために開発された。過去10年ほどの間に、学術的な研究者はLIIを利用して実験室の火炎およびディーゼルエンジン中の煤の空間濃度分布を明らかにした(例えばSAE紀要(SAE Transactions)第100巻277-288頁(1991年)のDec, J. E., zur Loye, A. O., およびSiebers, D. L.によるSoot distribution in a D.I. Diesel Engine Using 2 D Laser Induced Incandescence Imagingを参照すること)。

【0007】

LII信号は広いダイナミックレンジで微粒子体積分率に比例するので、LIIは煤の微粒子の測定に適する。LIIは煤の濃度の相対的な尺度を提供し、煤の微粒子の濃度の定量化のためには較正が必要である。LIIを用いて定常状態および時間変動拡散火炎、エンジン内予備混合火炎およびディーゼルエンジン排出流、およびガスタービン排気中で煤の粒子の体積分率が測定されている。これらのLIIの使用は比較的希薄(低濃度)な煤の流れについてのものである。

【0008】

最近、LIIで絶対光強度測定を実施し、したがって既知の濃度を有する煤微粒子源での較正の必要を回避し、ひいては煤の実際的な定量測定を行なうLIIの能力を拡張する技法が示された(米国特許第6,154,277号明細書)。このインサイチュ絶対強度自動較正法を用いて層流拡散火炎、カーボンブラック、およびディーゼルエンジン排出流中の煤粒子体積分率がLIIによって測定された。例えば、カリフォルニア州オークランド(Oakland, California)で2001年3月25~28日に開催されたThe Second Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion InstituteでのSnelling, D. R., Smallwood, G. J., Guelder, O. L.), Liu, F., および, Bachalo, W. D.によるA Calibration Independent Technique of Measuring Soot by Laser Induced Incandescence Using Absol

10

20

30

40

50

ute Light Intensityを参照すること。

【0009】

LIIを用いて一次粒子サイズを測定できることも理論づけられた。さまざまな学術グループによって煤およびカーボンブラックのサイズ（試料粒子の直径）測定のためのLIIの使用を目的とした研究が公表された。例えば、米国特許第6,181,419号明細書、WO97/30335明細書、およびCombustion and Flame, 第127巻2278-2285頁（2002年）のStarke, R.およびRoth, P.によるSoot Particle Sizing by LII During Shock Tube Pyrolysis of C₆H₆を参照すること（粒子サイズを決定するLII法に関する一般的な教示および粒子サイズを決定することに用いられるLII装置/機器構成に関するこれらの文献の開示は参考として本明細書中に援用する）。

10

【0010】

煤濃度の決定については、通常はある時点（レーザパルスの直後）での白熱信号の分析で十分である。しかし、伝熱は主に粒子の比表面積によって支配されるため、大きな粒子は小さな粒子よりもゆっくり冷却される（冷却率の時定数は1000ナノ秒のオーダーであることに注意すること）ので、冷却率は一次粒子サイズの特性的な尺度である。粒子ファインネスの決定には粒子が冷却される間に時間の関数として白熱信号を測定することが必要である。基本的には、信号の減少時間と一次粒子サイズとの間の依存関係は比例的であり、すなわち小さな粒子ほど低い低下時間を示すが、依存関係は一般的に線形ではない。時間分解LII（TIRE LII）を用いれば、測定した時間信号の低下を計算した減少挙動と比較することによって一次粒子サイズを得ることができる。一個のデータ点は非常に迅速に収集されるので、この技法の精度を高めるために、普通は多数のレーザパルスからの白熱データを平均化する。一般的な設定では、反復率20Hzのレーザを用いて40パルスからのデータを平均化し、2秒ごとに一つのデータ点を得る。

20

【0011】

光電子増幅管を用いて時間的な信号挙動を測定することができる。コンピュータに接続した高速オシロスコープで信号を記録する。データを読み取り、フィッティングによって特性信号減少時間を求める。ある環境条件下ではこの時間の値は明らかに一次粒子サイズに関連する。一次粒子サイズの正確な値を把握することが望ましいなら、既知の周囲条件、特に温度が必要である。したがって、変化を検出するにはある程度一定な条件または温度変化に関する情報が必要である。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

リアルタイムオンライン測定値を提供する方法を選ぶ上での諸問題はともかくとして、選んだ方法に粒子試料を提供することに多くの問題が存在する。インサイチュ測定のためにLII技法を使用する上で、正確に確実にインサイチュ測定を実施するためにカーボンブラックの試料を引き出して調製する適切なインサイチュ技法を提供しなければならない。

40

【0013】

サンプリング工程、試料調整工程、および試料測定工程に伴う課題にはサンプリングするために用いられるラインの詰まり、確実な試料希釈法、サンプリングライン中の水分凝縮、および光学窓の汚れが含まれる。

【0014】

カーボンブラックのインサイチュリアルタイムサンプリング法および測定法が実施できさえすれば、カーボンブラックプロセスのリアルタイムプロセス制御のためのツールを利用できる。本発明によれば、先行技術の課題を解決することによってカーボンブラック製造プロセスをより迅速に信頼性高く制御することができる。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 5 】

(発明の要旨)

本明細書中に実施態様を示し、概括的に説明する本発明の目的 (単数または複数) によれば、本発明はさまざまな方法を開示する。

【 0 0 1 6 】

本発明は、

- a) 粒子をインサイチュサンプリングする工程、
- b) 試料をレーザ誘起白熱法 (L I I) に適する条件に調整する工程、
- c) L I I を用いて調整した試料を測定する工程、および
- d) L I I 測定値を実際の粒子ファインネスと関連付ける工程

を含む、粒子含有流をサンプリングし、L I I を用いて粒子ファインネスを測定するインサイチュ方法を含む。

10

【 0 0 1 7 】

この方法は、同時に引き出された粒子試料のL I I 測定値と実験室ファインネス測定値とを比較することによって相関関数を決定することをさらに含んでもよい。

【 0 0 1 8 】

この方法によれば、サンプリングする工程および粒子ファインネスを測定する工程をリアルタイムおよびオンラインで実施できる。

【 0 0 1 9 】

粒子はカーボンブラックであってもよく、粒子含有流はカーボンブラック反応器内であってもよい。

20

【 0 0 2 0 】

本発明はまた、

- a) プロセス流からカーボンブラック粒子をインサイチュサンプリングする工程、
- b) カーボンブラック試料をL I I に適する条件に調整する工程、
- c) L I I を用いて粒子のファインネスを測定する工程、
- d) L I I ファインネス測定値を実際の粒子ファインネスと関連付ける工程

を含む、サンプリングし、プロセス流中のカーボンブラックファインネスを測定するインサイチュ方法を含む。

【 0 0 2 1 】

本発明は、

- (a) 粒子含有流をサンプリングする工程、
- (b) 試料をL I I に適する条件に調整する工程、

を含む、L I I にもとづく粒子ファインネス測定法のために粒子含有流をサンプリングするインサイチュ方法であって、側流を用いてサンプリングを実行する方法をさらに含む。

30

【 0 0 2 2 】

本発明は、

- (a) カーボンブラックの試料を流れから引き出す工程、
- (b) 試料をL I I に適する条件に調整する工程、および
- (c) 調整した試料を粒子表面積測定のためにL I I システムに提供する工程

を含む、L I I にもとづく粒子表面積の測定のためにカーボンブラック流をサンプリングする方法をさらに含む。

40

【 0 0 2 3 】

またさらに、本発明は、

- a) 製造プロセス中で火炎生成微粒子をインサイチュサンプリングする工程、
- b) 火炎生成微粒子試料をL I I に適する条件に調整する工程、
- c) L I I を用いて調整した微粒子試料の粒子ファインネスを測定する工程、
- d) L I I によって測定した粒子ファインネスに関する信号をコントローラに送る工程

- e) 粒子ファインネス信号を設定点と比較する工程、および

50

f) 火炎生成微粒子製造プロセスの運転を調整するためにコントローラから信号を送る工程

を含む、火炎生成微粒子の製造中に粒子ファインネスを制御する方法を含む。

【0024】

この制御方法では、空気/原料比の制御によってカーボンブラック製造プロセスの運転を調整することがある。

【0025】

本発明の別の長は以下の説明中に一部は示される。また、一部は、以下の説明から明らかであり、あるいは本発明の実施によって習得される。本発明の長は添付の特許請求の範囲で特に指摘された要素および組み合わせによって実現され達成される。上記の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方が例示および説明のためだけのものであり、特許請求の範囲に記載の本発明を限定するものではないことが理解されるはずである。

10

【0026】

(発明の詳細な説明)

本発明の化合物、組成物、物品、装置、および/または方法を開示し、説明する前に、本発明は特定の実施態様に限定されず、したがって個々の実施態様はもちろんさまざまに変化するものとする。また本明細書中に用いられる用語は特定の実施態様を説明するためのもののみであり、限定的であることを意図しないことが理解されるはずである。

【0027】

本明細書および添付の特許請求の範囲で用いられる単数形「a」、「an」および「the」は、状況から明らかに異なる限り、複数の指示物を含むことに注意しなければならない。従って、たとえば「エダクタ」への参照は一つより多いエダクタを含み、「流れ」への参照は二つ以上のそのような流れを含む、などである。

20

【0028】

本明細書中では、範囲は「約」一つの特定値からおよび/または「約」もう一つの特定値までとして表現されることがある。そのような範囲が表明される時、別の実施態様がその一つの特定値からおよび/またはそのもう一つの特定値までを含む。同様に、「約」を前に付けることによって値が近似値として表示されるとき、それらの特定の値は別の実施態様を形成するものとする。さらに、それぞれ一方の範囲の終点は、他方の終点と関連する場合も他方の終点に依存にしない場合とも有意であるものとする。

30

【0029】

本明細書中および後続の請求項中では、定義によって以下の意味を有する多数の用語が参照される。

【0030】

本明細書中で用いられる「ファインネス」は、粒子の特定の比表面積を意味する。

【0031】

本明細書中で用いられる「サイズ」は、一次粒子の直径を意味する。

【0032】

本明細書中で用いられる「LIIに適する」は、特定のLIIシステムが最善の状態で作動する適切な希釈範囲または温度条件など、LIIによって測定される試料の正確な測定値を提供するために所定のLII機器および/またはシステムに関して適当または適切である諸条件を意味する。

40

【0033】

本明細書中で用いられる「反応器」は、反応器のすべての区域(例えば燃焼、反応、チョーク、および急冷区域)を指し、またフィルタ(バッグ)捕集装置などの下流の設備より前にある尾部を含む。

【0034】

本明細書中で用いられる「尾部」は、カーボンブラック反応器をフィルタ捕集装置など次段の下流装置に連結する配管を意味する。

【0035】

50

カーボンブラック「スモーク」は、カーボンブラック反応器から出てフィルタ捕集装置など下流の装置に移動する懸濁したカーボンブラックを有する気体の流れである。

【0036】

本明細書中で用いられる「オンライン」は、実質的なプロセスへの妨害なしに同じ場所（測定が望まれる場所と実質的に同一の場所）で進行することを意味する。

【0037】

本明細書中で用いられる「リアルタイム」は、実質的に条件が進行しつつある時間に、たとえば数秒または数十秒の遅延だけでそれらの条件に関する情報を提供することを意味する。

【0038】

本明細書中で用いられる「測定する」を使用することは、粒子の特定の表面積を参照するときには、粒子サイズを実際に測定し、粒子サイズと特定の比表面積に関連付ける工程を意味する。

【0039】

「オプションの」または「オプションとして」は、続いて説明する事象または状況が起こることもあり、起こらないこともあること、および説明が前記事象または状況が起こる例、および前記事象または状況が起こらない例を含むことを意味する。

【0040】

本明細書中に提供する組成または性質に関する用語「効果的な量」は、効果的な量を表明した組成または性質の機能を実施することができるそのような量を意味する。下記に指摘するように、必要とされる正確な量は使用した組成および観測したプロセス条件など、認識した変数に依存してプロセスごとに変化する。従って、正確な「効果的な量」を指定することは可能ではない。しかし、当業者は通常の実験を用いるだけで、適切な効果的な量を定められることがある。

【0041】

カーボンブラックを製造している間に、カーボンブラックのリアルタイム、オンラインサンプリングおよびLIIファインネス（粒子表面積）測定値を提供することが望ましい。

【0042】

製造プロセス中でカーボンブラックファインネスを決定する現行の方法は、試料を収集し、実験室に持って行き、 I_2 および N_2 吸収法によってファインネスを決定する。この方法によると、少なくとも約一時間の遅延が生じる。

【0043】

本発明は粒子のインサイチュサンプリングのための方法、インサイチュサンプリングおよびLIIを用いる粒子サイズの測定のための方法、ならびにインサイチュサンプリングおよびLIIを用いる粒子ファインネスの測定のための方法を用いるカーボンブラックプロセスを制御する方法を提供する。

【0044】

本発明はカーボンブラックに関する方法を参照するが、当業者が本概念を任意の粒子プロセスに適用することが可能である。例えば、チタニアまたはシリカなどその他の火炎生成微粒子も本発明の方法に使用できる。

【0045】

（サンプリングの方法）

本発明は粒子ファインネスを測定するためにサンプリングする方法を含む。詳しくは、この方法によればカーボンブラックのファインネス、または粒子表面積を測定することができる。詳しくは、この方法によればレーザ誘起白熱法（LII）を用いて粒子ファインネスを測定することができる。

【0046】

本発明は、

（a）粒子含有流れをインサイチュサンプリングする工程、および

10

20

30

40

50

(b) 試料をL I Iに適する条件に調整する工程を含む、L I Iにもとづく粒子ファインネス測定のために粒子含有流れをサンプリングするインサイチュ方法を含む。

【0047】

本方法は、

(c) L I Iを用いて調整した試料を測定する工程、

(d) L I I測定値を実際の粒子ファインネスと関連付ける工程をさらに含むことがある。

【0048】

カーボンブラックなどの粒子は、プロセス流れからサンプリングしてもよい。プロセス流れはカーボンブラック反応器内、またはカーボンブラック製造プロセス中のその他の場所にあってもよい。

【0049】

(サンプリング)

粒子をサンプリングする工程が本方法の第一の工程である。プロセスを妨害することなくインサイチュでサンプリングを実現することができる。好ましくは、人手に頼ることなくサンプリングを自動的に実行することができる。プロセス中の所望の場所、所望の時間間隔でサンプリングを実施する。当業者は特定の用途について適切な場所および時間間隔を決定することができる。理論的には、プロセス中の任意の場所でサンプリングを実行してよい。カーボンブラック反応器制御については、反応器の尾部が最も論理的な場所である。

【0050】

運転中のカーボンブラック製造施設で二三の試行を実施した。この試験のために実生産用の反応器を用いた。初期の試行ではサンプリングについていくつかの問題点に遭遇したが、これらの試行によって、カーボンブラックファインネスを測定するためにL I I技法を用いることができることを示すことに成功した。最後の試行ではサンプリングの問題点を解決した。

【0051】

最初に光学的アクセスおよびL I Iのために反応器内への窓を用いて、カーボンブラック反応器の尾部でカーボンブラックを直接測定することを試みた。これには成功する見込みがなかったので、反応器からカーボンブラックの側流(あと流れ)を引き出した。

【0052】

側流のカーボンブラックを測定することもまた、詰まりのせいで希望したようには成功しないことが判明した。

【0053】

そこで、側流を引き出し、この側流を希釈した(図1)。その上で希釈した側流に対してL I I測定を実行した。希釈については「調整」の節で考察する。L I I測定については「測定」の節で考察する。

【0054】

加圧下の内容物は、例えば粒子を保持する容器(例えば反応器)中に開口部を提供し、開口部から側流中に出る流れを捕捉すること、または誘導することだけでサンプリングできる。望ましければ吸引法によってこれを補足する。

【0055】

加圧下でない内容物は、例えば粒子を収集するために圧力差を作り出すことによって容器(例えば反応器)から側流中に吸引する必要がある。吸引するために、または圧力差を作り出すために当業者は適切な設備を決定することができる。例えば、反応器中にポートを設置すること、または反応器中の出口開口部を利用することによって、カーボンブラック反応器からカーボンブラックをサンプリングしてもよい。反応器内のカーボンブラックプロセス流を代表する粒子試料を捕捉する反応器中の場所にプローブを配置してもよい。例えばカーボンブラックの堆積など器壁効果を回避できるように反応器内に十分深くプロ

10

20

30

40

50

ープを配置してもよい。サンプリング装置の残余の部分を反応器外に配置してもよい。反応器または尾部の外で試料を希釈することに対比して、好ましくは、反応器または尾部（温度が高い場所）内で代表試料が得られる場所にサンプリング装置（この場合にはエダクタおよびオリフィス）を配置する構成でサンプリングおよび希釈を実行する。

【0056】

側流中への吸引のためにさまざまな方法および装置を用いることができる。例えば、プローブを用いるならエダクタを用いて反応器内のプローブから試料を吸引してもよい。好ましくは、例えばエダクタの試料入口に臨界（音速）オリフィスを有するベンチュリ管エダクタを用いて試料入口に減圧を誘起してもよい。当業者は特定の用途のために適切な方法および装置を決定することができる。

10

【0057】

当業者は所望のサイズの試料を適切に吸引する装置を決定することができる。当業者はプロセス内で試料を吸引するために適切な場所を決定することができる。

【0058】

初期の試験では小さなプローブを「スモーク」流れの中に挿入し、側流中に試料を吸い出し、空気駆動エダクタを用いて希釈した。光学セルを用いてL I I測定を実行した。測定については下記で考察する。

【0059】

最近の試験ではエダクタの試料入口に臨界オリフィスを有するベンチュリ管エダクタを「スモーク」流れの中に挿入し、エダクタへの一次駆動空気を用いて試料を吸引し、希釈した。二次希釈空気ですり試料を希釈し、L I Iを用いて測定した。希釈については「調整」で考察し、測定については「測定」で考察する。

20

【0060】

（カーボンブラックサンプリングシステムの実施態様）

カーボンブラックサンプリングシステムについては、設計上で考慮しなければならない三つの主要な点があった。すなわち、代表的なカーボンブラック試料を引き出し、試料を約1 ppm（L I I信号検出が優良な信号雑音比を提供し、試料中をL I I信号が伝播するときに最小のL I I信号低下を提供する最適な濃度）以下に希釈し、定常状態の気体試料をL I I試料セルに供給する。希釈については下記の「調整」の節で考察する。

【0061】

成功した試験では、熱交換器（すなわち反応器の尾部）の直前で反応器からカーボンブラックの小さな流れを連続的に吸引した。スチール配管に接続したベンチュリ管エダクタ（例えばフォックス（Fox）社の弁、オリフィス0.006インチ）を用いてカーボンブラックを吸引した。耐火壁の縁から約3 - 12インチ尾部中のカーボンブラック「スモーク」中にスチール配管を挿入した。圧縮空気を用いてベンチュリ管エダクタを操作した。

30

【0062】

二つ目の試験事例（図1）では、反応器の尾部20で反応器からカーボンブラックの小さな流れを連続的に吸引した。臨界（音速）オリフィス25（例えばメリーランド州グレンアームのリノックスレーザ社（Lenox Laser, Glen Arm, MD）を有するベンチュリ管エダクタ30（例えばニュージャージー州ドーヴァーのフォックスバルブ社（Fox Valve, Dover, NJ））を用いて、カーボンブラック尾部20からカーボンブラックを吸引した。エダクタ30、オリフィス25、および配管は弁入口35を通過して尾部に入る。ベンチュリ管エダクタ30を利用して試料入口で減圧を誘起した。カーボンブラックの流速を制御するためにエダクタの試料入口の臨界（音速）オリフィス25を利用した。この特定の試験で用いた臨界オリフィス25のサイズは約300ミクロンであった。臨界オリフィス25のサイズは所望の試料吸引（例えばカーボンブラック濃度）に合わせて変えてよい。一般に、カーボンブラックスモーク15を輸送する小さな管/開口部は汚れやすく詰まりやすい。詰まりが起きないようにするために二つの手法を用いた。臨界オリフィス25の中の気体流速（音速）を高くすることによって、カ

40

50

ーボンブラックで詰まる傾向は著しく低下した。また、エダクタ30およびチョーク25を反応器の外に常温常圧条件下で配置することはせず、温度が高い（例えば約1100°F）反応器の尾部20にベンチュリ管エダクタ30および音速チョーク25を配置した。これによって高温で希釈が起こることが可能になり、カーボンブラックを表面に接着させる傾向のあるサーモフォレシスの力が低下し、また気体がオリフィス中を通過するとき膨張冷却によって起こる水分凝縮の可能性をなくした。さらに、希釈後にはカーボンブラック濃度は低く気体は乾燥して、システム内の配管の汚れ/詰まりの問題が減少した。a) 臨界オリフィス25のサイズ、およびb) 一次希釈空気（エダクタへの一次駆動空気）40の流速に加えて、二次希釈空気50（ラインの流速計60による）を使用してカーボンブラック濃度をさらに制御した。二次空気希釈50の流れを使用することによって、配管中の気体率を増大することが可能になり、それによってカーボンブラックによる試料配管の汚れが低下した。

【0063】

プログラム可能タイマー110によって制御する電磁弁55（通常は閉まっている）、65、75によって一定間隔でシステムをクリーニング/パージした。この特定の試験に用いた時間間隔は約60秒のクリーニング/パージサイクルで、パージ時間が約6秒、「有効な」サンプリング時間は約54秒であった。

【0064】

試料出口の二つの電磁弁（弁65（通常は閉まっている））および75（通常は開いている）によって高圧パルスは大気圧に下げ、それによって測定装置10内部のLII試料セル105を高圧から保護することができた。パルス（排出パルス70）を排出する電磁弁65を使用しないと、高圧パルスが窓100パージシステム（光学ウィンドウパージ90）を「圧倒」する傾向があり、光学窓100が汚れる原因となった。

【0065】

図1の特定の実施態様では、バイパス弁80を通してLII測定装置10の大気への直接バイパス（排出空気85）も可能である。

【0066】

クリーニング/パージサイクル中には、LII測定値はプロセスを代表しない。従って、このデータを「ローリング平均値」から除くことが必要である。これはさまざまな方法で実行できる。これについては下記で考察する。

【0067】

サンプリングシステムの初期の実施態様の主要な構成要素は長さ76インチのステンレス鋼プローブ（外径1/4インチ/内径0.175インチ）および一対のフォックス611210 060エダクタであった。

【0068】

反応器燃料ノズルから約80フィート離れた熱交換器入口近くの場所で、カーボンブラック反応器の壁のパッキングランドを通してステンレス鋼プローブの先端を挿入した。これはオイル（炭素質原料）注入からプローブ位置まで約0.75秒の滞留時間を意味した。反応器気体流中にプローブの先端を約6インチ挿入した。

【0069】

サンプリングシステムの初期試験によると、カーボンブラック試料濃度は所望の1ppm域を著しく上回っていることを示した。第二のエダクタの後ろに別の計量弁を挿入して上流への背圧を発生させ、反応器から引き出されるカーボンブラック試料の量を減らした。

【0070】

60から80psig（ポンド/平方インチ）の現場空気を供給されたフォックスエダクタ（0.060インチ/1.5mm径オリフィス）を用いる二段希釈システムによって、反応器からあと流れ（側流）試料を引き出した。希釈によっていくつかの機能を果たした。すなわち、希釈によってカーボンブラック濃度が0.2~0.4ppmの範囲に低下し、試料気体温度が低下し、試料中の水分量が低下し、それによって試料セル窓上での水

10

20

30

40

50

蒸気の凝縮が予防された。最終的な濃度が0.2～0.4 ppm、反応器気体流の濃度が常温に一旦冷却されると50～100 ppmであるから、希釈は反応器気体1部に対して約250倍希釈であった。

【0071】

サンプリングシステムには、プローブが詰まると空気を誘導して試料プローブをパージし、あるいは気体をLII試料セルから迂回させる一組の弁が含まれる。試料システムの全長は約49フィートであった。試料システム気体ラインのほとんどは外径1/2インチのプラスチック配管であった。障害物の可能性を減らすためにこの比較的大きな外径を選んだ。試料セルの最後の10インチ長のアルミニウム配管は0.375インチの外径、0.344インチの内径を有していた。

10

【0072】

ほとんどの場合、サンプリングシステムは定常状態カーボンブラック気体試料を所望の濃度で供給した。セル中のレーザおよび信号ビームの低下を最小限にするために濃度を約0.5 ppm未満に保った。これは必須ではないが、これらの低濃度では分析中に低下に対する補正を実施する必要がまったくないので、データ処理が単純化される。

【0073】

本発明のカーボンブラックサンプリングシステムの上記で説明した好ましい実施態様を図1に示す。

【0074】

(サンプリングの問題)

20

初期の試行の間に発生した問題は主に試料ライン閉塞に関するものであった。予測したように、確実な方法での反応器からのカーボンブラックのサンプリングは困難であった。サンプリングライン内の弁および絞りはカーボンブラックで詰まりやすかった。第二エダクタの下流で用いた計量弁は特に詰まりやすかった。カーボンブラック体積分率(煤濃度)の漸減を観測することによって、LIIデータ中で計量弁の詰まりは明らかであった。

【0075】

雨が降った日にはラインが強く冷却され、ひいてはサーモフォレシスの効果が高まり、試料ラインの閉塞がより頻繁であった。これらの種類のサンプリングシステム中では、サンプリングラインを加熱することにより閉塞の頻度を低下させることができた。

【0076】

30

第一エダクタを加熱すること(下記で「調整」中で説明する)によってもやはり同じラインを詰まらせる可能性を低下させることがある。エダクタの加熱はまた凝縮の可能性も低下させることがある。

【0077】

図1の好ましい実施態様では、これらの問題は起こらなかった。

【0078】

(調整)

上記で考察したように、反応器中のカーボンブラックの直接LII測定はプロセス流中のカーボンブラックの濃度およびその他の反応器中の苛酷な条件のために成功しなかった。試料の調整はLII測定システムを用いて粒子をよりよく測定する能力を提供したばかりか、詰まりなどサンプリングシステムの問題点を緩和する助けとなった。

40

【0079】

エンジン排気は相対的に薄い(低濃度)煤の流れである。エンジン排気のLII測定に関する技術分野で見られるようにこれらの流れの測定には希釈はまったく必要ない。しかし、製造中のカーボンブラック流ではこのようなことは、もしあったとしても稀である。従って、LIIによる測定の前にカーボンブラックの調整が必要である。

【0080】

また、カーボンブラック業界の粒子ファインネス測定の精度の要求レベルは排気研究より一桁高い。

【0081】

50

試料の調整は実行可能である。L I Iに適する条件で試料を提供するために調整が必要なことがある。例えばL I I測定機器および方法の利用では、濃度は問題となる可能性がある。温度もまた問題となる可能性がある。

【 0 0 8 2 】

例えば試料の希釈によって試料の調整を実行してよい。約3 ppm未満または約2 ppm未満の濃度に試料を希釈してよい。詳しくは、約1 ppm以下の濃度に試料を希釈してよい。例えば、約90、80、75、70、60、50、40、30、25、20、15、10、5、3、2、1、0.7、0.5、0.4、0.3、0.2、または0.1 ppm以下の濃度に試料を希釈してよい。L I I測定機器および方法の検出限界程度の濃度に試料を希釈してよい。当業者は所定のL I Iシステムに適切な濃度レベルを決定することができる。例えばサンプリングと同時に試料を調整してもよく、あるいはサンプリング以降に試料を調整してもよい。

10

【 0 0 8 3 】

カーボンブラックなど空気中にある粒子流の場合には、別の空気の追加によって希釈を実現することができる。詳しくは、カーボンブラック反応器から引き出したカーボンブラック流をエダクタを用いて希釈してもよい。さらに、一次希釈に加えて二次希釈を用いてもよい。

【 0 0 8 4 】

希釈によって同時に試料条件を外気温度にすることができる。

【 0 0 8 5 】

実施した試行では、空気の流れを希釈した。

20

【 0 0 8 6 】

初期の試験事例では、二つの理由で希釈を用いた。すなわち、

(1) 光学窓上で水分が凝縮しないことを保証するため、および

(2) L I I測定技法のための最適体積分率は約0.5 ppmであったが、一方冷却した未希釈のカーボンブラック流の体積分率は約100 ppmであった。

【 0 0 8 7 】

初期の試験事例では、特定のカーボンブラック反応器の流れについて適正な希釈を得るために、用いた特定のエダクタでは2基のエダクタが必要であった。用いた第一のベンチュリ管エダクタでは十分な希釈が得られなかった(カーボンブラック濃度がまだ高すぎた)。従って、第一のエダクタに続き、L I I機器装置に流れる前に別のエダクタを直列に配置した(2段階希釈)。

30

【 0 0 8 8 】

所望の希釈を得るために任意の数の直列のエダクタを用いることがある。あるいは、もっと高い希釈比を有するエダクタ(単数または複数、例えばデカティ社(D e k a t i)のもの)を用いてもよい。

【 0 0 8 9 】

希釈プロセスの別のオプションは、反応器圧力が希釈を実現しないように希釈装置の出口を反応器に戻すことである。

【 0 0 9 0 】

カーボンブラック反応器からのベンチュリ管入口を絞ることによって、粒子濃度を低下させる試みを行なったが、その方法は成功しなかった。絞り箇所はカーボンブラックで非常に迅速に詰まることを見いだした。そこで第二のエダクタを用いて第一のエダクタの出口からサンプリングした。

40

【 0 0 9 1 】

第二のエダクタの出口もまた計量弁によって絞った。

【 0 0 9 2 】

最後の試験事例では、一次希釈および二次希釈を用いた。

【 0 0 9 3 】

初期の試験事例中で存在したカーボンブラック濃度にもとづくと、全希釈は約200 ~

50

250 : 1、すなわち、カーボンブラック「スモーク」1部に対して圧縮空気250部（標準気体体積基準で）であった。

【0094】

最後の試行事例で利用した全希釈比は約350 : 1で、測定点でのカーボンブラック濃度（すす体積分率 svf で表される）は約150パート・パー・ビリオン（ppb）となった。最高1ppm（1000ppb）の体積分率を利用したが、もっと低い svf を用いると汚れおよび詰まりの問題が少なくなった。LII測定装置の感度を高くするほど、 svf を低くすることができる。最低濃度はLII測定装置の信号/雑音比に依存する。

【0095】

当業者は特定の用途に必要な適切な希釈比を決定することができる。希釈比が決まれば、その比を提供するために適切なエダクタ（単数または複数）または希釈流を選ぶことができる。

10

【0096】

当業者は特定の用途に必要な適切な温度を決定することができる。

【0097】

粒子試料の条件および濃度、ならびに特定のLIIシステムの要件にもとづいて、当業者はLIIを用いて粒子サイズを正確に測定するために適切な修正工程を決定することができる。

【0098】

（測定）

20

このオプション工程については下記で考察する。

【0099】

（関連付け）

このオプション工程については下記で考察する。

【0100】

（粒子ファインネスを測定する方法）

本発明は粒子ファインネスを測定する方法を含む。詳しくは、本方法によってカーボンブラックのファインネス、または粒子比表面積を測定することができる。本方法によってチタニアまたはシリカなど他の粒子のファインネスを測定することもできる。詳しくは、本方法によってレーザ誘起白熱法（LII）を用いて粒子ファインネスを測定することができる。

30

【0101】

本発明は、

- a) 粒子をインサイチュサンプリングする工程、
- b) 試料をレーザ誘起白熱法（LII）に適する条件に調整する工程、
- c) LIIを用いて調整した試料を測定する工程、および
- d) LII測定値を実際の粒子ファインネスと関連付ける工程

を含む、粒子含有流をサンプリングし、LIIを用いて粒子ファインネスを測定するインサイチュ方法を含む。

【0102】

40

カーボンブラックプロセス中でカーボンブラックのLII測定プロセスをインサイチュおよびリアルタイムで用いるために、信頼性が高く、カーボンブラックプロセスを妨害せず、LIIによる測定がすぐできるように試料を引き出し、調整する必要がある。サンプリングおよび調整工程でこれを実行する。

【0103】

（サンプリング）

粒子をサンプリングする工程が本方法の第一の工程である。サンプリングについては上記で考察した。

【0104】

（調整）

50

調整は実行可能である。調整については上記で考察した。

【0105】

(測定)

粒子をサンプリングし、調整したら、L I Iを用いて粒子ファインネスを測定できる。

【0106】

L I Iを用いて調整した試料を測定する工程は、発明の背景で粒子ファインネスを測定することに関して考察したもののようなさまざまなL I I測定機器および方法を用いて実現できる。上記で発明の背景の節で考察したように、さまざまなL I I測定装置および方法が知られている。当業者は調整した試料をL I Iによって測定するために必要な測定機器、ソフトウェア、および変更方法を決定することができる。

10

【0107】

カーボンブラック反応器からサンプリングし、濃度を調整したカーボンブラックの粒子を測定するために用いたシステムについて下記で説明する。

【0108】

初期の試験事例では、反応器からカーボンブラック気流をサンプリングし、調整(希釈および冷却)してから、1/2インチプラスチック配管を通してL I I測定機器に調整した試料を供給した。詳しくは、調整した試料をL I I装置内の光学セルに供給した。

【0109】

クリーニングサイクル中に取得したデータを除去する好ましい方法は、いつデータを無視すべきであるかを指示するプログラム可能な弁タイマーからの信号を利用することである。図2にこれを示す。

20

【0110】

試行の間、いくつかの基準にもとづいて「選別」によってクリーニングサイクル中に取得したデータを除去した。すなわち、

- 1) 低すぎる(ユーザが選んだしきい値未満)媒体積分率(svf)
- 2) 低すぎる(ユーザが選んだしきい値未満)ピーク信号(どちらかの検出器で)
- 3) 高すぎるピーク信号 - アナログ - デジタルボードが飽和した
- 4) R - 平方試験 - $\ln(T - T_{gas})$ 対時間は線形のはずである。 $R^2 <$ ユーザ選択しきい値なら、データを無視する。
- 5) svf またはL I I表面積のどちらかが平均値 \pm 因子 * 標準偏差の範囲外なら、データを無視する(因子はユーザ選択であるが、通常は2.0 ~ 2.5)。

30

【0111】

(L I Iシステム)

標準的なL I Iシステムはレーザ、発信光学系、受信光学系、検出器、および較正システムを含む多数の構成要素を含んでもよい。測定機器は市販されているが、あるいは当業者が組み立ててもよい。当業者は特定のL I I用途に必要な適当な構成要素を決定することができる。

【0112】

一次粒子サイズの決定に用いられるL I I装置の例は米国特許第6,181,419号明細書中に見られる。その他のL I I装置は当業者によって組み立てられまたは製作されることがある。

40

【0113】

L I Iシステム中ではさまざまなパラメータを設定し、調整する可能性がある。当業者はそれらのパラメータおよび操作条件を決定することができる。

【0114】

例えば、特定の用途のためのビームプロファイルは当業者によって決定される可能性がある。パルスあたりレーザエネルギーおよび波長など所望の用途のための十分な量の光エネルギーは当業者によって決定される可能性がある。

【0115】

L I I測定装置を運転しなければならない粒子の多い環境(カーボンブラック製造プラ

50

ント)を考慮すると、L I Iシステムの外装は軽くて塵埃に対して防護されていなければならない。

【 0 1 1 6 】

試験事例では試料セルを設計し、製作した。安定な気体試料の供給を保証し、光学窓汚染の可能性を最小にし、光散乱を最小化する特徴を設計に組み込んだ。試料セルの主な特徴は、L I I信号捕集体積に合わせて最適化した内径を有する試料供給管、セル中の気体層流を維持する試料室、散乱光が検出可能性のある立体角を最小化するようなサイズにしたレーザビームおよびL I I信号用の主試料室オリフィス、光散乱を減らす表面、レーザビーム透過損失および反射を最小化するように装着したレーザビーム入力窓および出力窓、L I I信号を低下させる汚染を防ぐために窓表面の内側の近くに配置した気体パージポート、検査またはクリーニング用に窓を取り外すために必要な時間を減らすワンタッチ取り外し可能な窓装着方式、および最後に、各部分を取り外して試料体積位置にアクセスでき(励起レーザビームおよびL I I信号収集軸に対して最適なセルの位置合わせのために)、望むなら試料セルのすべての表面をクリーニングできることを保証するセグメント化された設計であった。L I I分野の当業者はシステム中で使用するために適切な試料セルを決定することができる。使用条件が定めれば、適切なセルを購入または作製することができる。

10

【 0 1 1 7 】

理想としては、システムの正常な運転中にはオペレータの介入がまったく必要でないように光学系を設計する。

20

【 0 1 1 8 】

好ましくは、システムは当業者が決定することができる適切な特性のデジタルオシロスコープおよびコンバータを有する。

【 0 1 1 9 】

L I Iシステムは比較的堅牢であり、極端に精密な光学位置合わせ、レーザ出力制御装置、および検出器利得設定は必要ない。しかし、試料が変化し、あるいは試料ライン中のカーボンブラック濃度が変化すると、必要に応じて調整を行なうことがある。

【 0 1 2 0 】

L I Iシステム用のデータ取得用および管理用ソフトウェアを用いてもよく、好ましくは用いる。クライアントサーバシステムの周辺に測定装置へのリモートおよびローカルアクセス、データ取得および解析のためにソフトウェアを構築してよい。ソフトウェアは粒子サイズなど所望の変数について、相関計算を実施して信号を出力し、あるいは表示することができる。

30

【 0 1 2 1 】

一つのプログラムによって測定装置を制御してもよい。別のプログラムがユーザインタフェースを含み、サーバまたはコントローラに接続してもよい。

【 0 1 2 2 】

当業者は適切なL I Iシステムを選び、または製作することができる。

【 0 1 2 3 】

(粒子サイズ)

40

粒子の温度を計算するために二つの異なる波長、例えば400nm(青)および780nm(わずかに赤外)で白熱信号を測定することができる。多数のレーザパルス(試験実験では一般に40)からの白熱信号を平均してノイズを低減することができる(あるいは、信号を平均化するのではなく各パルスからの計算したファインネス結果を一緒に平均化してもよい)。レーザパルスを照射すると白熱信号(したがって温度)は急速に上昇する。レーザパルスが終了(約20ns後)すると、周囲気体への伝熱/対流によって粒子は冷え始める。二つの白熱信号の比から温度を計算する。この温度低下の傾きを用いてカーボンブラックファインネスを計算する。

【 0 1 2 4 】

初期の試験事例では、粒子温度が<2500Kに下がった後、白熱信号はノイズが多く

50

なった。このため200～600 ns間の温度低下の平均勾配を用いて粒子サイズを計算した。

【0125】

このサイズ決定法は、熱された粒子と周囲媒質との間の温度差の低下を一次粒子のサイズに関連づけるモデル化の第一原理にもとづいている。用いたモデルでは、熱移動は凝集体からではなく個々の一次粒子からであり、これらの一次粒子は単分散であるという仮定を用いた。しかし、カーボンブラック粒子は凝集しており、一次粒子サイズおよび凝集体あたりの一次粒子の数の両方の分布がある。

【0126】

LII測定を実施するために反応器からカーボンブラック側流を引き出した。側流を希釈し、冷却した。希釈した側流に対して常温でLII測定を実行した。

10

【0127】

白熱信号に加えて、散乱データを収集して凝集体サイズ（一般にカーボンブラックは一次粒子の凝集体であり、単なる個々の一次粒子ではないので）についての情報を得てもよい。散乱および白熱の測定値の組み合わせによってカーボンブラックのファインネス（サイズ、表面積）および構造（凝集体サイズ）の両方についての情報を得てもよい。

【0128】

カーボンブラックの構造（凝集）情報を同じように収集してもよい。白熱の測定値の代わりに、測定装置を改造して微粒子試料に衝突するときのレーザーパルスの散乱光に関する測定値を収集してもよい。白熱データとまったく同じようにこの情報を実験室情報と関連付ける。

20

【0129】

（関連付け）

LIIによって測定した粒子サイズは、粒子温度または白熱信号のどちらかの低下率に対して求められる。特定の粒子ファインネスに対する測定値を求めるために、この信号を測定した特定の表面積と関連付けなければならない。

【0130】

LII測定値と実際の粒子サイズに関連付ける工程は、この二つの相関を求める関数を用いて、たとえばコンピュータによって自動的に、あるいは手動計算によって実行してもよい。

30

【0131】

以前は、ファインネスのLII測定値と標準的なカーボンブラック測定値との相関を決定していなかった。試験事例中でLIIデータが集積されるにつれて、このデータと標準的なカーボンブラック測定値との関連付けを実施した。

【0132】

カーボンブラック反応器の試行のたびに、熱交換器の下流の標準的な試料収集位置でカーボンブラック試料を収集した。LII実験のために反応器から引き出したあと流れから別のカーボンブラック試料を取得した。試料ブローバイパス位置を捕捉するフィルタソックからこれらの試料を得た。これらのフィルタソック試料に対して標準的な一連の実験室粒子表面積試験を実施し、熱交換器の下流の通常の試料位置で取得した試料と比較した。分析の結果によると、二つの試料位置では実質的に同一の性質を有するカーボンブラック試料が得られた。各試料位置で実質的に同一の試料が得られることが分かったので、二つの試料位置の結果を関連付けることができた。

40

【0133】

反応器から側流に直接引き出しLIIによって測定した試料を、同じ時間に引き出しカーボンブラック表面積測定のための標準的な方法を用いて実験室で試験した試料と関連付けた。目的はLIIによって決定した見かけの一次粒子ファインネスと、実験室で決定した比表面積測定値との間の経験的な相関を得ることであった。

【0134】

統計的に有意な相関があるかどうかを決定するために、LIIによって決定した平均正

50

規化比表面積 (NSSA) をオイル率、 I_2 数、窒素表面積 (NSA)、および/または統計的厚み表面積 (STSA) (ASTM D 6556) に対してプロットした。

【0135】

すべてのプロットによって妥当な相関ないし良好な相関を得た。すべての試行中で最も小さい相関は 0.90 であった。後期の試験では約 0.98 ~ 0.99 の相関を達成した。

【0136】

前述のように、用いた LII モデルでは粒子を個別の単一のサイズの一次粒子として取り扱い、一次粒子サイズ分布の効果を考慮しないで凝集の効果をまったく無視した。

【0137】

異なる表面積測定値 (I_2 数、NSA、および STSA) の相関係数の間の差異は、これらの方法によって測定する異なる物理的性質に起因するものであり、多孔度などの効果によって影響を受ける。カーボンブラック業界では、異なる表面積技法を用いると異なる結果が得られ、これらの結果がカーボンブラックの多孔度および表面の化学的性質によって特に影響を受けることは公知である。

【0138】

プロセスを制御するための相関の決定には I_2 数を用いると予測されるが、当業者は適切な相関係数を与える適切なファインネス測定法を選ぶことができる。

【0139】

光散乱データと既知の実験室測定値との間の相関を決定するための既知の測定値はフタル酸ジブチル吸収値 (DBP) (ASTM D 2414) またはオイル吸収数 (OAN) (ASTM D 2414) であると予測される。

【0140】

(カーボンブラックプロセスを制御する方法)

前述のように、当業界ではカーボンブラックのファインネスのオンライン、リアルタイム測定および制御を可能にする方法に対する長い間感じられてきた需要があった。本発明はそのような方法を提供する。

【0141】

カーボンブラックのファインネスのレベルは、主にカーボンブラック反応器への空気/原料オイル比の調整によって制御することができる。上記で示したように現在、カーボンブラックのファインネスはカーボンブラック試料を収集する工程、試料を試験室へ持って行く工程、およびヨウ素または窒素吸着試験を用いてファインネスレベルを測定する工程によって測定する。次に試験の結果を利用して空気/原料比の手動調整を行なう。従って現在は、試験室測定値 (単数または複数) によってフィードバックを取得し、プラント運転員が制御を実施する粗いフィードバック制御ループを用いてカーボンブラックプロセスを制御している。この粗いフィードバック制御ループには少なくとも約一時間の遅延時間 (試料を収集し、実験室測定を行なうために必要な時間) がある。

【0142】

プロセスコントローラによって任意の製造変数を制御できる。カーボンブラックを製造する現行の従来方法および製品サイズの入力信号変数の場合には、この制御変数は空気および/または原料を反応器に取り入れる弁を調整することによって制御される空気/原料比である。

【0143】

上記で説明したカーボンブラックのサンプリングおよび LII ファインネスの測定技法を用いて、リアルタイム (数秒または数十秒の遅延だけで) で情報を提供することができる。従って LII 測定値のフィードバックを用いて、カーボンブラックのファインネスレベルの自動化フィードバック制御を提供することができる。

【0144】

本発明は粒子サイズ測定値にもとづいてプロセスを制御する方法を含む。詳しくは、本方法はカーボンブラックプロセスを制御することができる。本方法はファインネスまたは

10

20

30

40

50

粒子表面積の測定値にもとづいてプロセスを制御することができる。ファインネスまたは粒子表面積はカーボンブラックのものであってよい。詳しくは、本方法はレーザ誘起白熱法（LII）を用いて粒子ファインネスを測定することができる。

【0145】

本発明は

- (a) 製造プロセス中でカーボンブラックをインサイチュサンプリングする工程、
- (b) カーボンブラック試料をLIIに適する条件に調整する工程、
- (c) LIIを用いて調整した試料の粒子ファインネスを測定する工程、
- (d) LIIによって測定した粒子ファインネスに関連する信号をコントローラに送る工程、
- (e) 粒子ファインネスの信号を設定点と比較する工程、および
- (f) カーボンブラック製造プロセスを調整するためにコントローラから信号を送る工程

10

を含む、カーボンブラックの製造中に粒子ファインネスを制御する方法を含む。

【0146】

本方法は、LII測定値を実際の粒子表面積と関連付ける工程をさらに含んでもよい。

【0147】

プロセス流からカーボンブラックをサンプリングしてもよい。プロセス流はカーボンブラック反応器内にあってもよい。

【0148】

チタニアまたはシリカなど他の火炎生成粒子の粒子ファインネスを制御するために本方法を用いてもよい。

20

【0149】

カーボンブラック反応器制御の概略の特定の実施態様の例を図8に示す。

【0150】

この実施例の制御システムではLII測定値を目標（設定点）ファインネスレベルと比較する。測定したファインネスレベルが設定点より高ければ、空気/原料比を小さくする。測定したファインネスレベルが設定点より低ければ、空気/原料比を大きくする。

【0151】

一般に、空気流速を一定に保ってオイル流速を変える（オイル制御弁によって）か、またはオイル流速を一定に保って空気流速を変えることによって空気/原料比を制御する。しかし、両方の流速を変えてもよい。

30

【0152】

LIIフィードバック制御を用いる潜在的な有利さは、たとえば

- より均一な製品につながるカーボンブラックファインネスレベルのより綿密な制御、
 - 規格外物質の製造の減少
 - よりよい製品の均一さ、より少ない製品の汚染、より長い設備の寿命につながるより迅速な不具合の検出、
 - 実験室で必要な試験の減少、および
 - より少ない規格外/移行時物質につながるより迅速なグレードの切り替え
- を含む。

40

【0153】

プロセス制御技術の当業者は特定のプロセスのための適切な制御方式を決定することができる。特定のプロセス中で、特定の装置を用いる場合には、フィードバック以外のプロセスループが適切なことがある。所望のカーボンブラック製品のために、適切な設定点（単数および複数）および許容できるプロセス変動幅もまた決定することができる。当業者は適切なコントローラ（例えば、比例、比例積分、比例積分微分）を選ぶことができる。

【0154】

特定の実施態様では、カーボンブラックの比表面積のフィードバック制御のためにLII測定装置の出力を利用する。全体的な炭化水素/酸化剤の比によって比表面積を制御す

50

る。詳しくは、最新の試行では、原料オイル流速を制御した。L I I 測定装置は二色高温測定法分析を用いてレーザパルス後数百ナノ秒間の粒子温度を決定した。温度の低下率を利用して一次粒子のサイズ（直径）を計算した。コロイド表面積（標準的な実験室カーボンブラック測定を用いる）に対して一次粒子直径をマップした。図3を参照すること。

【0155】

信号中の「ノイズ」のため、カーボンブラック表面積の真の代表値を得るためには多数のデータ点を平均化することが望ましい。この制御試行では、「ローリング平均値」を利用してカーボンブラックのリアルタイム比表面積を表示した。約20Hzでレーザパルスを照射し、3600点ローリング平均値を用いた。これはL I I 測定装置によって表示される比表面積が直前3分間の平均値であることを意味する。データの分布をもっと狭くできるなら、もっと小さい頻度のレーザパルスを用いてもよい。

10

【0156】

上記で説明したように、電磁弁のバージ/クリーニングサイクル中に取得したデータ点はプロセスを代表していない。従って、これらの点を不採用とし、ローリング平均値に影響を及ぼさないようにすることが望ましい。好ましい方法は、三つの電磁弁を制御するために用いるプログラム可能なタイマーからの信号を利用することである（詰まりを監視していたら、単にタイマーで制御するのではなく、この信号を用いてバージ/クリーニングサイクルのために弁を制御する可能性があったであろう）。試行期間中にはこれは可能ではなかったが、用いたL I I 測定装置を改造すれば可能であろう。データ点を不採用とするこの方法ではなく、上記で説明したように一連の基準を用いて不良データ点を選別/不採用化した。

20

【0157】

フィードバック制御のためにL I I 測定値を利用する前に、カーボンブラック製造プロセスの変化に対してL I I 信号が適切な時間的応答を提供することを検証することが必要であった。原料オイル流速を変える（空気、天然ガス、および酸素率を一定に保つ）とカーボンブラックの比表面積が変化するので、原料オイル流速を変えることによってこれを実行した。図4～5にL I I 測定値の時間的応答を示す。オイル流速を増加（他のすべてのパラメータを一定に保つとき）するとカーボンブラックの比表面積が減少することが公知なので、図4～5ではオイル流速の目盛りを逆にしてある。図4～5では、ヨウ素数（伝統的なカーボンブラックの比表面積測定値）もL I I 測定値と比較した。グラフ上ではひし形の点でヨウ素数のデータ点を表す。

30

【0158】

フィードバック制御を試験するために、空気およびO₂流速を上下に変動させることによって反応器の条件をわざと混乱させた。オイル流速には同様な変化を加えなかったので、カーボンブラック比表面積は変化した。次にL I I 測定値をフィードバック信号として、オイル流速を自動フィードバック制御に設定した。L I I 信号を利用するプロセスのフィードバック制御を図6～7に示す。フィードバック制御ループ（L I I 測定値を入力として用いて）でオイル流速を制御すると、オイル流速は自動的に調整され、それによって比表面積を相対的に一定に維持した。制御を確認するためにさまざまな点で実験室データを測定した。

40

【0159】

図6～7で明らかのように、オイル流速およびL I I 信号はある程度の振動を示したので、フィードバックループの「チューニング」は最適化されていなかった。制御の変動幅を少なくする可能性のある二つの要因はコントローラのチューニングおよびもっと安定なレーザ出力である。コントローラのチューニングが改善され、安定なレーザ出力が利用できればL I I 信号の変動は少なくなる。

【0160】

粒子ファインネスの制御と同様に、例えばカーボンブラックの粒子構造（凝集の程度）を制御することができる。上記で説明したように構造情報を収集することができる。制御する流速は構造の制御に用いる添加物、例えばカーボンブラックの場合にはカリウム系添

50

加物である。これはカーボンブラックならびに例えば反応剤および添加物の流速によって構造が制御されるその他の火炎生成粒子の場合にも効果があると予測される。

【0161】

本出願全体にわたってさまざまな刊行物が参照されている。本発明が属する最新の技術をさらに十分に説明するために、これらの出版物の開示の全体を本明細書中に参考として援用する。

【0162】

本発明中では、本発明の範囲または技術思想から逸脱することなくさまざまな変更および変化を実施できることが当業者には明らかであろう。本明細書中に開示される本発明の詳細および実施を考慮すればその他の実施態様は当業者には明らかであろう。本明細書および実施例が単に例を示すものと見なされ、本発明の真の範囲および技術思想は添付の特許請求の範囲によって示されることが意図される。

10

【0163】

添付の図面は本明細書中に組み込まれ、本明細書の一部を構成する。図面は本発明のいくつかの実施態様を例示し、説明と合わせて本発明の原理を説明するために使用される。

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図1】図1は、カーボンブラックサンプリングシステムの一つの実施態様の概略を示す。

【図2】図2は、図1のシステムで測定した媒体積分率 (svf) およびプログラム可能なタイマー110からの入力信号のトライアルからのグラフである。タイマー信号は、サンプリングシステムのパージ/クリーニングサイクル中に無効なデータを取り込まないために用いられる。タイマー区間Aは $t = 0$ 秒から54秒までの正常運転である。弁55および65は閉まっており、弁75は開いている。 $t = 54$ 秒の時間Bは弁55が開けられる時間である。時間C ($t = 57$ 秒) で弁75が閉められる。時間D ($t = 59$ 秒) で弁65が開けられ、弁55が閉められる。時間E ($t = 60$ 秒) で弁75が開けられ、弁65が閉められる。 $t = 60$ 秒の後はこれらの5つの区間 (A ~ E) を反復する。

20

【図3】図3はLII一次粒子サイズをトライアル中のカーボンブラックコロイド測定値 (ヨウ素数 (I_2 数、ASTM D1510)、NSA (窒素表面積、ASTM D6556) およびSTSA (統計的厚み表面積、ASTM D6556)) に対してマッピングするグラフである。このトライアルからのこの特定のサンプリングでは、相関係数はそれぞれ0.9873、0.9816、および0.9848となっている。

30

【図4】図4は、反応器へのオイル流速の変化に対するLII測定値の動的応答の例を示すグラフである。オイル流速の目盛が逆になっていることに注意すること。

【図5】図5は、反応器へのオイル流速の変化に対するLII測定値の動的応答の第二の例を示すグラフである。オイル流速の目盛が逆になっていることに注意すること。

【図6】図6は、空気 (および O_2) 速度を増減する間のオイル流速のフィードバック制御の例のグラフである。LII設定点は130であった。

【図7】図7は、空気 (および O_2) 速度を増減する間のオイル流速のフィードバック制御の第二の例のグラフである。LII設定点は130であった。

40

【図8】図8は、LIIによって決定された粒子ファインネス測定値にもとづいてカーボンブラック反応器を制御する制御系統図の一つの特定の実施態様を示す。

【図1】

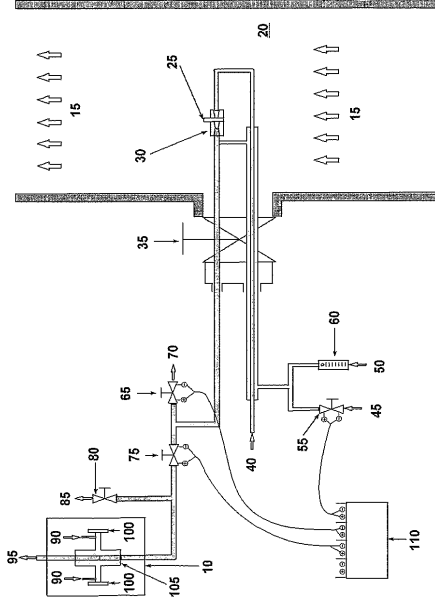


Figure 1

【図2】

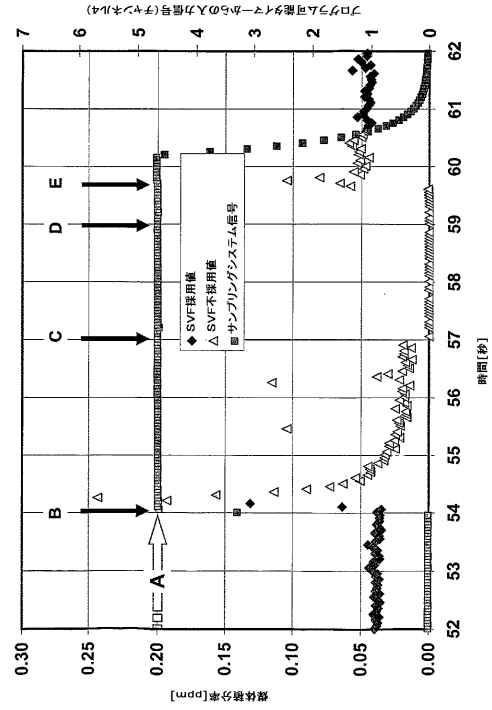


Figure 2

【図3】

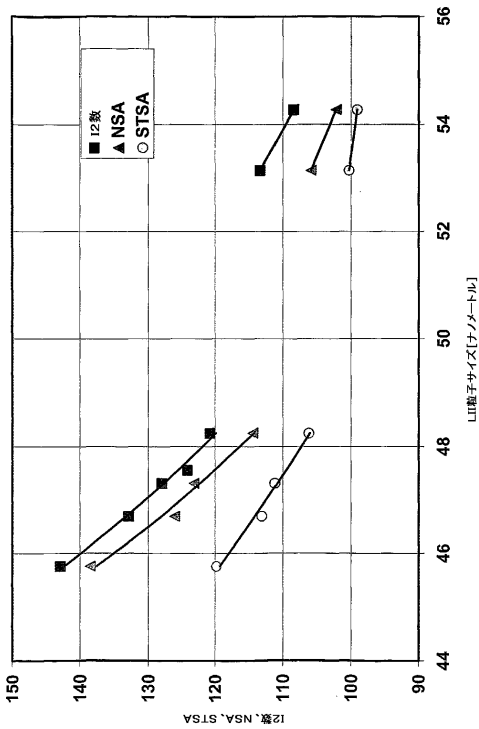


Figure 3

【図4】

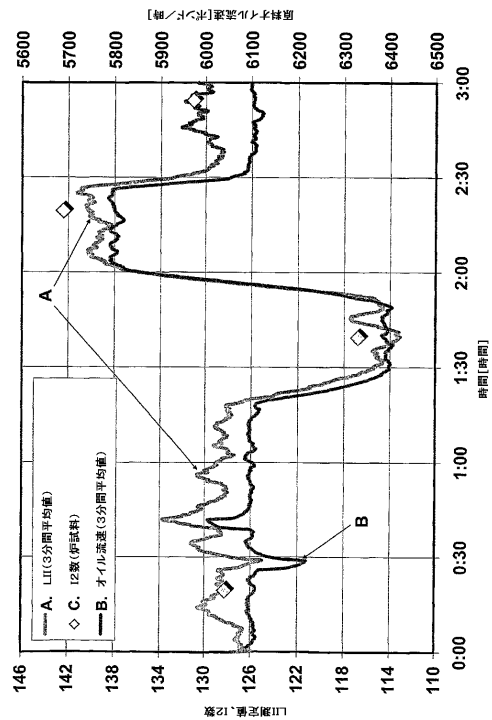


Figure 4

【 図 5 】

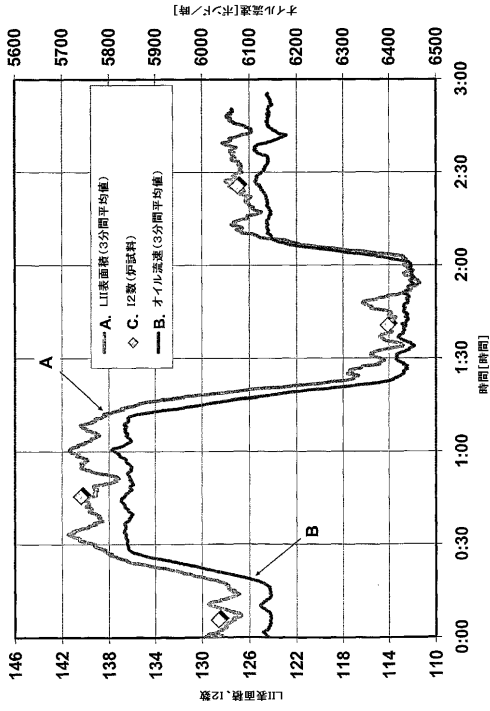


Figure 5

【 図 6 】

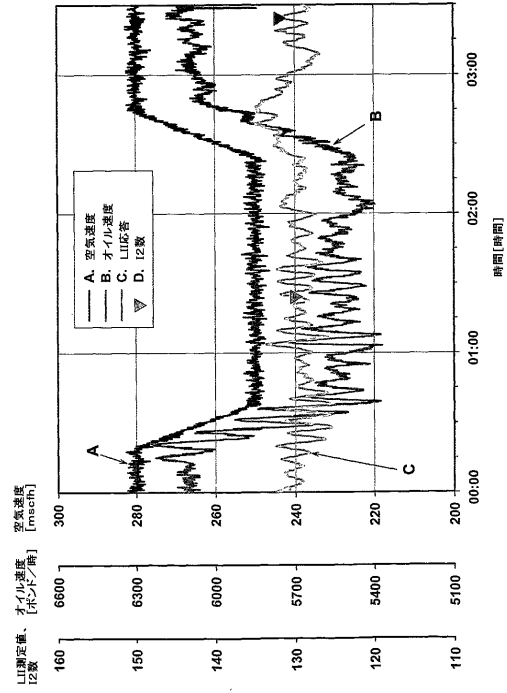


Figure 6

【 図 7 】

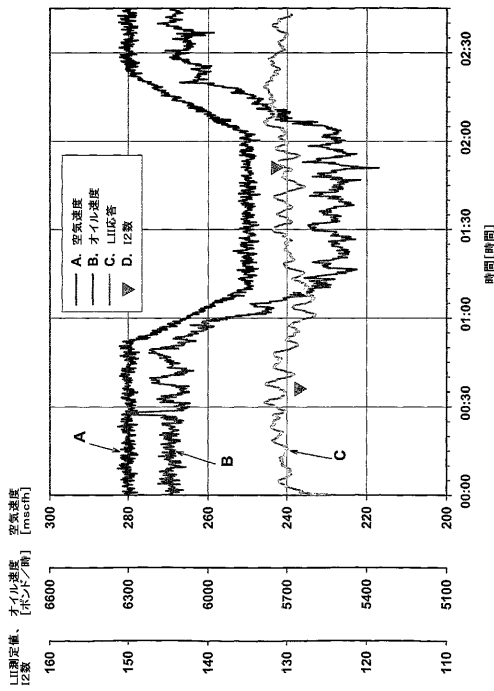


Figure 7

【 図 8 】

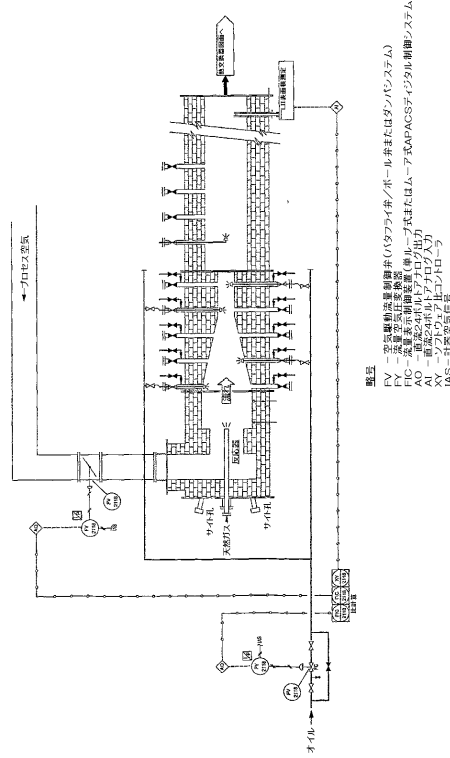


図5
 EV - 空気流速計
 FV - 圧力センサー
 AO - 温度センサー
 AL - 圧力センサー
 PAS - 圧力センサー

FIGURE 8

フロントページの続き

審査官 横尾 雅一

- (56)参考文献 特開平10-048108(JP,A)
特開2000-055800(JP,A)
特表平11-514436(JP,A)
特開平08-094526(JP,A)
稲垣和久、外3名、LIIによるすす濃度定量測定の可能性(第4報 2色LII法によるすす
粒子径の測定)、燃烧シンポジウム講演論文集、日本、1995年11月 1日、第33回、第
454頁-第456頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/62-21/74

G01N 1/00- 1/34

G01N 15/00-15/14

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)