

Родственные заявки

По заявке на данное изобретение, соответствующей 37 C.F.R. 1.78 (c), испрашивается приоритет на основе предварительной заявки США № 60/411328, зарегистрированной 17.09.2002 г., предварительной заявки США № 60/408926, зарегистрированной 07.09.2002 г., и предварительной заявки США № 60/408683, зарегистрированной 07.09.2002 г.

Уровень техники

Настоящее изобретение относится к технологическому процессу, предложенному Армстронгом, раскрытому в патентах США № 5779761, 5958106, 6409797, при этом раскрытие каждого из них включено в данное описание путем ссылки на эти патенты. Когда были зарегистрированы вышеуказанные патенты, было понятно, что температуру установившегося реакционного процесса можно менять в зависимости от количества избыточного жидкого металла или соотношения количества жидкого металла и восстановительного галоидного соединения (галогенида). Например, в вышеупомянутых патентах отмечено, что использование большего избытка жидкого металла по отношению к стехиометрическому количеству, необходимому для проведения реакции, обуславливает снижение температуры установившейся реакции, и подобным образом разбавление или уменьшение количества галогенида, введенного в жидкий металл, вероятно, также уменьшит установившуюся рабочую температуру реакционного процесса. Однако не было понимания тонкостей природы того, что происходит в реакционной зоне в отрыве от анализа условий ниже по потоку, и не было принято во внимание, что размер частиц полученного порошка можно регулировать путем управления различными параметрами в реакционной зоне.

В указанных патентах сказано, что получают порошок, имеющий средний гранулометрический состав от около 0,1 до около 10 мкм, однако в действительности производимый продукт был не регулируемым, но в любом случае оказывалось, что продукт соответствовал параметрам реакции. Было установлено, что полученная структура порошка является важным фактором при его производстве. Кроме того, порошки больших диаметров имеют более уплотненные фракции, и регулирование структуры порошка становится важным аспектом в совершенствовании используемого технологического процесса Армстронга. Как было обнаружено, на структуру порошка влияет ряд параметров, включая температуру реакционной зоны и продолжительность времени, в течение которого материал остается в зоне реакции.

Сущность изобретения

В этой связи задача настоящего изобретения заключается в регулировании структуры порошка в процессе его производства с использованием технологии Армстронга.

Следующая задача изобретения состоит в том, чтобы регулировать температуру реагентов в реакционной зоне.

Еще одна задача данного изобретения заключается в обеспечении способа регулирования структуры порошка, получаемого по технологии Армстронга, при котором управляют температурой продуктов реакции в реакционной зоне и временем, в течение которого продукты остаются в зоне реакции, для регулирования размера порошка, получаемого при проведении данной реакции.

Другая задача изобретения состоит в регулировании температуры продуктов реакции в реакционной зоне путем изменения одного или более параметров, в число которых входят давление в зоне реакции, компоненты в реакционной зоне и промежуток времени, в течение которого компоненты остаются в зоне реакции.

Еще одна задача настоящего изобретения заключается в регулировании температуры реагентов в зоне реакции за счет регулирования количества реагентов в зоне реакции путем добавки в зону реакции химически активного (реакционного) газа.

Задачей изобретения является также обеспечение устройства для регулирования структуры порошка в процессе практического осуществления изобретения Армстронга, в котором количество избыточного жидкометаллического восстановителя регулируют во время проведения реакции и, после этого, при проведении операции резкого охлаждения.

Наконец, задача данного изобретения состоит в создании устройства описанного выше типа, в котором сопло для инжектирования газа снаружи окружено гильзой, формирующей кольцевой зазор, проходящий вдоль оси канала, обеспечивая течение жидкого металла таким образом, чтобы можно было регулировать количество жидкого металла, находящегося в реакционной зоне, и к тому же в значительной степени увеличить количества жидкого металла ниже по течению от зоны реакции.

Поставленные задачи решаются тем, что способ регулирования размера порошка, полученного в результате восстановления паров галоидного соединения жидким щелочным металлом или жидким щелочно-земельным металлом либо смесью указанных веществ с получением суспензии, состоящей из порошка и соли при избытке жидкого щелочного или щелочно-земельного металла либо смесей указанных веществ, согласно изобретению включает образование реакционной зоны путем введения паров галоидного соединения в первый поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла, осуществив за счет этого экзотермическую реакцию, при этом реакционная зона содержит пары щелочного или щелочно-земельного металла либо смесей указанных веществ и солевой пар, полученный при проведении экзотермической реакции, регулирование одного или обоих параметров из температуры продуктов реакции в зоне реакции и периода времени, в течение которого продукты реакции удерживаются в реакционной

зоне, для изменения размера порошка и после этого введение продуктов реакции во второй поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла, в результате чего повышение температуры реагентов в реакционной зоне и/или продолжительности времени нахождения реагентов в зоне реакции увеличивает размер порошка от около 0,1 до около 20 мкм.

Предпочтительно, чтобы порошок представлял собой керамический материал.

Желательно, чтобы указанным керамическим материалом являлся нитрид или карбид.

Нужно, чтобы порошок включал одно или более веществ, выбранных из группы Ti, Al, Sb, Be, Ta, Zr, V, Nb, Mo, Ga, U, Re или Si.

Целесообразно, когда жидким металлом является Na или Mg, а галоидным соединением является хлорид.

Температуру реагентов в зоне реакции регулируют путем регулирования объемного процентного содержания пара восстановительного металла в зоне реакции.

Процесс в реакционной зоне ведут при давлении от около 1 до около 10,5 атм.

Можно температуру реагентов в зоне реакции регулировать за счет температуры кипения солевого пара в зоне реакции.

Рекомендуется реакционноспособный газ добавить дополнительно к пару галоидного соединения, находящемуся в зоне реакции, при этом реакционноспособным газом является хлор.

Следует содержание хлора по отношению к восстанавливаемому галоидному соединению поддерживать в интервале от около 90 до около 200 мол.%.
Целесообразно реакционную зону ограничить керамической поверхностью и на выходе из зоны, ограниченной керамической поверхностью, для охлаждения реагентов указанные реагенты вводить во второй поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла.

Реакционная зона представляет собой пузырь.

Поставленные задачи решаются также представленным вариантом реализации способа регулирования размера порошка, полученного в результате восстановления в виде паров галоидного соединения жидким щелочным металлом или жидким щелочно-земельным металлом либо смесью указанных веществ с получением суспензии, состоящей из порошка и соли при избытке жидкого щелочного или щелочно-земельного металла либо смесей указанных веществ, который, согласно изобретению, включает образование реакционной зоны путем введения паров галоидного соединения в первый поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла, осуществив за счет этого экзотермическую реакцию, при этом реакционная зона содержит пары щелочного или щелочно-земельного металла либо смесей указанных веществ и солевой пар, полученный при экзотермической реакции, регулирование одного или нескольких параметров из температуры продуктов реакции в зоне реакции, периода времени, в течение которого продукты реакции удерживаются в реакционной зоне для изменения размера порошка, и введения после этого продуктов реакции во второй поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла, в результате чего повышение температуры реагентов в реакционной зоне и/или продолжительности времени нахождения реагентов в зоне реакции увеличивает размер порошка от около 0,1 до около 20 мкм., в котором дополнительно к восстанавливаемому галоидному соединению в зоне реакции присутствует реакционноспособный газ для увеличения температуры содержащихся в ней компонентов.

Рекомендуется температуру точки кипения соли в зоне реакции регулировать так, чтобы она была равна или была больше температуры точки плавления металлического порошка в зоне реакции.

Реакционную зону ограничивают керамической поверхностью и на выходе из зоны, ограниченной керамической поверхностью, реагенты вводят в избыточное количество жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла для охлаждения указанных реагентов, при этом керамическая поверхность выполнена из иттрия и представляет собой трубу.

Реакционноспособный газ представляет собой галоидное соединение или смесь галоидных соединений.

Изобретение включает в себя некоторые новые особенности и комбинацию деталей, подробно описанные ниже и иллюстрируемые на сопровождающих чертежах и, в особенности, раскрытые в приложенных пунктах формулы, при этом следует понимать, что в указанных деталях могут быть сделаны различные изменения без отклонения от сущности настоящего изобретения или без утраты какого-либо из его преимуществ.

Краткое описание чертежей

В целях облегчения понимания изобретения на сопровождающем описании чертеже иллюстрируется предпочтительный пример воплощения, из анализа которого и принимая во внимание нижеследующее описание, данное изобретение, его сущность, практическая реализация и многие из преимуществ будут легко поняты и оценены.

На чертеже приведена схема устройства для осуществления способа согласно настоящему изобретению.

Подробное описание изобретения

За счет ограничения количества избыточного натрия, воздействию которого подвергаются продукты реакции, температура продуктов реакции может поддерживаться при более высокой температуре в течение более длительного времени, чем это возможно в том случае, если продукты реакции подвержены непосредственному воздействию большого избытка натрия сразу после образования продуктов реакции. С помощью окружения реакционной зоны материалом, например огнеупорным, и поддержания продуктов реакции отделенными от жидкого металла, находящегося в большом избытке, который охлаждает продукты реакции за счет поглощения теплоты реакции, обеспечивается меньшее охлаждение, и в результате получают более протяженную реакционную зону с высокой температурой. Под более протяженной высокотемпературной реакционной зоной заявитель подразумевает зону в несколько дюймов, где температура продуктов реакции очень высока. Увеличение зоны с высокой температурой перед охлаждением продуктов реакции, включающих соли и порошок с дополнительным жидким металлом, позволяет частицам порошка объединяться за счет сцепления с образованием частиц большего размера. Существует определенная взаимосвязь между временем, в течение которого частицы находятся при повышенных температурах, и размером этих частиц. Если располагаемый избыток натрия очень мал, то продукты реакции могли бы достигнуть очень высокой температуры, при которой могут разрушаться сталь или даже титан. В оборудовании, выполненном из керамического материала, продукты реакции могут находиться при высоких температурах, обеспечивающих формирование частиц больших размеров. Для целей данного изобретения приемлема любая керамика, которая не вступает в реакцию с продуктами реакции при температурах реакции (например, труба из оксида иттрия или металлическая труба с внутренней поверхностью из иттрия, например вольфрамовая труба, покрытая внутри иттрием).

В настоящее время полагают, что реакционная зона представляет собой пузырь, внутри которого находится пар жидкого восстановительного металла, жидкостная и паровая фазы полученной соли, а также полученные порошки. Верхним пределом температуры внутри реакционной зоны является точка кипения соли, полученной в процессе реакции, поэтому пока остается жидкая фаза соли, фазовый переход от жидкости к пару происходит с поглощением достаточного количества теплоты и поэтому температура не будет превышать точку кипения соли. Однако если вся соль находится в паровой фазе, тогда температура внутри зоны реакции может увеличиваться до температуры плавления полученного порошка.

Авторы изобретения установили, что температура в зоне реакции, а также время, в течение которого продукты реакции остаются при температуре реакционной зоны, до некоторой степени регулируют структуру полученного порошка. Существуют различные параметры или сочетания параметров, которые позволяют регулировать температуру реакционной зоны и продолжительность обработки полученного порошка в зоне реакции.

Температуру реакционной зоны можно регулировать путем увеличения давления, при котором проходит реакция, или путем добавления реакционного газа, например галогенида, предпочтительно хлора, или за счет ограничения количества восстановительного металла в зоне реакции. Продолжительность процесса в зоне реакции можно регулировать за счет длины зоны реакции таким образом, как это будет описано ниже, при этом также могут быть использованы различные комбинации (путей регулирования).

Как показано на фигуре, лишь в качестве примера, соль $TiCl_4$ из испарителя 10 втекает в виде пара через сопло 11 в первый поток 14 жидкого натрия, находящегося в трубчатом реакторе 12. За счет выбора расходов $TiCl_4$ и натрия избыточное количество натрия, превышающее стехиометрическое, поддерживают небольшим так, чтобы температура продуктов реакции была высокой. Керамическая труба 15 или металлическая труба с внутренней поверхностью из керамики или другого высокотемпературного материала окружает высокотемпературные продукты реакции и позволяет увеличить время, в течение которого продукты реакции остаются при высокой температуре, перед их выходом из трубы 15 через ее торец 16, и соударения с большим избытком жидкого натрия в зоне 17 быстрого охлаждения, образованной вторым потоком 18 жидкого натрия, находящимся в трубе 19 реактора, имеющей больший диаметр.

Хотя приведенный пример относится к $TiCl_4$ и натрию, настоящее изобретение применимо к любому материалу, полученному путем экзотермического восстановления газообразного галогенида с помощью восстановительного металла, как это отмечено в вышеуказанных патентах. Для добавления в поток реакционноспособного газа источник 20 сообщен с каналом, по которому протекает восстановительный пар хлорида.

В технологическом процессе, раскрытом в вышеуказанных патентах, температура в зоне реакции ограничена температурой фазовых превращений вещества, получаемого в зоне реакции, например соли или восстановительного металла, или элементарного вещества, или сплава. В примерах, раскрытых в указанных патентах, поток продуктов реакции представляет собой суспензию, состоящую из избыточного жидкого натрия, твердого хлорида натрия и твердого порошка титана. Хотя точка кипения хлорида натрия выше точки кипения натрия и ниже точки плавления титана, в реакционной зоне, как указано, присутствуют пары натрия, $NaCl$ в жидком и парообразном состоянии и твердый титан. Следовательно, для повышения температуры зоны реакции свыше температуры кипения хлорида натрия ($1662^\circ C$) до точки плавления титана ($1668^\circ C$) необходимо повысить точку кипения хлорида натрия так, чтобы она была равна температуре плавления титана или превышала ее. Если температура кипения восстанови-

тельного металла (например, натрия) и полученной соли (например, NaCl) возрастает выше точки плавления полученного элементарного вещества (например, Ti) или сплава, это элементарное вещество (например, Ti), или сплав, или частицы полученного керамического материала могут плавиться или сцепляться друг с другом с образованием при этом частиц большего размера с меньшим отношением площади поверхности к объему и более высокими упаковочными коэффициентами. Если регулирование температуры реакционной зоны осуществляют за счет проведения процесса в зоне реакции под давлением таким образом, чтобы точка кипения полученной соли (NaCl) превышала температуру плавления полученного элементарного вещества или сплава (титана), то давление, необходимое для увеличения температуры кипения NaCl выше точки плавления Ti, не столь велико. Давления в диапазоне от 1 до 10,5 атм. являются благоприятными для производства порошка диаметром от 0,1 до 20 мкм. Кроме того, особенно эффективно повышает точку кипения NaCl до необходимых температур давление, равное 2-3 атм.

Следовательно, способ, соответствующий настоящему изобретению, обеспечивает регулирование размера, удельной площади поверхности и упаковочного коэффициента частиц, полученных согласно способу, описанному в вышеуказанных патентах, за счет увеличения давления в зоне реакции, создаваемого для регулирования температуры веществ в реакционной зоне с тем, чтобы точка плавления полученного металла была ниже точки кипения полученной соли.

Для процесса, описанного в вышеуказанных патентах, пределом температуры реакционной зоны является температура кипения вещества, которое имеет самую высокую точку кипения в реакционной зоне и может существовать в двух фазах. Например, при проведении процесса, описанного на конкретном примере в одном из указанных патентов, соль TiCl₄ восстанавливают жидким Na, присутствующим в избыточном количестве, с получением твердых фаз NaCl и Ti. До тех пор пока существует жидкая фаза натрия, температура реакции не превышает точку кипения Na, т.е. 892°C. После того как испарится весь жидкий натрий, расплав NaCl начнет испаряться и его температура кипения, равная 1465°C, при давлении 1 атм. будет ограничивать величину температуры в зоне реакции. Поскольку точка кипения 1465°C при давлении, равном 1 атм., ниже, чем точка плавления Ti (1662°C), температура в зоне реакции будет оставаться ниже точки плавления Ti, до тех пор пока NaCl присутствует в жидкой фазе. Повышение давления примерно от 2 до 3 атм. приведет к повышению температуры кипения NaCl, что позволяет увеличиваться температуре в зоне реакции.

За счет добавления реакционного газа, например хлора, в реакционную камеру, в которой тетрахлорид титана восстанавливают натрием, например, путем комбинирования газообразного хлорида с TiCl₄, температуру продуктов реакции можно увеличить выше точки кипения хлорида натрия, так что производимые частицы титана будут плавиться, сцепляться друг с другом и увеличиваться в размерах. Реакционный газ должен вносить в реакцию большее количество энергии, чем он поглощает, в противном случае настоящее изобретение не будет обеспечивать получение указанного результата. Кроме того, реакционный газ должен быть выбран так, чтобы избежать дополнительных нежелательных примесей вдобавок к полученному элементарному веществу или его сплаву. Добавление хлора в пределах от около 90 до около 200 мол.% от галоидного соединения, подлежащего восстановлению, будет обеспечивать повышенную температуру в зоне реакции.

Хотя вышеизложенное описание относится к предпочтительному примеру воплощения настоящего изобретения, понятно, что различные изменения в определенных деталях могут быть проведены без отхода от сущности настоящего изобретения или ущерба для какого-либо из его преимуществ.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ регулирования размера частиц порошка, полученного в результате восстановления паров галоидного соединения жидким щелочным металлом или жидким щелочно-земельным металлом или смесью указанных веществ с получением суспензии, состоящей из порошка и соли при избытке жидкого щелочного, или щелочно-земельного металла, или смесей указанных веществ, включающий образование реакционной зоны путем введения паров галоидного соединения в первый поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла, осуществив за счет этого экзотермическую реакцию, при этом реакционная зона содержит пары щелочного или щелочно-земельного металла или смесей указанных веществ и солевой пар, полученный при проведении экзотермической реакции, регулирование одного или обоих параметров, выбранных из температуры продуктов реакции в зоне реакции и периода времени, в течение которого продукты реакции удерживаются в реакционной зоне, и после этого введение продуктов реакции во второй поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла, в результате чего вследствие повышения температуры реагентов в реакционной зоне и/или продолжительности времени нахождения реагентов в зоне реакции увеличивается размер порошка в пределах интервала значений от около 0,1 до около 20 мкм.

2. Способ по п.1, в котором порошок представляет собой керамический материал.

3. Способ по п.2, в котором указанным керамическим материалом является нитрид или карбид.

4. Способ по п.1, в котором порошок включает одно или более веществ, выбранных из группы Ti, Al, Sb, Be, Ta, Zr, V, Nb, Mo, Ga, U, Re или Si.

5. Способ по п.2, в котором жидким металлом является Na или Mg, а галоидным соединением является хлорид.
6. Способ по п.5, в котором температуру реагентов в зоне реакции регулируют путем регулирования объемного процентного содержания пара восстановительного металла в зоне реакции.
7. Способ по п.6, в котором процесс в реакционной зоне ведут при давлении в интервале значений от около 1 до около 10,5 атм.
8. Способ по п.7, в котором температуру реагентов в зоне реакции регулируют за счет температуры кипения солевого пара в зоне реакции.
9. Способ по п.1, в котором реакционноспособный газ добавляют дополнительно к пару галоидного соединения, находящемуся в зоне реакции.
10. Способ по п.9, в котором реакционноспособным газом является хлор.
11. Способ по п.10, в котором содержание хлора по отношению к восстанавливаемому галоидному соединению находится в интервале от около 90 до около 200 мол. %.
12. Способ по п.1, в котором реакционную зону ограничивают керамической поверхностью, и на выходе из зоны, ограниченной керамической поверхностью, для охлаждения реагентов указанные реагенты вводят во второй поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла.
13. Способ по п.1, в котором реакционная зона представляет собой пузырь.
14. Способ регулирования размера частиц порошка, полученного в результате восстановления в виде паров галоидного соединения жидким щелочным металлом, или жидким щелочно-земельным металлом, или смесью указанных веществ с получением суспензии, состоящей из порошка и соли при избытке жидкого щелочного или щелочно-земельного металла или смесей указанных веществ, включающий образование реакционной зоны путем введения паров галоидного соединения в первый поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла, осуществив за счет этого экзотермическую реакцию, при этом реакционная зона содержит пары щелочного или щелочно-земельного металла или смесей указанных веществ и солевой пар, полученный при экзотермической реакции, регулирование одного или нескольких параметров, выбранных из температуры продуктов реакции в зоне реакции, периода времени, в течение которого продукты реакции удерживаются в реакционной зоне, и введение после этого продуктов реакции во второй поток жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла, в результате чего вследствие повышения температуры реагентов в реакционной зоне и/или продолжительности времени нахождения реагентов в зоне реакции увеличивается размер порошка от около 0,1 до около 20 мкм, при этом дополнительно к восстанавливаемому галоидному соединению реакцию в зоне осуществляют в присутствии реакционноспособного газа для увеличения температуры содержащихся в ней компонентов.
15. Способ по п.14, в котором температуру точки кипения соли в зоне реакции регулируют так, чтобы она была равна или была выше температуры точки плавления металлического порошка в зоне реакции.
16. Способ п.14, в котором реакционную зону ограничивают керамической поверхностью и на выходе из зоны, ограниченной керамической поверхностью, реагенты вводят в избыточное количество жидкого щелочного и/или щелочно-земельного металла для охлаждения указанных реагентов.
17. Способ по п.16, в котором керамическая поверхность выполнена из иттрия.
18. Способ по п.17, в котором керамическая поверхность представляет собой трубу.
19. Способ по п.14, в котором порошок включает одно или более веществ, выбранных из группы Ti, Al, Sb, Be, Ta, Zr, V, Nb, Mo, Ga, U, Re или Si.
20. Способ по п.14, в котором реакционноспособный газ представляет собой галоидное соединение или смесь галоидных соединений.
21. Способ по п.20, в котором содержание хлора составляет от около 90 до около 200 мол. % по отношению к восстанавливаемому галогениду металла.

