(12) **PATENT**

(19) NO (11) **318231** (13) **B1**

NORGE (51) Int Cl[7] B 01 J 19/26, C 22 B 4/08, H 05 H 1/24

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19974225	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1996.03.14 PCT/US96/03581
(22)	Inng.dag	1997.09.12	(85)	Videreføringsdag	1997.09.12
(24)	Løpedag	1996.03.14	(30)	Prioritet	1995.03.14, US, 404395
(41)	Alm.tilgj	1997.11.04			
(45)	Meddelt	2005.02.21			

(71) Søker Lockhead Idaho Technologies Co , P.O. Box 1625, Idaho Falls, ID 83415, US

(72) Oppfinner Brent A. Detering, Idaho Falls, ID, US
Alan D. Donaldson, Idaho Falls, ID, US
James R Fincke, 470 North Westridge Drive, Idaho Falls, ID 83402, US
Peter C. Kong, Idaho Falls, ID, US

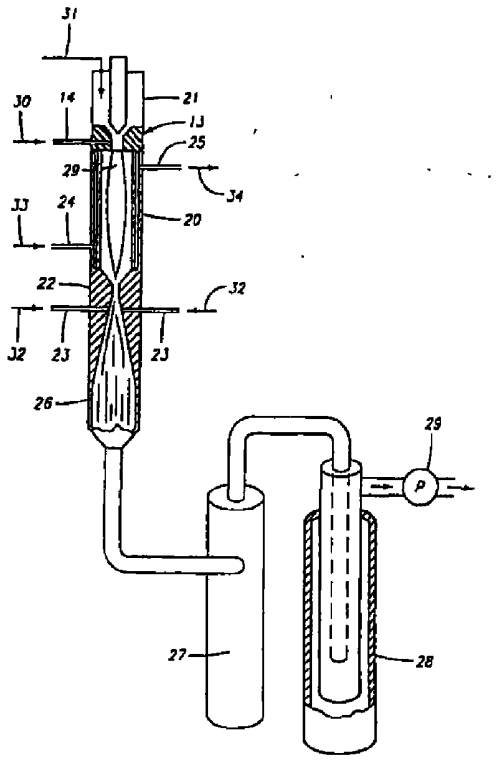
(74) Fullmektig Zacco Norway AS , Postboks 765 Sentrum, 0106 OSLO, NO

(54) Benevnelse **Bråkjølingsreaktor og fremgangsmåte ved bråkjøling**

(56) Anførte publikasjoner
DD 269157
DD 293704
GB 2279009

(57) Sammendrag

Det er beskrevet en rask bråkjølingsreaksjon innbefattende et reaktorkammer med et høytemperaturoppvarmingsorgan, så som en plasmabrenner ved sitt innløp og en restriktiv konvergerende-divergerende dyse ved sin utløpsende. Reaktantene injeseres i reaktorkammeret. Den resulterende oppvarmede gasstrømmen blir deretter raskt avkjølt ved å føre den gjennom dysen. Dette "fryser" det ønskede sluttproduktet eller produktene i det oppvarmede likevekts reaksjonstrinnet.



Foreliggende oppfinnelse vedrører en bråkjølingsreaktor og en fremgangsmåte ved bråkjøling, som respektivt angitt i ingressen til de selvstendige kravene 1 og 31.

Foreliggende reaktor og fremgangsmåte er ment for høytemperaturreaksjoner som krever rask avkjøling for å fryse reaksjonsproduktene for å forhindre tilbakereaksjoner eller dekomponering til uønskede produkter. De anvender adiabatisk og isentropisk ekspansjon av gasser i en konvergerende-divergerende dyse for rask bråkjøling. Denne ekspansjonen kan resultere i avkjølingshastigheter som overskrider 10^{10} K/s, og som derved bevarer reaksjonsproduktene som er i likevekt kun ved høy temperatur.

Konseptene ved denne reaktoren ble opprinnelig utviklet i en studie av hydrogenreduksjon av titantetraklorid. Når konseptet ble funnet å gi de høye bråkjølingshastighetene som er nødvendig for fremstilling av titan, ble konseptet overført til andre prosesser som krever rask bråkjøling, innbefattende omdannelse av metan til acetylen.

Titans egenskaper med høy korrosjonsbestandighet og styrke, kombinert med relativt lav tetthet, resulterer i titanlegeringer som er ideelt anpasset for mange høyteknologianvendelser, spesielt i romfartssystemer. Anvendelser av titan i kjemiske og kraftanlegg er også attraktivt.

Uheldigvis har den sterke utbredelsen av titan i stor grad blitt begrenset av høye kostnader. Størrelsesordenen til disse kostnadene er en direkte konsekvens av batchnaturen til de konvensjonelle Kroll og Hunter-prosessene for metallproduksjon, såvel som det høye energiforbruket som er nødvendig for anvendelse av disse prosessene.

Storskalaproduksjonsprosessene som anvendes i titanindustrien har i mange år vært relativt uforandret. De medfører de følgende nødvendige trinn: (1) Klorering av uren oksidmalm, (2) rensing av $TiCl_4$, (3) reduksjon av natrium eller magnesium for å danne titansvamp, (4) fjerning av svamp, og (5) utvasking, destillasjon og vakuumgjensmelting for å fjerne Cl, Na og Mg urenheter. De kombinerte virkningene av iboende kostnader til slike prosesser, vanskelighetene forbundet med støping og maskinering av titan og i de senere år en redusert tilgjengelighet av svamp har bidratt til en relativt lav anvendelse av titan.

En av de mest lovende teknikkene som for tiden utvikles for å omgås de høye kostnadene med titanlegeringsdeler er pulvermetallurgi for fremstilling av tilnærmet nettform. For eksempel har det blitt estimert at for hvert kilo titan som anvendes i et

luftfartøy; dannes 8 kg skrap. Pulvermetallurgi kan i vesentlig grad forbedre dette forholdet. Selv om denne teknikken i det vesentlige medfører enkle trinn ved pulverproduksjon etterfulgt av kompaktering til en fast partikkel, er det for tiden en sterk utvikling på gang for å optimalisere prosessen slik at det endelige produktet innehar minst tilsvarende egenskaper og lavere kostnader enn støpt eller dreid materiale.

En potensiell pulvermetallurgirute til titaniumlegeringsdeler innbefatter direkte blanding av elementære metallpulvere før kompaktering. Nå for tiden anvendes titansvampartikler fra Kroll-prosessen, men en stor ulempe med dette er det store restinnholdet av urenheter (hovedsaklig klorider), som resulterer i porøsitet i det endelige materiale. Det andre pulvermetallurgialternativet medfører direkte bruk av titanlegeringspulver som utsettes for varm isostatisk pressing.

Flere nåværende programmer er rettet mot optimalisering av slike titanlegeringspulvere. Resultatene er lovende, men alle innbefatter Kroll titan som utgangsmateriale. Anvendelse av slike eksisterende pulvere medfører en rekke kostbare rense-og legerings-trinn.

Foreliggende oppfinnelse er et resultat av forsøk på å utvikle en ny plasmaprosess for direkte og kontinuerlig produksjon av høyrent titanpulver og/eller barrer. De tidligere beskrevne trinnene (1) og (2) i Kroll og Hunter prosessene opprettholdes i denne prosessen, men trinnene 3, 4 og 5 er erstattet av en enkelt høytemperaturprosess. Denne nye prosessen kan direkte produsere høyrent titan fra $TiCl_4$ og eliminerer behoved for etterfølgende rensetrinn.

Avhengig av oppsamlingsbetingelsene som er til stede i foreliggende prosess, kan det resulterende titanproduktet enten være et pulver passende for den elementære blandings-tilnærmelsen til pulvermetallurgi eller en barre eller svamp-substitutt. Titanlegeringspulveret og andre materialer kan også fremstilles i en enkelttrinnsprosess ved direkte plasmaproduksjonssystemer.

Fremstillingen av titan under plasmabetingelser har hatt en fremtredende plass i litteraturen i løpet av de siste 30 år. Rapporter har generelt vedrørt hydrogenreduksjon av titantetraklorid eller dioksid med noen isolerte referanser til natrium eller magnesium-reduksjon.

Anvendelse av hydrogen for reduksjon av titantetraklorid har blitt studert i en bueovn. Ved 2100 K skjedde det kun en partiell reduksjon. Det samme reaksjonssystemet har blitt nøyere undersøkt i en plasmaflamme og patentert for produksjon av titansubklorid (tysk patent 1.142.159, 10. januar, 1963) og titanmetall (japansk patent 6854, 23. mai, 1963; 7408, 15. oktober, 1955; US-patent 3.123.464, 3. mars, 1964).

Selv om tidligere termodynamiske beregninger indikerte at reduksjonen av titantetraklorid til metallisk titan ved hydrogen kunne starte ved 2500 K, er dette systemet ikke enkelt. Beregninger viser at dannelse av titansubklorid vil være mer termodynamisk gunstig i dette temperaturområdet.

US-patent nr. 3.123.464, 3. mars, 1964, hevder at reduksjon av titantetraklorid til flytende titan hensiktsmessig kan utføres ved oppvarming av reaktantene ($TiCl_4$ og H_2) til minst og fortrinnsvis over kokepunktet til titan (3535 K). Ved en slik høy temperatur ble det hevdet av selv om titantetrakloriddamp effektivt reduseres av atomisk hydrogen, vil tendensen til H_2 til å oppløses i eller reagere med Ti være ubetydelig, og HCl som dannes er kun ca. 10% dissosiert, og dannelsen av titansubklorid kunne være mye mindre hensiktsmessig. Titandampproduktet blir deretter enten kondensert til væske i en vann-kjølt stålkondensator ved ca. 3000 K, hvorfra den strømmer over i en form, eller flash-avkjølt av hydrogen til pulver, som ble oppsamlet i en binge. Siden flytende titan ble kondensert fra gass med kun gassformige biprodukter eller urenheter, ble renheten, bortsett fra hydrogen, antatt å være høy.

Japansk patent 7408. 15. oktober, 1955 beskriver reaksjonsbetingelser som følger: en blanding av $TiCl_4$ og H_2 (50% i overskudd) ble ført gjennom en 5 mm indre diameter dyse av en volframelektrode i en mengde på 4×10^{-3} m^3/min. og en elektrisk utladning (3720 V og 533 mA) til en annen elektrode i en avstand på 15 mm. De resulterende pulverformede krystallene ble deretter oppvarmet i vakuum for å gi 99.4% ren titan.

Ikke i noen av de ovennevnte patentene er energiforbruket klart nevnt. Det har vært gjort forsøk på å utvikle hydrogenreduksjonsprosessen i en industriell skala ved å anvende en skallesmelteovn, men disse forsøkene ble avbrutt. I den senere tid har det vært hevdet at en liten mengde titan har blitt produsert i et hydrogenplasma, men dette ble senere trukket tilbake når produktet ble identifisert som titankarbid.

Oppsummert synes historien med forsøk på å behandle $TiCl_4$ i hydrogenplasmaer kun å indikere at en partiell reduksjon, d.v.s. til en blanding av titan og dets subklorider, har vært mulig dersom det ikke ble nådd meget høye temperaturer (>4000 K). Tidligere forskere har konkludert med at det ville være nødvendig med en rask, foretrukket kondensasjon av dampfasetitan for å unngå systemets uhensiktsmessige termodynamikk.

Et annet eksempel på anvendelse av foreliggende utstyr og fremgangsmåte vedrører fremstilling av acetylen fra metan.

Naturgass (hvor metan er hovedhydrokarbonet) har en lav verdi og har i liten grad vært brukt som energikilde i USA. Det er kjent store naturgassreserver i fjerntliggende områder av US-kontinentet, men denne energikilden kan ikke transporteres økonomisk og sikkert fra disse områdene. Det har derfor i flere årtier vært undersøkt omdannelse av naturgass til hydrokarboner med høyere verdi med begrenset suksess i dagens økonomi.

Det har i den senere tid vært gjort forsøk på å evaluere teknkologiene for omdanning av naturgass (som fakles) til acetylen som en føde for handelskjemikalier. Den lette tilgjengeligheten av store naturgassreserver forbundet med oljefelt og billig arbeidskraft, kan gjøre naturgass til acetylenruten spesielt attraktiv for fremstilling av handelskjemikalier i denne delen av verden.

Acetylen kan anvendes som en føde for plastfremstilling eller for omsetting ved beskrevne katalyserte reaksjoner til væskeformige hydrokarbonbrennstoffer. Anvendelsen av C_2H_2 som utgangsråmateriale er velkjent og anerkjent. Nåværende føder for plast stammer fra petrokjemisk baserte råmaterialer. Tilførslene fra utenlandske og innenlandske oljereserver for å fremstille disse petrokjemisk baserte råmaterialene er avtagende, noe som setter et visst trykk på undersøkelsen for å finne alternativer til petrokjemiskbaserte føder. Interessen for acetylenbasert føde har derfor i den senere tid vært økende.

Termisk omdannelse av metan til flytende hydrokarboner medfører indirekte eller direkte prosesser. De konvensjonelle metanol-til-gasoline (MTG) og Fisher-Tropsch (FT)-prosessene er to hovedeksempler på slike indirekte omdanningsprosesser som medfører reforming av metan til syntesegass før omforming til sluttproduktene. Disse kostbare enditermiske prosessene opereres ved høy temperatur og høyt trykk.

Letingen for direkte katalytisk omdannelse av metan til lette olefiner (f.eks. C_2H_4) og deretter til flytende hydrokarboner, har blitt et nåværende fokalpunkt for naturgass-omdanningsteknologi. Oksidativ kopling, oksyhydroklorering og partiell oksidasjon er eksempler på direkte omdannelsesmetoder. Disse teknikkene krever operasjon under høyt trykk, moderate temperaturer og anvendelse av katalysatorer. Utviklingen av spesielle katalysatorer for direkte naturgassomsetningsprosesser er den største utfordringen for utvikling av disse teknologier. Omsetningsutbyttet til slike prosesser er lav, noe som gjør dem kostbare, sammenlignet med indirekte prosesser og teknologien er ikke utprøvet.

Lette olefiner kan fremstilles ved meget høy temperatur (>1800°C) fjerning av hydrogen fra metan, etterfulgt av kopling av hydrokarbonradikaler. Høytemepraturomdannelse av metan til acetylen ved reaksjonen $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$ er et eksempel. Slike prosesser har eksistert i lang tid.

Metan til acetylenomvandlingsprosessene som nå brukes anvender hydrokarbonbråkjølingsmidler med kald væske for å forhindre tilbakereaksjoner. Den kanskje best kjente av disse prosessene er Huels-prosessen som har vært i kommersiell bruk i Tyskland i mange år. Den elektriske buereaktoren til Huels overfører elektrisk energi ved "direkte" kontakt mellom høytemperaturbuen (15000-20000 K) og metanføden. Produktgassen blir deretter bråkjølt med vann og flytende propan for å forhindre tilbakereaksjoner. Enkelt omløpsutbytter av acetylen er mindre enn 40% for Huelsprosessen. Det totale C_2H_2 utbyttet økte til 58% ved å resirkulere alle hydrokarbonene, bortsett fra acetylen og etylen.

Til tross for at den er i kommersiell bruk, er Huels-prosessen bare marginalt økonomisk på grunn av de relativt lave enkeltomløpseffektivitetene og nødvendigheten av å separere produktgasser fra bråkjølingsgasser. Subsidier fra den tyske regjering har hjulpet til med å holde denne prosessen i gang.

Westinghouse har anvendt en hydrogenplasmareaktor for cracking av naturgass for fremstilling av acetylen. I plasmareaktoren blir hydrogen matet inn i buesonen og oppvarmet til en plasmatilstand. Utløpsstrømmen av varmt H_2 plasma ved temperaturer over 5000 K blir raskt blandet med naturgass under buesonen og den elektriske energien blir indi-rekte overført til føden. Den varme produktgassen bråkjøles med flytende propan og vann, som ved Huel-prosessen, for å forhindre tilbakereaksjoner. På samme måte som med Huels-prosessen er det nødvendig med en separasjon av produktgassen

fra bråkjølingsgassen. Resirkulering av alle hydrokarbonene, bortsett fra acetylen og etylen, har vært rapportert å øke det totale utbyttet til 67%. H_2 plasmaprosessen for naturgass-omsetning har i stor utstrekning blitt undersøkt i laboratorieskala, men ytterligere utvikling og demonstrasjon på pilotskala er nødvendig.

Stiftelsen for industriell og teknisk forskning (SINTEF) i Norge har utviklet en reaktor bestående av konsentriske motstandsoppvarmede grafittrør. Reaksjonscracking av metan skjer i det smale ringformede rommet mellom rørene hvor temperaturen er 1900 til 2100 K. Under drift vil karbondannelse i ringrommet føre til betydelige driftsproblemer. Igjen anvendes et flytende kjølemiddel for å bråkjøle reaksjonsproduktene og forhindre tilbake-reaksjoner. På samme måte som ved de to tidligere acetylenproduksjonsprosessene beskrevet over, er det påkrevet med en separasjon av produktgassen fra bråkjølings-gassen. Det totale fleromløps-acetylenutbyttet fra den motstandsoppvarmede reaktoren er ca. 80% og prosessen har blitt undersøkt på pilotanleggnivå.

På samme måte som Huels-reaktoren, kan foreliggende raske bråkjølingsreaktor anvende en elektrisk bueplasmaprosess for å cracke metan, men dette krever ikke noe bråkjølingsmiddel for å forhindre tilbakereaksjoner. På denne måten utelates ethvert behov for utstrakt separasjon.

Anordningen og fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er respektivt angitt i karakteristikken til de selvstendige kravene 1 og 31. Fordelaktige utførelsesformer av oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige krav.

Det vil i det etterfølgende bli beskrevet foretrukne utførelsesformer med henvisning til de medfølgende tegninger.

Figur 1 viser et skjematisk tverrsnitt av et reaktorsystem.

Figur 2 viser et forstørret tverrsnitt av reaktorkammeret og den konvergerende-divergerende dysen.

Figur 3 er en kurve av temperaturer, trykk, spesifikke volumer og dysestrupeområder som en funksjon av gasshastigheten i reaktoranordningen.

Figur 4 er en kurve som viser likevektskonsentrasjonene i et titantetraklorid- og hydrogensystem som en funksjon av temperaturen.

Figur 5 er en kurve som viser likevektskonsentrasjonen i et titantetraklorid- og hydrogensystem med tilført argongass som en funksjon av temperaturen.

Figur 6 er en kurve som viser likevektskonsentrasjonene i et metandekomponeringssystem med fast karbonutfelling.

Figur 7 er en kurve som viser likevektskonsentrasjonene i et metandekomponeringssystem hvor utfelling av fast karbon er forhindret.

Den raske bråkjølingsreaktoren og fremgangsmåten som er beskrevet i denne beskrivelsen oppnår fordelen med høye temperaturer (5.000 til 20.000°C) som er tilgjengelig i et høytemperatur-oppvarmingsorgan, så som et termisk plasma, for å fremstille materialer som er termodynamisk stabile ved disse høye temperaturer. Disse materialene innbefatter metaller, legeringer, intermetaller, kompositter, gasser og keramer.

En konvergerende-divergerende (De Laval) dyse anbragt nedstrøms fra plasmaet og reaksjonstilføringsinnløpene gir et raskt fall i kinetisk temperatur i en strømmende gasstrøm. Dette vil effektivt "fryse" eller stoppe alle kjemiske reaksjoner. Den tillater effektiv oppsamling av ønskede sluttprodukter når gassene blir raskt avkjølt uten å oppnå en likevektstilstand. De resulterende endeproduktene som er dannet i plasmaet ved høy temperatur, men er termodynamisk ustabile eller utilgjengelige ved lavere temperaturer kan derved oppsamles på grunn av de resulterende fase-endringer (gass til faststoff) eller stabilisering ved avkjøling til en lavere likevektstilstand (gass til gass).

Den raske bråkjølingsreaktoren og fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse vil i det etterfølgende bli beskrevet og illustrert ved hjelp av et raskt oppvarmingsorgan innbefattende en plasmabrenner og en strøm av plasmabuegass. Det er imidlertid innsett at det raske oppvarmingsorganet også kan innbefatte andre raske oppvarmingsorgan så som lasere eller flammer dannet ved oksidasjon av passende brennstoff, for eksempel en oksygen/hydrogenflamme.

Et skjematisk diagram av et ultraraskt bråkjølingsapparat er vist i figur 1. Et innelukket aksialreaktorkammer 20 innbefatter et innløp ved en ende (vist til venstre) og et utløp ved den andre enden (vist til høyre).

En plasmabrenner 21 er anbragt nær reaktorkammeret. Brenneren 21 brukes for termisk å dekomponere den innkommende gasstrømmen i et resulterende plasma 29 når gasstrømmen tilføres gjennom innløpet til reaktorkammeret 20.

Et plasma er en høytemperatur lysende gass som i det minste delvis (1 til 100%) er ionisert. Et plasma utgjøres av gassatomer, gassioner og elektroner. I bulkfasen er et plasma elektrisk nøytralt. Et termisk plasma kan dannes ved å føre en gass gjennom en elektrisk bue. Den elektriske buen vil raskt oppvarme gassen ved resistiv og bestrålings-oppvarming til meget høye temperaturer i løpet av mikrosekunder når den passerer gjennom buen. Plasma blir typisk lysende ved temperaturer over 9000 K.

På denne måten kan det fremstilles et plasma av enhver gass. Dette gir utmerket kontroll over de kjemiske reaksjonene i plasmaet, siden gassen kan være nøytral (argon, helium, neon), reduktiv (hydrogen, metan, ammoniakk, karbonmonoksid) eller oksidativ (oksygen, nitrogen, karbondioksid). Oksygen eller oksygen/argongassblandinger brukes til å fremstille metaloksidkeramer og kompositter. Andre nitrid, borid og karbid keramiske materialer krever gasser så som nitrogen, ammoniakk, hydrogen, metan eller karbonmonoksid for å oppnå det korrekte kjemiske miljøet for syntese av disse materialene.

Detaljene ved plasmadannende brennere er vel kjent og behøver ikke å beskrives mer detaljert for å gjøre foreliggende oppfinnelse forståelsen for en fagmann innen området.

En innkommende strøm av plasmagass er antydet ved pilen 31. En gassformig strøm av en eller flere reaktanter (pilen 30) blir normalt injisert separat i plasmaet 29, som er rettet mot nedstrømsutløpet av reaktorkammeret 20. Gasstrømmen beveges aksielt gjennom reaktorkammeret 20 og innbefatter reaktantene som er injisert i plasmabuen eller i en bærergass.

Reaktantmateriale blir vanligvis injisert nedstrøms av posisjonen hvor buen treffer den ringformede anoden til plasmageneratoren eller brenneren. Materialer som kan injiseres i buområdet innbefatter naturgass, så som brukes i Huels-prosessen for fremstilling av etylen og acetylen fra naturgass.

Gasser og væsker er de foretrukne formene for injiserte reaktanter. Faste stoffer kan også injiseres, men vil vanligvis fordampe for langsomt til at det skal kunne skje kjemiske reaksjoner i den rasktstrømmende plasmagassen før gassen avkjøles. Dersom faste stoffer anvendes som reaktanter, vil de vanligvis være oppvarmet til en gassformig eller flytende tilstand før injeksjon i plasmaet.

En konvergerende-divergerende dyse 22 er koaksialt anbragt i utløpet av reaktor-kammeret 20. Den konvergerende eller oppstrømsdelen av dysen begrenser gasskanalen og kontrollerer oppholdstiden til den varme gasstrømmen i reaktorkammeret 20 og lar innholdet nå termodynamisk likevekt. Kontraksjonen som skjer i tverrsnittsdimensjonen til gasstrømmen når den passerer gjennom den konvergerende delen av dysen 22, endrer bevegelsen til gassmolekylene fra tilfeldige retninger, innbefattende rotasjons- og vibrasjonsbevegelser, til en rettlinjet bevegelse parallell med reaktorkammeraksen. Dimensjonene til rekatorkammeret 20 og de innkommende gasstrømsmengdene blir valgt for å oppnå overlydshastighet i den innsnevrede dysestrupen.

Når den begrensede gasstrømmen kommer inn i den divergerende eller nedstrømsdelen av dysen 22, utsettes den for ultrarask reduksjon som et resultat av en gradvis økning av volumet langs de koniske veggene til dyseutløpet. Den resulterende trykkendringen vil umiddelbart senke temperaturen til gasstrømmen til en ny likevektstilstand.

En ytterligere reaktant, så som hydrogen med omgivende temperaturer, kan injiseres tangensielt i den divergerende seksjonen av dysen 22 (pilen 32) for å fullstendiggjøre reaksjonene eller forhindre tilbakereaksjoner når gassen avkjøles. Tilførselsinnløpene for ytterligere reaktantgass er vist i figur 1 ved 23.

Henvisningstallene 24 og 25 angir et kjølemiddelinnløp og utløp for dobbeltvegg-konstruksjonen av reaktorkammeret 20. Kjølemiddelstrømmen er indikert med pilene 33 og 34. Veggene til dysen 22 og et koaksialt nedkjølingskammer 26 nedstrøms fra denne, bør også være fysisk avkjølt for å minimalisere reaksjoner langs deres indre veggflater.

Reaksjonspartikler kan oppsamles i en syklonseparator, vist generelt ved 27. En nedstrøms væskefelle 28, så som en flytende nitrogenfelle, kan anvendes for å

kondensere og oppsamle reaktorprodukter så som hydrogenklorid og ultrafine pulvere i gasstrømmen før gasstrømmen kommer inn i en vakuumpumpe 29.

Figur 2 viser ytterligere detaljer ved den konvergerende-divergerende dysekonstruksjonen. Det anvendes samme tall i figur 2 som i figur 1. Ved passende valg av dysedimensjoner kan reaktorkammeret 20 opereres med atmosfærisk trykk eller under trykksatte betingelser, mens kammeret 26 nedstrøms av dysen 22 holdes ved vakuumtrykk ved hjelp av pumpen 29. Den plutselige trykkendringen som skjer når gasstrømmen går gjennom dysen 22, bringer gasstrømmen til en lavere likevektstilstand umiddelbart og forhindrer uønskede tilbakereaksjoner som ellers ville skje under mer langtrukne avkjølingsbetingelser.

Typiske oppholdstider for materialene i det frittstrømmende plasmaet er i størrelsesorden millisekunder. For å maksimalisere blandingen med plasmagassen, blir reaktantene (væske eller gass) injisert under trykk (10 til 100 atmosfærer) gjennom en liten åpning for å oppnå tilstrekkelig hastighet til å penetrere og blandes med plasmaet. Det er foretrukket å anvende gassformige eller fordampede reaktanter når dette er praktisk, siden dette eliminerer behovet for en fase-endring i plasmaet og forbedrer reaktorens kinetikk. I tillegg blir den injiserte strømmen av reaktanter injisert normalt (90° vinkel) til strømmen av plasmagasser. I enkelte tilfeller kan positive eller negative avvik fra denne 90° vinkelen med så mye som 30° være optimalt.

Den høye temperaturen til plasmaet vil raskt fordampe de injiserte flytende materialene og bryte i stykker gassformige molekylære forbindelser til deres atomiske bestanddeler. en rekke metaller (titan, vanadium, antimon, silisium, aluminium, uran, wolfram), metallegeringer (titan/vanadium, titan/aluminium, titan/aluminium/vanadium), intermetaller (nikkelaluminid, titanaluminid), og keramer (metalloksider, nitrider, borider og karbider) kan syntetiseres ved injeksjon av metallhalogenider (klorider, bromider, iodider og fluorider) i væske- eller gassform i et plasma av den passende gassen nedstrøms fra anodebuens festepunkt og innen brennerutløpet eller langs lengden av reaktorkammeret. Titandioksid og antimonoksid er spesielt foretrukne ultrafine pulvere fremstilt i henhold til foreliggende oppfinnelse. Faste metallhalogenidmaterialer blir fortrinnsvis fordampet og injisert i plasmaet som en væske eller gass for å forbedre reaksjonskinetikken.

Reaksjonskammeret 20 er den posisjonen hvor de foretrukne kjemiske reaksjoner skjer. Den begynner nedstrøms fra plasmabueinnløpet og ender ved dysestrupen. Den

innbefatter reaktorområdene hvori reaktantinjeksjon/blanding og produktdannelse skjer, såvel som den konvergerende seksjonen av bråkjølingsdysen.

Temperaturkravene i reaktorkammeret og dets dimensjonsmessige geometri er spesifikk for den temperaturen som er nødvendig for å oppnå en likevektstilstand med en anriket mengde av hvert ønsket sluttprodukt.

Det er en betydelig forskjell i temperaturgradienter og gasstrømsmønster langs lengden av reaksjonskammeret 20. Ved plasmabueinnløpet er strømningen turbulent og det er en høy temperaturgradient fra temperaturer på ca. 20.000 K ved aksen til kammeret til ca. 375 K ved kammerveggene. Ved dysestrupen er gasstrømmen laminær og det er en meget lav temperaturgradient over det begrensede åpne området.

Siden reaksjonskammeret er et område med intens varme og kjemisk aktivitet, er det nødvendig å konstruere reaktorkammeret av materialer som er kompatible med temperaturen og den kjemiske aktiviteten for å minimalisere kjemisk korrosjon fra reaktantene og minimalisere nedsmelting og bortsmelting fra den resulterende intense plasmabestrålingen. Reaktorkammeret er vanligvis konstruert av vannkjølt rustfritt stål, nikkel, titan eller andre passende materialer. Reaktormaterialet kan også være fremstilt av keramiske materialer for å motstå det kraftige kjemiske og termiske miljøet.

Reaksjonskammerveggene blir internt oppvarmet av en kombinasjon av bestråling, konveksjon og konduksjon. Kjøling av reaktorkammerveggene forhindrer uønsket smelting og/eller korrosjon på overflatene. Systemet som anvendes for å kontrollere denne kjølingen bør holde veggene ved en temperatur som kan tillates for et valgt veggmateriale som må være inert overfor reaktantene i reaktorkammeret ved de forventede veggtemperaturer. Dette gjelder også med hensyn til dyseveggene som kun utsettes for varme ved konveksjon og konduksjon.

Dimensjonene til reaktorkammeret er valgt for å minimalisere resirkulasjon av plasma og reaktantgasser og opprettholde tilstrekkelig varme (entalpi) som går inn i dysestrupen for å forhindre nedbrytning (uønskede tilbake- eller sidereaksjoner).

Lengden av reaktorkammeret må bestemmes eksperimentelt ved først å anvende et langstrakt rør med hvilket brukeren kan finne reaksjonens grensetemperatur. Reaksjonskammeret kan deretter utformes langt nok slik at reaktanene har en tilstrekkelig oppholdstid i høyreaksjonskammeret til å nå en likevektstilstand og fullstendiggjøre

dannelsen av de ønskede endeprodukter. Slike reaksjonstemperaturer kan variere fra et minimum på 1700°C til ca. 4000°C.

Den indre diameteren til reaktorkammeret 20 er bestemt av fluidegenskapene til plasmaet og den bevegelige gasstrømmen. Den må være tilstrekkelig stor til å tillate nødvendig gasstrøm, men ikke så stor at det dannes uønskede bakevjer eller stillestående soner langs kammerveggen. Slike ødeleggende strømningsmønstere vil avkjøle gassene for tidlig og utfelle uønskede produkter så som subklorider eller karbon. Som en generell regel, bør den indre diameteren til reaktorkammeret 20 være i området fra ca. 100 til 150 % av plasmadiameteren ved innløpsenden av reaktorkammeret.

Hensikten med den konvergerende delen av dysen er å komprimere de varme gassene raskt i en begrensende dysestrupe med et minimum av varmetap til veggene, samtidig som det opprettholdes en laminær strømning og en minimal turbulens. Dette krever en høy sideforholdsendring i diameteren som opprettholder en glatt overgang til en første spiss vinkel (>45°) og deretter til mindre vinkler (<45°) som fører inn i dysestrupen.

Hensikten med dysestrupen er å komprimere gassene og oppnå overlydshastigheter i den strømmende varme gasstrømmen. Dette omdanner det tilfeldige energi-innholdet i de varme gassene til translasjonsenergi (hastighet) i gasstrømmens aksialretning. Dette vil effektivt senke den kinetiske temperaturen til gassene og vil nesten umiddelbart begrense ytterligere kjemiske reaksjoner. Hastighetene som oppnås i dysestrupen og i den nedstrømsdivergerende delen av dysen er kontrollert av trykkdifferensialet mellom reaktorkammeret og friksjonen nedstrøms av den divergerende delen til dysen. Negativt trykk kan påføres nedstrøms eller positivt trykk kan påføres oppstrøms av denne hensikten.

Hensikten med den divergerende seksjonen til dysen er å aksellerere og ekspandere gassene som kommer ut av dysen jevnt fra lydhastighet til overlydshastigheter, noe som ytterligere senker den kinetiske temperaturen til gassene.

Begrepet "jevn akselerasjon" krever i praksis bruk av en liten divergeringsvinkel på mindre enn 35° for å ekspandere gassene uten å være beheftet med de ødeleggende virkningene av adskillelse fra den konvergerende veggen og dannelse av turbulens. Separasjon av de ekspanderende gassene fra den divergerende veggen medfører resirkulasjon av en viss del av gassene mellom veggen og gasstrålen som kommer ut av dysestrupen. Denne resirkulasjonen vil også resultere i en lokal gjenoppvarming av de

ekspanderende gassene og uønskede nedbrytningsreaksjoner, som gir lavere utbytte av de ønskede sluttproduktene.

Det superraske bråkjølingsfenomenet som observeres i denne reaktoren oppnås ved rask omdannelse av termisk energi i gassene til kinetisk energi via modifisert adiabatisk og isentroposi ekspansjon gjennom en konvergerende-divergerende dyse. I denne prosessen vil gasstemperaturen og trykket falle meget raskt og gassen når overlydshastighet. Det er viktig først å heve temperaturen til reaktantene i reaktorkammeret til et nivå, hvor de ønskede sluttproduktene er mer stabile enn andre reaksjonsprodukter i likevekt med disse. Dette er normalt en konsekvens av det faktum at den frie energien til de ønskede endeproduktene vil avta ved de valgte høye temperaturene sammenlignet med de gjenværende reaksjonsproduktene. Dette mulige vinduet er imidlertid meget kortlivet ($< 10^{-3}$ sekunder) i en høytemperaturreaktor. For å stabilisere maksimal omsetning av reaksjonsproduktet er det nødvendig å raskt avkjøle den utgående gassen under en valgt kjøletemperatur for å presse den til en lavere likevektstilstand og derved forhindre dekomponering av sluttproduktet.

For å forstå bråkjølingsfenomenet ved denne reaktoren, er det nødvendig å undersøke endringen av temperaturen, trykket og hastigheten til gassene som en funksjon av endringer av reaktorgeometrien.

Reaktordysen 22 (figur 2) kan oppdeles i tre seksjoner; det konvergerende reaksjonskammeret 10, dysestrupen 11 og det divergerende bråkjølingskammeret 12. Inngangsvinkelen til strupeområdet, tverrsnittsarealet til strupen og divergeringsvinkelen etter strupen vil alle påvirke temperatur, trykk og hastighetsprofiler til plasmagassen.

I den konvergerende-divergerende dysen strømmer gassen fra et høyere trykk P_0 til et lavere trykk P_1. Under gassens passering gjennom dysen, vil det være en rask omdanning av termisk energi til kinetisk energi. Denne kinetiske energien vil gi opphav til en høy gasshastighet etter utløp fra dysen. Gassen kommer inn i den konvergerende seksjonen ved en lav hastighet og vil strømme ut av den divergerende seksjonen med en høyere hastighet.

Hastigheten til gassen i dysestrupen, ved å anta en adiabatisk ekspansjon, vil oppnå lydhastighetsverdier. Når gassen akselererer gjennom dysestrupen, vil temperaturen til gassen samtidig falle raskt. Som et resultat av høyhastighetsavkjølingen, vil den initielle gasstemperaturen T_0 falle til en lavere temperatur T_1 ved utløpet fra dysen.

Denne raske temperaturreduksjonen gjennom en dyse fryser høytemepraturlikevektsproduktene til en høytemepratur gassfasereaksjon. Temperaturen og trykkfallet som er resultatet av den adiabatiske ekspansjonen i en konvergerende-divergerende dyse, er beskrevet med følgende ligning:

$$\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_0}{T_1}$$

P_0, P_1, T_0 er henholdsvis initielle og endelige trykk og temperaturer til gassen. γ er forholdet C_p/C_V, hvor C_p og C_V er varmekapasitetene ved henholdsvis konstant trykk og volum. Ved 1371°C (2500 K) er γ 1.66 for Ar, 1.30 for H_2 og 1.11 for C_2H_2. Denne ligningen kan brukes for å estimere temperaturfallet over dysestrupen dersom de initielle og endelige trykkene til gassene er kjent eller omvendt. Massestrømsmengden, $\dot{m}$, er relatert til et tverrsnittsareale A' til dysestrupen, hastigheten V og det spesifikke volumet Ω til gassen ved strupen. Det spesifikke volumet Ω er det inverse av gasstettheten ved tverrsnittet.

$$\dot{m} = \left(\frac{V}{\Omega}\right) x A'$$

Etter substitusjon av T_0, P_0, γ, M (molekylmasse) og R (gasskonstanten) for V/Ω, får ligningen følgende form:

$$\dot{m} = \left(\frac{P_0 M}{RT_0}\right)\left(\frac{\gamma RT_0}{M}\right)^{1/2} x \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{(\gamma+1)}{2(\gamma-1)}} x A'$$

Denne ligningen er blitt brukt som en rettesnor for utforming av dysediameterne som anvendes i reaktorer som hittil har vært bygd. På tross av antagelsen av konstanten γ (som er gyldig for et argonplasma) har ligningen vært forholdsvis nøyaktig ved beregning av massestrøm som en funksjon av temperatur, trykk, molekylmasse og dysediameter sammenlignet med eksperimentelle resultater.

Hastigheten til den ekspanderende gassen i machtall (Ma) er relatert til temperatur (T), trykk (P), tetthet ($\gamma=\Omega^{-1}$) og dysearealet (A) etter følgende ligning:

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma-1}{2}(Ma)^2$$

$$\frac{P_0}{P} = \left[1 + \frac{\gamma-1}{2}(Ma)^2\right]^{\gamma/(\gamma-1)}$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \left[1 + \frac{\gamma-1}{2}(Ma)^2\right]^{\gamma/(\gamma-1)}$$

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{Ma}\left\{\frac{2}{\gamma+1}\left[1 + \frac{\gamma-1}{2}(Ma)^2\right]\right\}^{(\gamma+1)/[2(\gamma-1)]}$$

I den siste ligningen er A' tverrsnittsarealet ved strupen til dysen, og A er tverrsnittsarealet til den konvergerende-divergerende seksjonen. Ved å sette T_0/T inn i ligningen, blir den

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{Ma}\left\{\frac{2}{\gamma+1} \times \frac{T_0}{T}\right\}^{(\gamma+1)/[2(\gamma-1)]}$$

Figur 3 er en kurve av T/T_0, P/P_0, Ω_0/Ω og A/A' gjennom en dysestrupe som en funksjon av gasshastigheten (i Ma) for $\gamma = 1.3$ (H_2). Den viser klart at både gasstemperaturen og trykket avtar raskt ved utløp fra dysen. Den resulterende høye

gasshastigheten gjør det mulig å anvende en gassturbin for å gjenvinne energien som elektrisitet som et supplement til prosessen.

I et undersøkt tilfelle (ved å bruke 95% Ar og 5% H_2 plasma) dersom A/A'=4, Ma=2, og γ=1.66, vil sluttemperaturen falle nesten med en faktor på 4. Denne typen temperaturfall er lett å oppnå gjennom bråkjølingsdysen. Dersom den endelige temperaturen i bråkjølingskammeret for en reaksjon er 260°C (500 K) vil den initielle temperaturen før bråkjølingsdysen være rundt 1100°C (2000 K).

EKSEMPEL 1 - TITAN

Den foretrukne fremgangsmåten for fremstilling av titan fra titantetraklorid ($TiCl_4$) medfører å føre titantetrakloriddamp og hydrogen inn i en varm plasmabrenner operert ved 12 kW med en blanding av argon og hydrogen som plasmagass (95 volum-% argon og 5 volum-% hydrogen) for å dekomponere dette til titan og klor, etterfulgt av rask ekspansjon av de resulterende varme gassene og avkjøling med ytterligere hydrogen for å holde titanet i en elementær fast metalltilstand.

Diameteren og lengden (6.0 mm x 700,0 mm) til reaksjonskammeret ble valgt for å oppnå maksimal blanding, samtidig som det ble opprettholdt et minimum på 2204°C (4000 K) temperatur ved innløpet til dysestrupen. Reaksjonskammeret, den konvergerende/divergerende dysen ble fremstilt av nikkel 200 legering for å redusere korrosjon. Standardligninger ble brukt for å beregne dimensjonene til den klokkeformede konvergerende dysen, dysestrupediameterens divergeringsvinkel og den divergerende dysens utløpsdiameter.

Reaktanter:	Titantetrakloridvæske og hydrogengass.
Plasmabue:	-10 kW laboratorieplasmabrenner
	-30 volt, 400 Ampere
	-Katode: th wolfram i vannkjølt kopper:
	-Anode: Vannkjølt koppersylinder
	diameter 6,0 mm x lengde 20,0 mm.
Plasmagass:	95% argon, 5% hydrogen, midlere totalgasstrøm ble holdt
	ved 23,6 liter/min.
Reaktantinjeksjon:	Gassformig (200°C) titantetraklorid ved det punktet hvor plasma-buen kommer ut av plasmabrenneren. De varme titantetraklorid-

injeksjonsrørene, reaksjonskammeret og den konvergerende/ divergerende dyseseksjonen er fremstilt av nikkel 200 legering for å
minimalisere korrosjon.

Injeksjonsmengde: Fordampet titantetraklorid ble injisert ved en mengde på 10,0 til 15,0 ml/time. Dette resulterte i en produksjonshastighet for titan-metanpulver på 5 gram pr. time.

Reaksjonskammer: Vannkjølt nikkel 200 sylinder 6,0 mm x 20,0 mm.

Konvergerende dyse: Klokkeformet med 2,0 mm radius.

Dysestrupe: 2,0 mm x 1,0 mm lengde, bestemt fra standardligninger.

Divergerende dyse: Konisk formet med 14° indre vinkel utviklet til 12,0 mm diameter.

Avkjølingsseksjon: Vannkjølt, rustfritt stål, 12,0 mm diameter x 600,0 mm.

Syklonoppsamler: Vannkjølt rustfritt stål, 12,0 mm innløps- og utløpsdiameter, 50,0 mm indre diameter legeme, utformet for å opprettholde høy innløps-og utløpshastighet.

Avgassrensing: Etter bruktoppsamling ble prosessgassen ført gjennom en flytende nitrogen kullfelle og HEPA-filter for å fjerne Hcl gass og rester av titanpartikler før gassen ble ført inn i den mekaniske vakuum-pumpen.

Vakuumsystem: En mekanisk vakuumpumpe ble brukt for å opprettholde trykket nedstrøms av dysestrupen ved 5,0 til 10,0 Torr (mm Hg).

Figurene 1 og 2 i tegningene viser et apparat som ble undersøkt for gjenvinning av elementære metaller fra metallholdige forbindelser. I den beskrevne foretrukne utførelsesformen er det elementære metallet titan og den metallholdige forbindelsen er titantetraklorid ($TiCl_4$). Imidlertid er det viste apparatet anvendelig for bruk med andre metaller og forbindelser hvor plasmabehandling av forbindelsen krever ultrarask brå-kjøling for å forhindre tilbakereaksjoner.

Plasmabrenneren 21 anbragt i reaktorkammerinnløpet vil termisk dekomponere en innkommende gasstrøm bestående av en metallholdig forbindelse, samt en eller flere reaktanter når den resulterende gasstrømmen strømmer aksielt gjennom reaktorkammeret 20 i forbindelse med en bæregass. Den resulterende varme gasstrømmen blir deretter ført gjennom den koaksiale konvergerende-divergerende dysen 22. Den konvergerende delen 10 av dysen 22 kontrollerer oppholdstiden til den varme gasstrømmen i reaktor-kammeret 20 og tillater derved at innholdet i kammeret kan nå termodynamisk likevekt. Den strømlinjeformer også strømmen av varme gasser,

omdanner deres bevegelser fra tilfeldige bevegelser til rettlinjet bevegelse langs den midtre dyseaksen. Den divergerende delen 12 til dysen 22 utsetter strømmen for en ultrarask trykkavlastning. Bråkjølingsstrømmer av gass, vanligvis ved omgivelsestemperatur, føres inn i den varme gasstrømmen gjennom innløpene 23 når den passerer gjennom dysen. Dette vil raskt avkjøle innholdet i den varme gasstrømmen i en hastighet som kondenserer det elementære metallet og forhindrer dannelse av likevektsprodukter.

Plasmareduksjonen er basert på en kvasilikevektstemperatur-bråkjølingssekvens hvor initieringen av nukleering kontrolleres av passeringen av en oppvarmet gasstrøm gjennom en konvergerende-divergerende dysegeometri. Resultatene fra foreliggende systemundersøkelser har vist prosessens hensiktsmessighet. Pulverproduktet er ekstremt fint (- 20 nm).

De nødvendige betingelser for fullstendig dissosiering av $TiCl_4$ kan predikeres ved å anvende frie energiminimaliseringsteknikker som antar termodynamisk likevekt. Figur 4 viser forbindelsene som en funksjon av temperatur for et $TiCl_4 + 2H_2$ system ved 1 atmosfære. Når argon tas i betraktning (til 96%) er det i det vesentlige ingen endringer i den relative fordelingen av forbindelser. Som vist i figur 4, når $TiCl_4$ oppvarmes, vil kloridene strippes av, inntil temperaturer over 2760°C (5000 K) er det betydelig mengde av kun Ti, Ti^-, Cl, Cl^-, TiCl, HCl og H_2. Når imidlertid mengden av hydrogen, i forhold til det som er nødvendig for et støkiometrisk HCl-produkt, økes til 32:1, skifter dette diagrammet til lavere temperaturer (Fig. 5). I alle tilfeller er det krav om god blanding og en tilstrekkelig oppholdstid for reaktantene i plasmaet.

Homogen- (gassfase) nukleering av partikler fra dampen i et plasmasystem har blitt undersøkt teoretisk og publiserte artikler om disse emnene er lett tilgjengelige. Initieringen av homogen nukleering avhenger av dannelsen av små atomclusters som oppstår på grunn av kollisjoner. Vanligvis er clusterfordampingshastigheten mye større enn kondensasjonshastigheten og partikkelclusterne vil ikke gro. Med tilstrekkelig lave temperaturer vil imidlertid dampen bli overmettet og kondensasjonshastigheten vil øke drastisk. Dette resulterer i et nukleeringsutbrudd, hvoretter partiklenes størrelse øker langsomt.

I et raskt avkjølende plasmasystem kan man tenke seg gassen i likevekt ved temperatur T_0 og Trykk P_0 som plutselig bråkjøles i temperatur og trykk. For Ti-Cl-H ved 3315°C (6000 K), angir publiserte resultater en kjemisk likevektstid på mindre enn 10 nsek.

Ved denne temperaturen vil reaktantene være godt i likevekt. Når plasmaet avkjøles, vil denne karakteristiske tiden øke inntil ved en spesiell T og P, hvor avkjølingshastigheten blir raskere enn likevektshastigheten og blandingen i plasmaet "fryses". Ved ytterligere temperaturreduksjon vil damptrykket til et komponentsubsystem bli større enn metnings-damptrykket, og det opptrer nukleering. Når dette subsystemet blir ladet, fremmes kondensasjon av denne forbindelsen.

Tatt i betraktning den frie energilikevektsbetingelsen vist i figur 4, for å unngå stabil $TiCl_X$, X = 2, 3, 4 forbindelser, må gassen først fryses ved temperaturer over 2600°C (5000 K). Med et overskudd av hydrogen, kan denne temperaturen reduseres til ca. 1650°C (3000 K) (figur 5). Frysing av blandingen ved lavere temperaturer vil resultere i en betydelig mengde $TiCl_X$ damp. Imidlertid, dersom damptrykket til disse subkloridene aldri kommer over metning, vil de ikke kondenseres. Det er derved mulig å forlenge likevektsreaktorkammertemperaturen ned til lavere temperaturer. Dette vil resultere i et visst tap av Ti i form av gassubklorider. Det er klart fra dette at en høyere temperatur-bråkjøling vil resultere i et bedre utbytte av det ønskede sluttproduktet.

Metningsdamptrykkene til Ti-Cl forbindelsene ved alle temperaturer er større enn tilsvarende for Ti, og det er mulig å selektivt kondensere Ti-metall. Nærværet av hydrogen virker til å isolere titan fra kloratomene ved å danne både HCl og TiH i gassfasen.

Eksperimentelle forbindelser for selektiv kondensasjon av Ti fra et Ti-Cl-H-Ar plasma avhenger av de spesifikke verdiene til hastihgetskoeffisientene og av de initielle tempera-turer og trykk T_o of P_o hvorved plasmaet er frosset. Produktet avhenger også av avkjølingshastigheten til plasmaet og reaktorens geometri. Selvfølgelig vil ikke alle reaksjonsforløpe "fryses" ved samme temperatur under bråkjølingen.

Den konvergerende-divergerende dyseutformingen som brukes i anvendelser med overlydstrømning gir muligheter til å kontrollere både temperaturbråkjølingshastigheten og konsentrasjonen hvorved plasmaet blir "frosset" under ekspansjonen. Den konvergerende-divergerende DeLaval-dysen og den tilhørende Prandtl-Meyer ekspansjonsprosessen er diskutert i standardverker om kompressibel fluidstrøm. I slike ekspansjons-dyser gjennomgår den varme plasmagassen en passende isentropisk ekspansjon og energien i gassen (dens entalpi) omdannes itl unidireksjonell hastighet i den divergerende dysen. Når utløpstrykket er tilstrekkelig lavt, er det mulig å nå overlydshastigheter. Ikke-adiabatiske ekspansjonsprosesser som oppnås i praksis hjelper til med det resul-terende temperatursøket.

Det har vært utført en rekke innledende eksperimenter med $TiCl_4$ gass injisert i et argon eller argon-hydrogenplasma. Dimensjonene og geometrien til reaktorene har variert. Det har vært tilveiebragt muligheter for gassbråkjøling ved strupeutløpet. Det har blitt oppnådd en tilfredsstillende produksjon av betydelige mengder fine (<100 nm) metallpulvere over et bredt område av parametere.

Nitrogengassurenheter i slike systemer resulterer i dannelsen av fast NH_4Cl pulver som kan adskilles fra det (svarte) pulveret dannet ved varmbehandling ved ca. 400°C i strømmende hydrogen. Oksygenurenheter resulterer imidlertid i TiO_2 dannelse. I nesten alle forsøkene som hittil har vært utført, har det eneste kloret i sluttproduktet vært bundet opp som ammoniumklorid og produktet kan oppgraderes til klorfritt. Hittil har HCl vært kondensert i en kuldefelle anbragt rett før det nedstrøms pumpesystemet.

Det fremstilte pulveret er sort. Det fremstilte produktet har blitt analysert med SEM og karakterisert ved Energy Dispersion Spectra (EDS). Et SEM scan av pulveret viste finere struktur. En typisk En typisk røntgendiffraksjonsundersøkelse (XRD) er uten trekk (flatt). Det viser ingen krystallstruktur og heller ingen ordning i det korte området. Et elektrondiffraksjonsmønster bekrefter dette resultatet. Det maksimale utbyttet av titanmetall hittil ved foreliggende system er 5 g/time. Produktet er 100% fritt for klor.

Tilførselen av hydrogen til plasmasystemet binder opp kloratomene og produserer TiH-pulver. Nærværet av hydrogen gjør at pulveret relativt lett kan håndteres og kan være avgjørende for oppskallering av metallproduksjonen. Når pulveret ligger i luft i noen få uker, blir det hvitt, noe som indikerer oksidasjon av metallet. In-situ laserindusert fluoresens av TiO har blitt observert i ekspansjonskammeret med en liten mengde (~ 100 ppm) oksygen i Ar-bærergassen. Denne fluoresensen kan virke som et diagnostika for å undersøke temperaturen i ekspansjonssonen.

Den beskrevne anordningen og fremgangsmåten har hensiktsmessig blitt undersøkt med hensyn til produksjon av pulverformet titanmetall. Produktutbyttene har overskredet 80% av teoretiske utbytter. Analyser har bekreftet at det fremstilte pulveret er titanmetall og har bestått av delvis agglomererte submikronpartikler. Produksjonen av submikronpulver har vært reproduserbar fra et forsøk til det neste. Laboratorieforsøk har med suksess produsert opptil 5 gram titan pr. time, noe som kan sammenlignet med CVD-deponeringshastigheter i størrelsesorden tiendedeler av et gram titan pr. time.

EKSEMPEL 2 - TITANDIOKSID

TiO_2 produksjon i 50 nm området kan også utføres i eksisterede anlegg. Av denne hensikt blir $TiCl_4$ injisert i et argonplasma og blandet med O_2 rett før bråkjølingssonen. Mesteparten av TiO_2 som produseres idag brukes innen malingsindustrien og en 50 nm størrelse (i steden for foreliggende 200 nm) er fordelaktig. Det er også en viss interesse for fint TiO_2 som et keram. Innledende resultater viser at lav $TiCl_4$ (~1 gram/time) strøm er fordelaktig.

Det resulterende titanoksidet har en rutilstruktur, som har overlegne egenskaper ved blokkering av ultraviolett lys. Titandioksidpartikler kan produseres med midlere diametere på 10 nanometere eller mindre i et lite størrelsesområde som definert, som kan finne bruk som solblokkeringsmidler for beskyttelse av menneskelig hud mot sollysets skadelige effekter.

Prosessen oppfyller alle krav for titanproduksjon, ved at den tilveiebringer nedstrøms-reduksjon i en kinetisk kontrollert reaktor for å fjerne halogenid fra tilbakereaksjoner, og etterlate seg fritt metall i den utstrømmende gasstrømmen. Uønskede atomiske reaksjoner kan ikke skje i reaktoren på grunn av gasstrømmens korte oppholdstid.

EKSEMPEL 3 - ACETYLEN

Metanomsetning til acetylen i en høytemperaturreaktor følger denne teoretiske kjemiske teaksjonen $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$. I prinsipp, under nøyaktige kinetiske studier av pyrolyse av metan, er det blitt vist at det er mulig å oppnå høye utbytter av acetylen, hvor hovedbiproduktet er hydrogen, i stedet for tjærer og acetylenblack. Slike studier har også vist at pyrolyse i nærvær av hydrogen undertrykket karbondannelse.

I praksis vil et område av andre hydrokarboner, spesielt lette olefiner og fast karbon, alltid dannes som biprodukter med acetylen dersom reaksjonsbetingelsene ikke er godt nok kontrollert. Likevektstermodynamiske beregninger forutsier et utbytte på acetylen på 38%, men plasmakonversjonseksperimenter indikerer acetylenutbytter som er så høye som 70-85%. Dannelsen av fast karbon kan være så lav som 10 %.

Forsøk som anvender bråkjølingssystemet i henhold til foreliggende beskrivelse, har avdekket at metandekomponering til acetylen er kinetisk kontrollert i stedet for likevektskontrollert. Disse resultatene peker mot en fordel av høye bråkjølings-hastigheter som gir mulighet til å bevare høytemperaturlikevektsprodukter.

Figurene 6 og 7 viser henholdsvis likevektssammensetningene ved metanomsetning til acetylen med (figur 6) og uten (figur 7) fast karbonnuklering i reaksjonen. Det fremgår klart av disse resultatene at dersom C_2H_2 "sakte" når likevekt ved lave temperaturer, vil den dekomponere til acetylenblack. Derfor, for å maksimalisere acetylendannelsen, må nukleeringen av fast karbon fra acetylen undertrykkes ved alle temperaturer. Fra klassisk nukleeringsteori er nukleeringshastigheten I_i til fast karbon fra en overmettet hydrokarbondampforbindelse i gitt ved:

$$I_i = I_0 \sigma^{1/2} \left(\frac{P_i}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3\,kt\,(kT\ln SS)^2}\right)$$

hvor σ er overflatespenningen, P_i er damptrykket til forbindelsen i, og v er molekylvolumet til forbindelsen i. SS, et forhold av P_i/P_∞, er overmettingen av forbindelsen i ved sitt faste stoff ved temperaturen T. *Ln SS* er graden av overmetting av damptrykket av forbindelsen i med den spesifikke temperaturen T.

Den homogene nukleeringen av fast karbon fra overmettet hydrokarbondampforbindelse i skjer ved følgende hendelsessekvens:

1. Gassfasereaksjonen forløper inntil overmettingen overskrider en viss kritisk verdi (>10^5 eller *ln SS* ≥5).2.

2. Nukleeringen skjer som et utbrudd over en relativt kort tidsperiode (10^{-6}s).

3. Nukleeringen terminerer på grunn av manglende nukleeringsforbindelser i gassfasen som er redusert ved diffusjon til nylig formede partikler.

Fra ligningen over er det klart at graden av overmetting fra de kjemiske forbindelsene kontrollerer nukleeringen av biprodukt karbon fra gassfasereaksjonen. Beregningen av *ln SS* vil indikere den mest sannsynlige karbonutfellingsmekanismen.

I en tidligere publisert rapport ble metan matet inn i en strøm i en argonplasmastråle, og forsøksresultatene viste at ca. 80% av acetylen ble dannet i reaksjonen. I motsetning til dette, forutsa termodynamiske likevektsberegninger en C_2H_2 sammensetning på 38% i

likevekt med fast karbon. Resultatet indikerte at acetylen er en høytemperaturmetastabil forbindelse og at den vil dekomponere til "acetylen black" dersom gassen sakte når likevekt ved lav temperatur. Tabell 2 viser avhengigheten av C(s) nukleering på størrelsesordenen av *ln SS* med noen av de deltagende reaksjoner. På den andre siden, dersom dannelsen av fast karbon kunne forhindres, viser likevektsberegningene (figur 7) at acetylen vil være det favoriserte produktet over et mye større temperaturområde. Denne beregningen viser at dersom kinetikken til metanpyrolysereaksjonen kan kontrolleres, kan utbyttet av C_2H_2 maksimaliseres ved den teoretiske reaksjonen. Dette førte til foreliggende forsøk på å identifisere kinetikkbetingelsene for bråkjøling av reaksjonen på en måte slik at nukleering av fast karbon fra acetylen forhindres.

TABELL 2

Reaksjon	Temperatur °C	Temperatur K	Log K_p (eller *ln SS*
C(g) = C(s)	1760	3200	-0.18
	1648	3000	0.17
	1537	2800	0.59
$1/2C_2(g) = C(s)$	1871	3400	-1.77
	1760	3200	-1.61
	1648	3000	0.41
$1/3C_3(g) = C(s)$	1760	3200	-1.58
	1648	3000	1.39
	1537	2800	2.55
$1/2C_2H(g) = C(s) + 1/4H_2$	1648	3000	0.86
	1371	2500	1.17
	1093	2000	2.8
$1/2C_2H_2(g) = C(s) + 1/H_2$	1093	2000	-5-48
	816	1500	-8.28

Fra figurene 6 og 7, såvel som fra tabell 2, kan man se at forbindelser så som C(g), $C_2(g)$, $C_3(g)$ og $C_2H(g)$ ikke er sterkt favorisert for karbonutfelling ned til 1093°C (2000 K). På den andre siden er karbonnukleeringshastigheten fra C_2H_2 ekstremt høy og starter ved 1093°C (2000 K) fordi $(ln\ SS)^2$ er meget stor og acetylendekomponeringen til acetylenblack er favorisert. Acetylen vil derfor dekomponeres til fast karbon dersom denne tillater å nå likevekt "langsomt" ved temperaturer under 1093°C (2000 K). For å maksimalisere acetylenutbyttet må den totale gasstemperaturen etter blanding med

injisert metan nå en verdi på mellom 1093 - 1371°C (2000 - 2500 K). Det er nødvendig å bråkjøle fra disse temperaturene til <260°C (<500 K) i løpet av meget kort tid for å undertrykke nukleering av fast karbon.

Som tidligere nevnt, oppnås det superraske bråkjølingsfenomenet observert i denne reaktoren ved en rask konvertering av termisk energi i gassen til kinetisk energi via en modifisert adiabatisk og isentropisk ekspansjon gjennom en konvergerende-divergerende dyse. I denne prosessen vil gasstemperaturen og trykket falle ekstremt raskt og gassene når overlydshastighet. Acetylen er mere stabil enn andre alkaner eller alkener ved temperaturer over 1093°C (2000 K). Dette er en konsekvens av det faktum at den frie energien til acetylen avtar ved forhøyede temperaturer sammenlignet med andre hydrokarboner. Siden dette mulighetsvinduet er meget kortlivet (< 10^{-3} sekunder) i en høytemperaturpyrolysereaktor, er det imidlertid for å stabilisere maksimal omsetning av acetylen, nødvendig å raskt avkjøle den utstrømmende gassen til under 316°C (600 K) for å forhindre dekomponering til karbon, hydrogen eller acetylenkondensasjonsprodukter (tjærer). For å forstå acetylenbråkjølingsfenomenet i denne reaktoren, er det nødvendig å undersøke endringene av temperatur, trykk og hastighet til gassene som en funksjon av de tidligere beskrevne endringer i reaktorgeometrien.

Anta at den endelige temperaturen faller tilnærmet med en faktor på 4, noe som er lett å oppnå ved hjelp av bråkjølingsdysen, dersom den endelige temperaturen i bråkjølings-kammeret for acetylenreaksjonen er 260°C (500 K), vil den initielle temperaturen før bråkjølingsdysen være ca. 1093°C (2000 K). Denne temperaturen vil være forbundet med maksimal acetylendannelse (figur 6), og nukleering av fast karbon vil undertrykkes. For å oppnå et maksimalt C_2H_2 utbytte, bør den midlere temperaturen være mellom 1371°C til 1093°C (2500 til 2000 K) etter CH_4 injeksjonen, etterfulgt av bråkjøling av gassblandingen umiddelbart til < 260°C (<500 K) for å stabilisere acetylenet.

Plasseringen av den passende temperatursonen for maksimal C_2H_2 dannelse før bråkjøling er viktig for å minimalisere nukleering av fast karbon. Plasmatemperaturen er meget høy (>> 2760°C (>> 5000 K)) og plasmagassen er meget viskøs. Denne temperaturen vil måtte avkjøles til en midlere temperatur på 171-1093°C (2500-2000 K) ved blanding med injisert metan for maksimalt acetylenutbytte. For å oppnå en god blanding mellom metan og plasmagass for å nå en jevn midlere reaksjonstemperatur, er det nødvendig å overvinne den høye viskositeten til plasmagassen. Mulighetsvinduet for stabilisering av maksimal acetylenutbytte er meget smalt og kort. Derfor er det

meget viktig å kunne definere posisjonen til metaninjeksjonen og posisjonen til dysen for umiddelbar bråkjøling av produktet.

I en konseptstudie er det utformet og bygget en rask bråkjølingsplasmareaktor som anvendte ekspansiv kjøling for å omdanne metan til acetylen. Det ble i det vesentlige konstruert som vist i figurene 1 og 2.

Hydrogen ble brukt som en reaktiv plasmagass for å oppvarme metan til reaksjonstemperaturen og virket også som en undertrykker for nukleering av fast karbon fra reaksjonen. Nedstrøms i dyseområdet kunne hydrogen brukes som et valgfritt kjølemiddel i den divergerende delen av dysen om ønskelig. Innledende eksperimenter med metanomsetning basert på karbonbalanser gir et produkt, i en enkelbasering, bestående av 71% acetylen, 27% carbon black og 2% etylen. Produktgassen inneholdt også hydrogen som et biprodukt.

Den beste omsetningen observert i en serie eksperimenter resulterte i et produkt bestående av tilnærmet 85% acetylen, 10% carbon black og resten andre hydrokarbongasser. Ved siden av karbonholdige produkter ble hydrogen også dannet som et biprodukt. Disse begrensede eksperimentene viser klart prosessens anvendelighet og dens eventuelle overlegenhet fremfor eksisterende prosesser. I tillegg til den høye omsetningseffektiviteten har prosessen også andre viktige trekk:

* Prosessen har en meget høy selektivitet for acetylenproduksjon.
* Systemet er meget enkelt og kompakt, noe som antyder at kapitalkostnadene for anvendelse av systemet vil være lav.
* Den konvergerende-divergerende dysen omdannet termisk energi til kinetisk energi. Gasshastigheten nedstrøms fra dysen var antall å være supersonisk og mulighetene for å anvende denne kinetiske energien for å drive en turbin-generator er innlysende.
* Hydrogenbiprodukt kan brukes som føde for andre prosesser eller kan brennes av for å drive en turbingenerator for å gi ytterligere elektrisk kraft til prosessen.
* Acetylen kan omsettes til andre kjemikalier med høy verdi ved å anvende etablerte kjemiske prosesser nedstrøms av reaktoren.

EKSEMPEL 4 - ANDRE ANVENDELSER

Tabell 3 er en sammenstilling av informasjon vedrørende anvendelse av dette systemet til allerede viste endeprodukter. Det viser reaktanter og plasmagasskombinasjoner som hensiktsmessig har dannet de identifiserte produktene.

Siden et antall modifikasjoner og endringer av systemutformingen, driftssettpunkt og gassblandingen er nødvendig for å demonstrere hydrogenreduksjon av UF_6 til uranium-metall, er det gitt en mer detaljert beskrivelse under. Preliminære problemer som måtte løses var tilstrekkelig grad av bråkjøling, forårsaket av drift av den supersoniske, konver-gerende-divergerende dysen ved mindre enn optimalt, utilstrekkelig varmeinnhold (entalpi) og temperatur i plasmagassen og dårlig blanding av injisert UF_6 med plasmagass.

For å øke graden av bråkjøling (ved å øke Mach-tallet som den konvergerende-divergerende dysen opererer ved, ble systemets driftstrykk økt til tilnærmet 40 psi.

Operasjonen av plasmakilden (brenneren) ved dette høye trykket ved en blanding av argon og hydrogen, resulterte i dårlig effektivitet (< 10% termisk effektivitet) lav plasma-temperatur og energi-innhold (entalpi). Hovedkilden til denne ineffektiviteten var strålevarmeoverføring til den avkjølte anoden. Energitilførselen til plasmaet (entalpi) og resulterende plasmatemperatur ved denne betingelsen var utilstrekkelig for total dissosiasjon av UF_6, en betingelse som er nødvendig for tilfredsstillende drift. Dette problemet ble korrigert ved å omforme brenneranoden og endre gassblandingen. Den omarbeidede anoden hadde større diameter (7 mm) og hadde et konstant arealprofil. Gasstrømshastigheten ble økt for å strekke buen, noe som resulterte i en økt buespenning og energitilførsel entalpi) til plasmaet. Plasmagassen ble endret til en blanding av Ar, He og H_2 i volumforhold på henholdsvis 65 : 32.5 : 2.5. Dette økte også buespenningen og minimaliserte strålingsvarmetapene fra plasmaet til den avkjølte anoden og maksimaliserte derved både entalpi (energiinnholdet) og temperaturen, samtidig som det ble tilveiebragt tilstrekkelig hydrogen for reaksjon med fluoridet ($F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$) og dannelsen av uranium-metall i kondensasjonsområdet til dysen og reaktoren.

Det endelige problemet som måtte løses var optimalisering av injektoren for å sikre en"god" blanding av UF_6 med plasmagassen. Et UF_6 fødesystem som ville tilføre UF_6 ved kontrollert temperatur (mellom ca. 10 og ca. 100°C) og forhøyet trykk (mellom 40 og ca. 75 psi) ble utformet. UF_6 gassen ble blandet med en argon bæregass og injisert på tvers med hastigheter i området fra 100-600 m/s. Driften av injektoren ved disse

hastigheter og for å unngå injektorplugging og erosjon, krevde en reduksjon av injektoråpningens størrelse på 1-2.5. Den optimale injeksjonen ble funnet å være rundt 200 m/s. Denne betingelsen reduserte i en tilfredsstillende blanding og et hensiktsmessig forsøk.

TABELL 3

Reaktanter	Plasmagass	Injeksjons-metoder	Injeksjons-posisjon	C-D dyse-form,vinkel	Produkter
$TiCl_3+H_2$	Argon/ hydrogen	$TiCl_4+H_2$ @180-200°C	3.0-6.0mm fra bueutløp	C-45° til klokkeform. D-25-6°	Titanmetall + HCL-gass
Vcl_4+H_2	Argon/ Hydrogen	VCl_4+H_2 @180-200°C	Samme som over	Samme som over	Vanadium-metall+HCl-gass
$AlCl_3-H_2$	Argon/ Hydrogen	$AlCl_3-H_2$ @120-150°C	Samme som over	Samme som over	Aluminium-metall+HCl-gass
$TiCl+VCl_3$ (eller VCl_3) $+H_2$	Argon/ Hydrogen	$TiCl_4$/ $VCL_{3/4}+H_2$ @180-200°C	Samme som over	Samme som over	TiV legerings-pulver+HCl-gass
$TiCl_4+BCl_3+H_2$	Argon/ Hydrogen	$TiCl_4$(væske) @50 psi+ BCl_3(gass) @50psi+H_2	Samme som over	Samme som over	TiB_2 kompositt ultrafint pulver keram
$TiCl_4+0_2$	Argon/oksy-gen eller oksygen	$TiCl_4$(væske) @50 psi+O_2 (gass)@50 psi	$TiCl_4$(væske) 1-3mm fra bueutløp	C-klokke-form D-10 til 25° inkl.	Ultrafint TiO_2 kerampulver
WF_6+H_2	Argon/hy-drogen/eller hydrogen	WF_4(g) @ 50 psi,80-120°C	WF_6(g) ved bueutløp	C-konisk D-konisk 10-20° inkl.	Ultrafint volframmetall-pulver
UF_6+2 argon	Argon/ hydrogen/ helium	UF_6(g) @ 40-75 psi,20-100°C	UF_6(g) ved bueutløp	C-konisk D-konisk 10-20° inkl.	Ultrafi uranmetall-pulver
H_2+CH_4	Argon/ hydrogen eller hydrogen	CH_2(gass) @50-100 psi	Indre av buen eller 1-3mm fra bueutløp	C-klokke-formet D-10 til 25° inkl.	80%-acetylen mindre mengder av etylen og karbon(s)
Argon+ CH_3	Argon	CH_4(gass) @56-100psi	Indre av buen eller 1-3mm fra bueutløp	C-klokke-formet D-10 til 25° inkl.	Ultrafint karbon black-pulver

Et meget viktig kommersielt produkt angitt i tabell 3 er ultrafint titandioksid keramisk pulver fremstilt ved oksidasjon av titantetraklorid i en oksygenanriket plasmagass. Dette systemet har med hell blitt brukt til å fremstille et ultrafint partikkelstørrelsesområde på mindre enn 500 nanometer, hvor 10-100 nanometer er det foretrukne området. Partiklene har med hell blitt fremstilt innen et smalt størrelsesområde, noe som betyr at 90 % av partiklene vil falle innen et 25 nanometers størrelsesområde.

LABORATORIETEST

Det ble med hell utført et innledende eksperiment for å fremstille titanmetallpulver ved anvendelse av plasmaprosessen med rask bråkjøling tidlig i utviklingen av dette systemet. En ikke-overført plasmabue ble operert ved 3kW tilført energi. Argon ble boblet gjennom flytende titantetraklorid og argon med medrevet titantetrakloriddamp ble injisert i argonplasmastrålen ved bueutløpet. Hydrogenreduksjonsmidlet ble injisert normalt til plasmaet ved en posisjon 180° og direkte overfor titantetrakloridinjeksjon.

Reaksjonskammeret, den konvergerende/divergerende dysen og nedstrømskjøleseksjonen ble konstruert av kobber belagt med en keram av en aluminatype. Hensikten med keramen var å forhindre korrosjon av kobberet av HCl dannet i denne prosessen og redusere varmetapet fra reaksjonssonen.

Reaktorkammeret i dette opprinnelige systemforsøket var 2,0 cm i diameter og 10,0 cm i lengde. Bråkjølingsseksjonen besto av en konvergerende seksjon med 90° inkludert vinkel, etterfulgt av en 3,0 mm diameter strupe og en divergerende seksjon med 90° inkludert vinkel som gikk over i en 4,0 cm diameter og 20 cm lang nedkjølingsseksjon. Fire tangensielle hydrogengasstråler (1,0 mm diameter) var plassert i den divergerende sonen til dysen tilnærmet 5 mm nedstrøms av dysestrupen. Injeksjon av kald hydrogengass ved dette punktet synes å forbedre utbyttet av titan. Det ble senere funnet at en enda bedre bråkjøling kan skje ved å redusere ekspansjonsvinkelen til den divergerende seksjonen av dysen til mindre enn 20° inkludert vinkel, hvor den optimale divergerende inkluderte vinkelen er 6° til 14°.

Som et ytterligere eksempel på dimensjonsutforming av en laboratorieskalareaktor, ble det utført etterfølgende forsøk ved å bruke en reaktorkammerlengde på 20 mm, selv om det hadde vært utført forsøk med reaktorkammerlengder på ca. 150 mm. Plasmainnløpsåpningen var 6 mm og reaktorkammerets indre diameter var 11 mm.

Nedstrøms-nedkjølingsseksjonen etter dysen var typisk 1 til 1.3 meter, selv om lengder i området fra 0.3 til 4 m har vært undersøkt. Nedkjølingsseksjonen kan konstrueres så langt som nødvendig for å nå en ønsket sluttemperatur i den utstrømmende gasstrømmen og produktene som er i denne.

Systemet som brukes for disse forsøkene var basert på relativt grove tilnærmelser av antatt hastighet, trykk og temperaturprofiler. Selv om dannelsen av carbon black er bekymringsfull fordi den reduserer utbyttet, kan dette minimaliseres ved eksperimentelt å bestemme den optimale bråkjølingsposisjonen. På tilsvarende måte kan valget av konstruksjonsmaterialer for dette utstyret være viktig, da visse materialer katalyserer uønskede reaksjoner eller i motsatt fall kan katalysere de ønskede reaksjonene.

Titanmetallpulverproduksjon i dette tidlige laboratorieutstyret var i størrelsesorden 0,1 til 0,5 gram pr. time. Dette utbyttet ble forbedret til 0,5 til 1.0 gram pr. time ved (1) optimalisere geometrien til reaktoren; (2) tilsetning av 1 til 5% hydrogen til argon-plasmagassen for å øke varmen til prosessen og samtidig forvarme hydrogenreduksjons-midlet for reaksjon med titantetraklorid; (3) injisere væske eller fordampet titantetra-klorid inn i reaksjonssonen med et minimum av bærergass; og (4) bruk av hydrogen som bærergass.

Bråkjølingsreaksjonssonegeometrien ble optimalisert ved å utføre to dimensjons-modeleringer for fluiddynamikken i et slikt system. Modelleringsresultatene bestemte at reaksjonssonediameteren ikke bør være større enn 200% av plasmabuens anodeutløps-diameter, hvor det optimale er 110 til 150. Dette forhindre resirkulasjon av reaksjons-gasser i reaksjonssonen, noe som ville bidra til uønskede sidereaksjoner og redusere produktutbyttet.

Gasstemperaturene ble målt eksperimentelt langs den langstrakte reaksjonsseksjonen og det ble også modellert bruk av en to-dimensjonal fluiddynamikkmodell for å bestemme den optimale lengden til reaksjonssonen før den konvergerende seksjonen. En reaksjons-sonelengde ble valgt fra disse resultatene for et gitt plasmaenergi-tilførselsnivå, plasma-gasstrøm og reaktanttilførselshastighet som ville resultere i en gasstemperatur ved innløpet til dysestrupen som vil være større enn den nødvendige likevektstemperaturen til det ønskede sluttproduktet - 2204°C (4000 K) (for fremstilling av titan).

En konvergerende seksjon med et høyt aspektforhold ble utformet slik at radiene til de konvekse og konkave overflatene som fører inn i dysestrupen, var tilnærmet lik diameteren til dysestrupen. Denne konvergensgeometrien gjør det mulig å oppnå høyest mulig hastighet ved innløpet til dysestrupen og samtidig begrense varmetapet til veggene i den konvergerende seksjonen eller separasjon av gasstrømmen fra den konvergerende overflaten.

Det optimale arealet (diameter) til dysestrupen ble beregnet fra ligninger som var tilgjengelige fra skrifter vedrørende dyseutforming. Dysestrupen ble utformet slik at når temperaturen, gassammensetningen, massestrømmen og trykket til gassen som kommer inn i dysen er kjent (eller beregnet), oppnås det lydhastigheter eller nær lydhastigheter for gassen i dysestrupen. For å oppnå maksimal avkjøling (temperaturfall) bør dysestrupen være så kort som mulig. Dette er vist ved to ligninger for to-dimensjonal dysestrøm hvor R' og h' angir henholdsvis krumningsradien og strupehøyden:

$$\left[\frac{d\left(\frac{T}{T_o}\right)}{dt}\right]^* = -(R^* h^*)^{1/2} \frac{\gamma - 1}{\left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^2} a_o$$

$$\left[\frac{d\left(\frac{T}{T_o}\right)}{dt}\right]^* = -C a_o (R^* h^*)^{-1/2}$$

hvor T_0 og a_0 henholdsvis er gasstemperaturen og lydhastigheten i reaksjonssonen. I den andre ligningen over er alle konstantene for en gitt gass samlet i C for luft (gamma= 7/5 eller 1.4, C=0.278). En vurdering av disse ligningene viser at større avkjølings-hastigheter opptrer for mindre dysediametere og kortere dyselengder med generelt mindre R' og h'.

Divergensvinkelen og arealet ved utløpet av den divergerende dysen ble bestemt fra standardtekster vedrørende fluiddynamikk og utforming av rakettmotorer for romfart. I tillegg ble to-dimensjonale modeller av fluidstrøm under forventede eksperimentelle betingelser også brukt til å optimalisere divergensvinkelen og utløpsarealet til dysen. Det ble konkludert med at den optimale inkluderte divergensvinkelen var mindre enn 35° og fortrinnsvis i 9 området fra 10 til 14° for optimal dispensjon og akselleresjon av gassen. Det maksimale utløpsarealet (diameter) til den divergerende dysen ble igjen bestemt ved beregning av ligninger som er tilgjengelige i standardtekster vedrørende fluidstrøm og rakettmotorutforming.

Det maksimalt tillatelige dyseutløpsarealet avhenger av massestrømmen gjennom dysen og differansen mellom reaksjonssonen og den nedstrøms avkjølingsseksjonen. Valg av en for stor ekspansjonsvinkel eller et form stort utløpsareal, vil resultere i at gasstrømmen "drives av" eller adskilles fra vegge, noe som resulterer i uønskede turbulensbetingelser, gassresirkulasjon, gassgjennoppvarming og side- eller tilbakereaksjonsnedbrytning av de ønskede endeproduktene.

Hensikten med avkjølingsseksjonen til den raske bråkjølingsplasmareaktoranordningen er å redusere gasshastigheten og samtidig fjerne varme-energi (som er resultatet av hastighetsreduksjonen) i gassen i en grad som er tilstrekkelig til å forhindre at gassens kinetiske temperatur øker. Passering av den gassformige strømmen gjennom den begrensende dyseåpningen reduserer den kinetiske temperatur, men fjerner ingen energi fra gassen. Utløpsgasstrømmen blir sakte oppvarmet da en viss tilfeldig bevegelse av gassen gjenopptrer. Denne varmen må umiddelbart fjernes fra systemet når den dannes, og derved opprettholde den kinetiske temperaturen til den resulterende gasstrømmen ved et ønsket likevektsnivå og forhindre tilbakereaksjoner nedstrøms av dysen.

I tilfelle med det eksperimentelle arbeidet som hittil har vært utført, har denne "avkjølingen" blitt utført ved å bruke en lengde av vannkjølt rør med samme indre diameter som den indre utløpsdiameteren til den divergerende seksjonen til dysen. Ved andre anvendelser av denne anordningen kan det være mer hensiktsmessig å komplementere gassavkjølingen ved bruk av andre typer varmevekslere.

Plasmabråkjølingsprosesser for fremstilling av ultrafine materialer krever produktoppsamlingsmulighet nedstrøms av bråkjølingsdysen, fortrinnsvis nedstrøms av avkjølingsseksjonen. Forsøk i benkeskala som hittil har vært utført, har anvendt syklonoppsamlere med standard dimensjoner beskrevet i litteraturen for gass-og

massestrømmer flere ganger mindre enn det som er beskrevet i litteraturen. Dette muliggjør hastigheter ved eller nær lydhastighet gjennom syklonene, noe som muliggjør en effektiv fjerning av ultrafint materiale (10 til 50 nm diameterpulvere).

I tillegg til massestrøm og dysediameter, er det den tredje prosessparameteren som bestemmer temperaturfallet over dysen, forholdet mellom oppstrømstrykk (P_0 i reaksjonssonen) til nedstrømstrykket (P_1, avkjølingssone). I forsøk i benkeskala for fremstilling av titanmetallpulver og andre materialer, ble det holdt et forhold P_0/P_1 på 0,001 til 0,26. De eksperimentelle systemene ble operert med reaksjonssonetrykk på tilnærmet 700 til 800 Torr (ca. 1 atm.) og nedstrømstrykket ble opprettholdt på mellom 10 og 200 Torr (0,26 til 0,01 atm.) I benkeskalaforsøk ble lave nedstrømstrykk tilveiebragt ved å bruke en mekanisk vakuumpumpe.

For storskalaproduksjon av ultrafine pulvere er der forventet at bråkjølingssystemet vil være utformet for å operere med høyere trykk i plasmabuen og reaksjonskammeret på 5 til 10 atmosfærers trykk. Dette ville danne det ønskede trykkfallet over dysen og samtidig redusere eller muligens eliminere behovet for en vakuumanordning for å senke trykket på nedstrømssiden av dysen.

Ved å anvende utformingsbetraktningene gitt i avsnittet over og ligningene gitt i publiserte tekster vedrørende dyser, ble det fremstilt en benkeskalareaktor for syntese av titan, vanadium, aluminium, og Ti/V-lageringer. Dette utstyret var utformet for drift ved 12 kW tilført effekt til plasmabrenneren, ved å bruke en plasmagasstrøm på 50 scfh og en plasmagass bestående av 95% argon og 5% hydrogengass. Utstyret som ble brukt for å fremstille disse materialene besto av en liten benkeskala-plasmabrenner operert ved 12 kW tilført energi forbundet til en reaktorseksjon, bråkjølingsdyse, syklonpulver-oppsamler, flytende nitrogenkuldefelle for å oppsamle biprodukt HCl, og mekanisk vakuumpumpe.

For å fremstille titanmetallpartikler, ble titantetraklorid oppvarmet over sitt kokepunkt og injisert i reaksjonskammeret ved forbindelsen mellom plasmabrenneren og reaksjons-seksjonen. Reaksjonsseksjonen, bråkjølingsdysen og ekspansjonskammeret er fremstilt av vannkjølt nikken. Reaksjonsseksjonen hadde 11,0 mm indre diameter og 150,0 mm lengde. Bråkjølingsdyseseksjonen besto av en konvergerende seksjon med et høyt aspektforhold, etterfulgt av en 6,2 mm dyse og 12° inkludert vinkel ekspansjonsseksjon etterfulgt av en 20,0 mm indre diameter, 50,0 cm nedkjølingsseksjon. Den avkjølte blandingen av titanpulver og gass ble ført gjennom to

syklonpartikkelseparatorer med lydhastighet for oppsamling av det ultrafine pulveret. Hydrogenklorid damp ble kondensert ut i en kuldefelle med flytende nitrogen for å forhindre skade på den mekaniske vakuumpumpen nedstrøms av partikkeloppsamlingen. Titan ble fremstilt i henhold til ligning (1) under:

$$TiCl_4(g) + 2H_2(g) + T > 3000°C \text{ ------ } Ti(s) + 2HCl(g)$$

Ultrafint vanadiummetallpulver ble fremstilt ved å anvende benkeskala-apparatet beskrevet over. Vanadiumtetrakloridvæske (kokepunkt 145°C) ble oppvarmet til fordamping og injisert på samme måte som titantetraklorid beskrevet over med hydrogenbærergass. Ultrafint vanadiummetallpulver ble fremstilt i en mengde på 0.5 gram pr. time i henhold til en av følgende ligninger:

$$2VCl_3(g) + 3H_2(g) + T > 3000°C \text{ ------ } 2V(s) + 6HCl(g)$$

$$VCl_4(g) + 2H_2(g) + T > 3000°C \text{ ------- } V(s) + 2HCl(g)$$

Et ultrafint pulver bestående av en legering av titan og vanadium ble fremstilt ved to fremgangsmåter. Fremgangsmåte 1 brukte en blanding av fast vanadiumtriklorid oppløst i flytende titantetraklorid. Denne blandingen ble deretter oppvarmet til fordamping og injisert i plasmabrennerreaktoren på samme måte som med titan over. Ved fremgangs-måte 2 ble fordampet flytende vanadiumtetraklorid og fordampet flytende titantetraklorid injisert i plasmabråkjølingsreaktoren ved å anvende separate injektorer anbragt i samme aksiale posisjon, men 180° fra hverandre langs reaktorens omkrets. De kjemiske ligningene er:

$$10TiCl_4(g) + 2VCl_3(g) + 23H_2(g) + T>3000°C \text{ ------ } 10Ti(s) + 2V(s) + 46$$

$$5TiCl_4(g) + VCl_4(g) + 12H_2(g) + T>3000°C \text{ ------ } 5Ti(s) + V(s) + 24HC$$

Ultrafint aluminium-metallpulver ble fremstilt ved fordamping (sublimering) av fast aluminiumtriklorid i en spesielt utformet ovn og ført inn i plasmabråkjølingsreaktoren i en strøm av hydrogengass, på samme måte som beskrevet for titan over. Det var nødvendig med spesielle foranstaltninger for å sikre at alle seksjoner av injeksjonssystemet ble holdt over 200°C for å forhindre dannelse av fast aluminiumtriklorid. Prosessen forløp etter følgende ligning:

$$2AlCl_3(g) + 3H_2(g) + T > 3000°C \text{ ------ } 2Al(s) + 6HCl(g)$$

I henhold til statuttene har oppfinnelsen blitt beskrevet mer eller mindre spesifikt vedrørende det eksperimentelle utstyret og fremgangsmåtetrekk. Det bør imidlertid forstås at oppfinnelsen ikke er begrenset til de spesifikke beskrevne trekk, siden de her beskrevne anordninger utgjør foretrukne former for å utøve oppfinnelsen. Oppfinnelsen er derfor kun begrenset av beskyttelsesomfanget til de medfølgende krav og ekvivalenter derav.

P a t e n t k r a v

1.

Raskt bråkjølingsreaktor for termisk omdanning av en eller flere reaktanter i en termodynamisk stabil høytemperatur gasstrøm til et ønsket sluttprodukt i form av en gass eller ultrafine faste partikler, k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter:

et reaktorkammer (10) med innløps- og utløpsender med aksiell innbyrdes avstand langs en reaktorakse;

et høytemperaturoppvarmingsorgan anbragt ved innløpsenden av reaktorkammeret (10);

et reaktantstrøminnløp (14) for tilførsel av en strøm innbefattende minst en reaktant i reaktorkammeret (10), hvilken strøm er oppvarmet av høytemperaturoppvarmingsanordningen for å danne en varm gass-strøm som strømmer aksielt mot utløpsenden av reaktorkammeret (10);

hvilket reaktorkammer har en forutbestemt lengde tilstrekkelig til å frembringe oppvarming av reaktantstrømmen ved høytemperaturoppvarmingsanordningen til en valgt likevektstemperatur, hvorved et ønsket sluttprodukt er tilgjengelig i reaktantstrømmen som et termodynamisk stabilt reaksjonsprodukt ved en posisjon nær utløpsenden av reaktorkammeret;

en konvergerende-divergerende dyse (22) anbragt koaksialt i utløpsenden av reaktorkammeret (10) for rask avkjøling av gasstrømmen ved omdannelse av termisk energi til kinetisk energi som et resultat av adiabatisk og isentropisk ekspansjon av gasstrømmen som strømmer aksielt gjennom dysen (22); og

et avkjølingskammer (26) som fører fra dysen (22) for å holde det ønskede sluttproduktet i den strømmende gass-strømmen, og hvor dysen (22) og avkjølingskammeret (26) er utformet for å minimalisere tilbakereaksjoner.

2.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at høytemperaturoppvarmingsanordningen innbefatter en plasmabrenner (21) og et plasmabueinnløp for tilførsel av en strøm av plasmabuegass til plasmabrenneren (21) for frembringelse av plasma i reaksjonskammeret (10) og som strekker seg mot utløpsenden av reaksjonskammeret (10), hvilket plasma innbefatter minst en reaktant, hvorved innløpsreaktantstrømmen blandes i plasmaet for progressivt å frembringe varmeoverføring mellom plasmaet og en resulterende gasstrøm.

3.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere innbefatter et reaktantinnløp (14) forbundet med en gasskilde som dissosierer ved eller under likevektstemperaturen for frembringelse av det ønskede sluttprodukt.

4.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre innbefatter:

separate reaktantinnløp (14, 23) respektivt forbundet til kilder av to forskjellige gassformige reaktanter som reagerer med hverandre ved eller under likevektstemperaturen for frembringelse av det ønskede sluttproduktet.

5.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at høytemperaturoppvarmingsorganet er konfigurert til å varme opp reaktantstrømmen i reaktorkammeret (10) til en temperatur mellom ca. 1700°C og ca. 4000°C.

6.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den konvergerende-divergerende dysen er konfigurert til å avkjøle gasstrømmen som kommer ut av dysen (22) til ca. 500°C eller mindre.

7.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre innbefatter et reaktantinnløp, operativt forbundet til en reaktantkilde under positivt trykk, hvorved reaktanten positivt injiseres i reaktorkammeret (10) for å penetrere og blandes med plasmaet.

8.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere innbefatter en produktoppsamler (27) anbragt nedstrøms av nedkjølingskammeret (26).

9.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere innbefatter et ytre kjølesystem operativt forbundet til nedkjølingskammeret (26).

10.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at både en plasmabrennerutløpsåpning og reaktorkammeret (10) er koaksialt sentrert langs reaktoraksen.

11.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at både en plasmabrennerutløpsåpning og reaktorkammeret (10) er koaksialt sentrert langs reaktoraksen, hvor bredden av reaktorkammeret (10) ikke er større enn ca. 200% av utløpsåpningens bredde.

12.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at både en plasmabrennerutløpsåpning og reaktorkammeret (10) har et sirkulært tverrsnitt og er koaksialt sentrert langs reaktoraksen, hvor diameteren til reaktorkammeret (10) er i området tilnærmet 110% til 150% av utløpsåpningens diameter.

13.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at dysen (22) har en konvergerende seksjon og en divergerende seksjon som respektivt fører til og fra en restriktiv åpen strupe (11), hvor den konvergerende seksjonen til dysen (22) har et høyt aspektforhold.

14.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at dysen (22) har en konvergerende seksjon og en divergerende seksjon, som respektivt fører til og fra en destriktiv åpen strupe (11), hvor den konvergerende seksjonen til dysen (22) har et høyt aspektforhold presentert av suksessive konvekse og konkave og konvekse overflater som fører inn i en dysestrupe (11) med et sirkulært tverrsnitt, hvor radiene til den konvekse og konkave overflaten hver er tilnærmet lik diameteren til dysestrupen (11).

15.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at dysen (22) har en kovergerende seksjon og en divergerende seksjon som respektivt fører til og fra en restriktig åpen strupe (11), hvor den divergerende seksjonen til dysen (22) har en konisk utforming sentrert langs reaktoraksen.

16.
Bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at dysen (22) har en divergerende seksjon og en divergerende seksjon som respektivt fører til og fra en respektiv åpen strupe (11), hvor den divergerende seksjonen til dysen (22) har en konisk utforming sentrert langs reaktoraksen med en inkludert vinkel på mindre enn ca. 35°.

17.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at en divergerende seksjon av den konvergerende-divergerende dysen (22) har en konisk utforming sentrert langs reaktoraksen og har en inkludert vinkel i området fra 6 til 14°.

18.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at dysen (22) har en konvergerende seksjon og en divergerende seksjon som respektivt fører til og fra en restriktiv åpen strupe (11), hvilken rask bråkjølingsreaktor videre innbefatter:

et ytterligere innløp (23) som fører til dysens (22) strupe (11) for å rette en bråkjølingsgass inn i den varme gasstrømmen i en mengde som kondenserer et ønsket reaksjonsprodukt og forhindrer dannelse av andre likevektsproduktet når den resulterende varme gassen strømmer ut av dysen (22).

19.
Rask bråkjølingsplasmareaktor i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d :

at reaktorkammeret (10) er konfigurert som et innkapslet reaktorkammer anordnet langs reaktoraksen;

at høytemperaturorganet inkluderer en plasmabrenner (21) innbefattende minst etpar elektroder anbragt ved innløpsenden av reaktorkammeret (10);

at reaktoren videre inkluderer et plasmabuegassinnløp (31) oppstrøms av elektrodene for tilførsel av en strøm av plasmabuegass mellom elektrodene ved en valgt plasmagasstrømning, mens elektrodene utsettes for et valgt plasmaeffekttilførselsnivå for å danne et plasma i reaktorkammeret (10), og som strekker seg mot utløpsenden av reaktorkammeret (10), hvilket plasma inneholder minst en reaktant, hvorved en innkommende reaktant dannes i plasmaet for progressivt å frembringe varmeoverføring mellom plasmaet og en resulterende gasstrøm når gasstrømmen strømmer aksielt mot utløpsenden av reaktorkammeret (10);

at minst et reaktantinnløp (14) som fører inn i reaktorkammeret (10) er orientert ved en valgt injeksjonsvinkel;

hvilket reaktorkammer (10) har en forutbestemt lengde tilstrekkelig til å frembringe oppvarming av gasstrømmen av plasma til den valgte likevektstemperatur, hvorved det ønskede sluttprodukt er tilgjengelig som et termodynamisk stabilt reaksjonsprodukt ved en posisjon nær utløpsenden av reaktorkammeret (10);

at dysen (22) har en konvergerende seksjon og en divergerende seksjon som respektivt fører til og fra en restriktiv åpen strupe (11);

hvilken konvergerende seksjon til dysen (22) har et høyt aspektforhold for akselerasjon av gasstrømmen raskt inn i dysestrupen (11) med opprettholdelse av laminær strømning;

hvor størrelsen til den restriktive åpne strupen (11) i dysen (22) er valgt til å kontrollere oppholdstiden og reaksjonstrykket til den resulterende gasstrømmen i reaktorkammeret (10);

hvilken gasstrøm blir akselerert til lydhastigheter under passering gjennom strupen (11) til dysen (22) for å omdanne termisk energi i den bevegende gasstrømmen til kinetisk energi i gasstrømmens aksialretning og derved beholde det ønskede sluttproduktet i den strømmende gasstrømmen;

den divergerende seksjonen til dysen (22) utsetter deretter gasstrømmen for en ultrarask trykkøking ved jevn akselerasjon og ekspansjon av den bevegende gasstrømmen;

at avkjølingskammeret (26) som fører fra den divergerende seksjonen av dysen (22) er dimensjonert og konfigurert for reduksjon av hastigheten til den bevegende gasstrømmen, samtidig som varme-energi fjernes i en tilstrekkelig mengde til å forhindre økning av den kinetiske temperatur for å holde det ønskede sluttproduktet i gasstrømmen; og

hvor reaktoren videre innbefatter en produktoppsamler (27) nedstrøms av avkjølingskammeret (26) for adskillelse av et ønsket reaksjonsprodukt fra gassene som strømmer ut av avkjølingskammeret (26).

20.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere innbefatter:

et eksternt kjølesystem operativt forbundet til nedkjølingskammeret (26) for fjerning av varme-energi fra den bevegende gasstrømmen i en tilstrekkelig mengde til å forhindre at gassens kinetiske temperatur øker når den passerer avkjølingskammeret (26).

21.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at plasmabrenneren innbefatter et plasmainnløp koaksialt sentrert langs reaktorkammerets akse, og at både plasmainnløpet og det indre av reaktorkammeret har et sirkulært tverrsnitt.

22.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at plasmabrenneren innbefatter et plasmainnløp koaksialt sentrert langs reaktorkammerets akse og både plasmainnløpet og det indre av reaktorkammeret har et sirkulært tverrsnitt, hvor diameteren til reaktorkammeret ikke er større enn tilnærmet 200% av brennerutløpsdiameteren for å forhindre resirkulasjon av reaksjonsgasser i reaksjonskammeret (10).

23.
Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at plasmabrenneren innbefatter et plasmainnløp koaksialt sentrert langs reaktorkammerets akse og både plasmainnløpet og det indre av reaktorkammeret har et sirkulært tverrsnitt, hvor diameteren til reaktorkammeret er i området fra tilnærmet 110% til 150% av brennerens utløpsdiameter for å forhindre resirkulasjon av reaksjonsgasser i reaksjonskammeret.

24.
Rask bråkjølingsplsmareaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den konvergerende seksjonen til dysen (22) har et høyt

aspektforhold presentert av suksessive konkave og konvekse overflater som fører inn i en dysestrupe (11) med et sirkulært tverrsnitt, hvor radien til den konvekse og konkave overflaten er tilnærmet lik diameteren til dysestrupen.

25.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den divergerende seksjonen til dysen (22) har en konisk utforming sentrert langs reaktoraksen med en inkludert vinkel mindre enn 35° for optimal ekspansjon og akselerasjon av den varme gasstrømmen som passerer gjennom denne for å minimalisere uønskede side- og tilbakereaksjoner.

26.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den divergerende seksjonen til dysen (22) har en konisk utforming sentrert langs reaktoraksen med en inkludert vinkel i området fra 6 til 14° for optimal ekspansjon og akselerasjon av den varme gasstrømmen som passerer gjennom denne.

27.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere innbefatter:

et ytterligere innløp som fører til dysens strupe for å rette en bråkjølingsgass inn i den varme gasstrømmen i en mengde som kondenserer ønskede reaksjonsprodukter og forhindrer dannelse av andre likevektsprodukter når den resulterende varme gasstrømmen strømmer ut av dysen.

28.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre innbefatter:

vakuumorgan operativt forbundet nedstrøms av den konvergerende-divergerende dysen for påføring av vakuumtrykk til gasstrømmen som kommer ut fra dysen.

29.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter:

kjøleorgan for avkjøling av veggene til reaktorkammeret for å forhindre reaksjoner med dets konstruksjonsmaterialer.

30.

Rask bråkjølingsreaktor i henhold til krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere innbefatter:

første avkjølingsorgan for avkjøling av veggene til reaktorkammeret for å forhindre reaksjoner med dets konstruksjonsmaterialer; og

andre avkjølingsorgan for avkjøling av den konvergerende-divergerende dysen for å forhindre reaksjoner ved dens konstruksjonsmaterialer.

31.

Fremgangsmåte ved termisk omdannelse av en eller flere reaktanter i en termodynamisk stabil høytemperaturgasstrøm til et ønsket sluttprodukt i form av en gass eller ultrafine faste partikler, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter følgende trinn:

føre inn en reaktantstrøm ved en aksiell ende av et reaktorkammer:

raskt oppvarme den innkommende reaktantstrømmen når reaktantstrømmen strømmer aksielt mot en utløpsende av reaktorkammeret;

hvilket reaktorkammer har en forutbestemt lengde tilstrekkelig til å frembringe oppvarming av gasstrømmen til en valgt reaksjonstemperatur, ved hvilken det ønskede slutt-produkt er tilgjengelig som et termodynamisk stabilt reaksjonsprodukt ved en posisjon nær reaktorkammerets utløpsende;

føre gasstrømmen gjennom en restriktiv konvergerende-divergerende dyse anbragt koaksialt i utløpsenden av reaktorkammeret for raskt å avkjøle gasstrømmen ved omdannelse av termisk energi til kinetisk energi som et resultat av adiabatisk og isentropisk ekspansjon når den strømmer aksielt gjennom dysen og minimalisere tilbakereaksjoner, og derved opprettholde det ønskede sluttproduktet i den strømmende gasstrømmen; og

deretter avkjøle og redusere hastigheten til det ønskede sluttproduktet og den gjenværende gasstrømmen som kommer ut fra dysen.

32.

Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at det raske oppvarmingstrinnet skjer ved å føre en strøm av plasmabuegass til en plasmabrenner ved en aksiell ende av reaktorkammeret for å tilveiebringe et plasma i reaktorkammeret som strekker seg mot dets gjenværende aksielle ende.

33.

Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinnet med rask avkjøling av det ønskede sluttproduktet skjer ved å anvende en konvergerende seksjon av en dyse med et høyt aspektforhold og videre innbefatter følgende ytterligere trinn: separere det ønskede sluttproduktet fra de gjenværende gassene i den avkjølte gasstrømmen.

34.

Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinnet med rask avkjøling av det ønskede sluttproduktet skjer ved anvendelse av en konvergerende seksjon av dysen med et høyt aspektforhold presentert av suksessive konkave og konvekse overflater som fører inn i en dysestrupe med et sirkulært tverrsnitt, hvor radiene til den konkave og konvekse overflaten er tilnærmet lik diameteren til dysestrupen.

35.

Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinnet med rask avkjøling av det ønskede sluttproduktet skjer ved anvendelse av den konvergerende-divergerende dyse med en konvergerende seksjon og en divergerende seksjon som respektivt fører til og fra en restriktiv åpen strupe, hvor den divergerende seksjonen til dysen har en konisk utforming.

36.

Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinnet med rask avkjøling av det ønskede sluttproduktet skjer ved anvendelse av den konvergerende-divergerende dyse med en konvergerende seksjon og en divergerende seksjon som respektivt fører til og fra en restriktiv åpen strupe, hvor den divergerende seksjonen til dysen har konisk utforming med en inkludert vinkel på mindre enn ca. 35°.

37.

Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinnet med etterfølgende avkjøling og hastighetsreduksjon til det resulterende ønskede sluttproduktet og den gjenværende gassen når den strømmer ut fra dysen skjer ved å føre en bråkjølingsgass inn i gasstrømmen i en mengde som kondenserer et ønsket sluttprodukt og forhindrer dannelse av andre likevektsprodukter når den resulterende gasstrømmen kommer ut av dysen.

38.
Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ønskede sluttproduktet er titanmetall og reaktantene er titantetraklorid og hydrogen.

39.
Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ønskede sluttproduktet er vanadiummetall og reaktantene er vanadium-tetraklorid og hydrogen.

40.
Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ønskede sluttproduktet er aluminiummetall og reaktantene er aluminiumklorid og hydrogen.

41.
Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ønskede sluttproduktet er en titan-vanadiumlegering og reaktantene er en blanding av titantetraklorid og vanadiumtetraklorid, samt hydrogen.

42.
Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ønskede sluttproduktet er et titan-bor kompositttkeramisk pulver og reaktantene er titantetraklorid og bortriklorid.

43.
Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ønskede sluttproduktet er titandioksid og reaktantene er titantetraklorid og oksygen.

44.
Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ønskede sluttproduktet er acetylen og reaktantene er metan og hydrogen.

45.

Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten ytterligere innbefatter å:

føre en strøm av plasmabuegass mellom elektrodene til en plasmabrenner, innbefattende minst etpar elektroder anbragt ved innløpsenden av et aksielt reaktorkammer, hvor strømmen av plasmabuegass føres inn i en valgt plasmagasstrøm mens elektrodene utsettes for et valgt plasma tilført effektnivå, for å danne et plasma i reaktorkammeret og som strekker seg mot dets utløpsende;

idet å raskt oppvarme den innkommende reaktantstrøm inkluderer å blande den innkommende reaktantstrøm tilfredsstillende i plasmaet ved å injisere den innkommende reaktantstrøm i reaktorkammeret ved eller nær dets innløpsende ved en valgt injeksjonsvinkel og ved en valgt reaktanttilførselsmengde for progressivt å frembringe varmeoverføring mellom plasmaet og den resulterende gasstrømmen når den strømmer aksielt mot utløpsenden av reaktorkammeret;

idet avkjøling av det ønskede sluttproduktet inkluderer å avkjøle gasstrømmen som kommer ut av dysen ved å redusere dens hastighet ved fjerning av varme-energi i en hastighet tilstrekkelig til å forhindre økning av dens kinetiske temperatur; og

separere de ønskede sluttproduktene fra gassene som er igjen i den avkjølte gasstrømmen.

46.

Fremgangsmåte i henhold til krav 45, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre innbefatter følgende trinn:

akselerere gasstrømmen raskt inn i dysestrupen med opprettholdelse av laminær strømning ved passering av gasstrømmen gjennom en konvergerende seksjon av dysen.

47.

Fremgangmsåte i henhold til krav 45, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter følgende ytterligere trinn:

kontrollere oppholdstiden og reaksjonstrykket til gasstrømmen i reaktorkammeret ved valg av størrelsen til den restriktive åpne strupen til dysen.

48.

Fremgangsmåte i henhold til krav 45, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter følgende ytterligere trinn:

akselerere gasstrømmen til lydhastigheter under passeringen gjennom en strupe i dysen for å omdanne termisk energi i den bevegende gasstrømmen til kinetisk energi i gasstrømmens aksialretning og derved holde tilbake det ønskede sluttproduktet i denne.

49.

Fremgangsmåte i henhold til krav 45, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter følgende ytterligere trinn:

utsette gasstrømmen for en ultrarask trykkreduksjon med jevn akselerasjon og ekspansjon av den bevegende gasstrømmen langs en divergerende seksjon av dysen for ytterligere å redusere dens kinetiske temperatur og forhindre uønskede side- eller tilbakereaksjoner.

50.

Fremgangsmåte i henhold til krav 31, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre innbefatter å:

dekomponere en titanforbindelse ved å tilføre den som en dampstrøm inn i et varmt plasma sammen med reaktantstrømmen;

bråkjøle titanet i den varme gasstrømmen ved å tilføre kald gass i strømmen når den passerer gjennom dysen for å avkjøle dens innhold i en grad som kondenserer titan og forhindrer dannelse av likevektsprodukter når den resulterende gasstrømmen kommer ut av den konvergerende-divergerende dysen.

51.

Fremgangsmåte i henhold til krav 50, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter et ytterligere trinn med å tilføre tilstrekkelig karbon til det varme plasmaet for å forhindre dannelse av titanoksider.

52.

Fremgangsmåte i henhold til krav 50, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter et ytterligere trinn med å tilføre metan til det varme plasmaet i mengder tilstrekkelig til å tilføre tilstrekkelig karbon for å forhindre dannelse av titanoksider.

53.

Fremgangsmåte i henhold til krav 50, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter et ytterligere trinn med å tilføre tilstrekkelig oksygen til det varme plasmaet til å danne titandioksid som det ønskede sluttproduktet.

54.

Fremgangsmåte i henhold til krav 50, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen til plasmaet er på mer enn 3727°C (4000 K).

55.

Fremgangsmåte i henhold til krav 50, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaktantstrømmen innbefatter hydrogen.

56.

Fremgangsmåte i henhold til krav 50, k a r a k t e r i s e r t v e d at strømmen av titandamp inneholdes i argon som en inert bærergass.

57.

Fremgangsmåte i henhold til krav 50, k a r a k t e r i s e r t v e d å holde det varme plasmaet ved atmosfærisk trykk og at den resulterende gasstrømmen som kommer ut av den konvergerende-divergerende dysen er ved et vakuumtrykk.

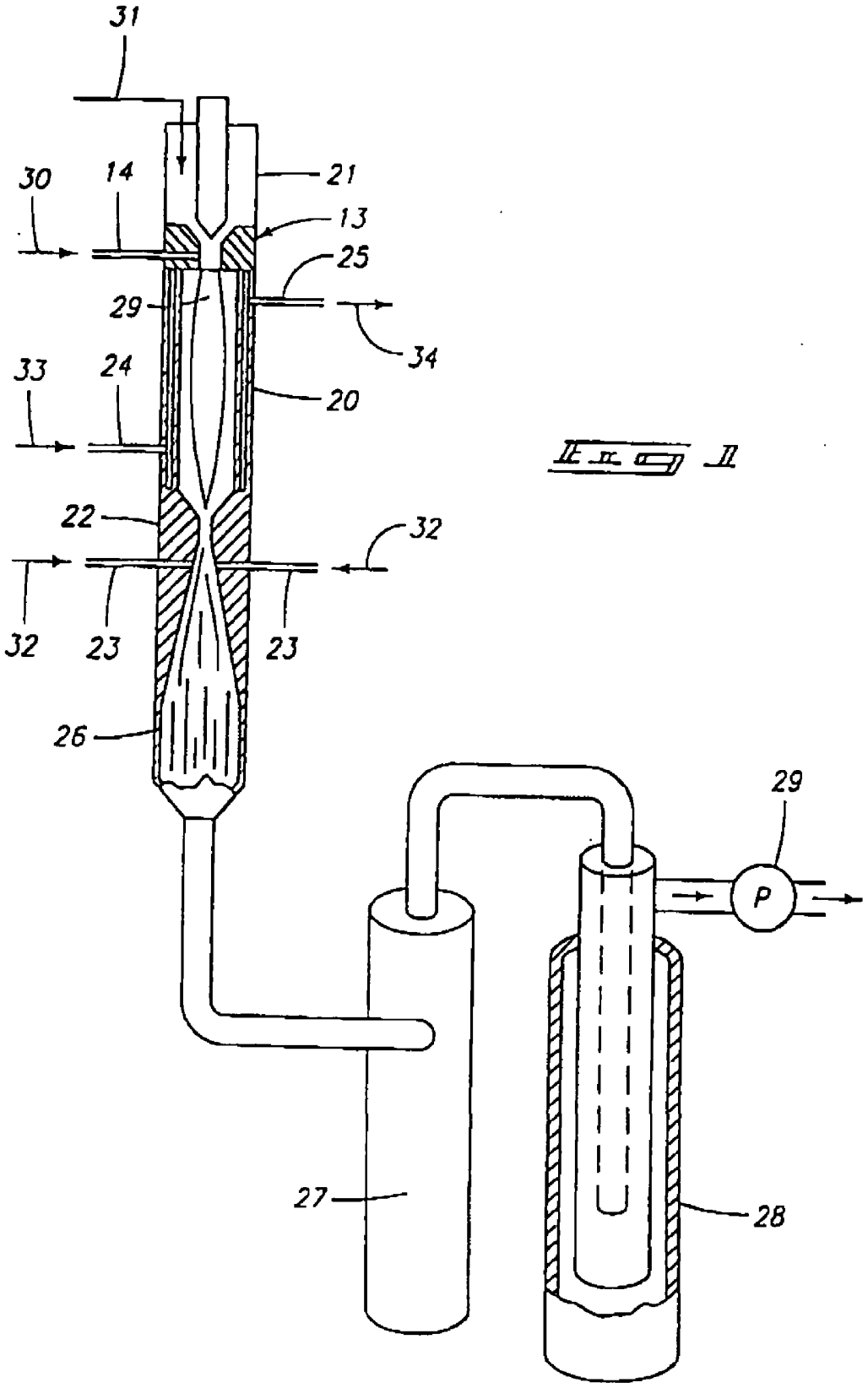


Fig 1

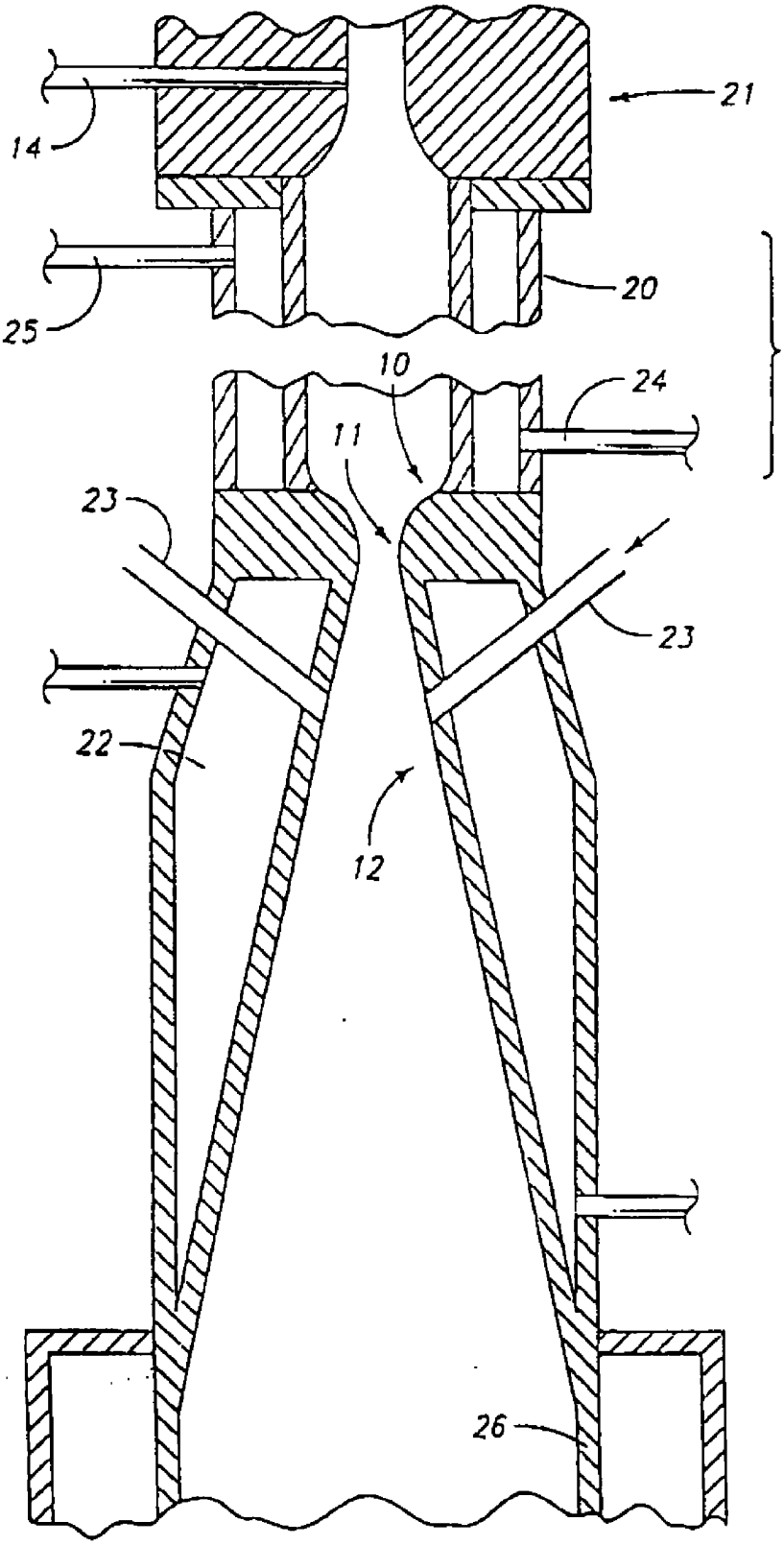
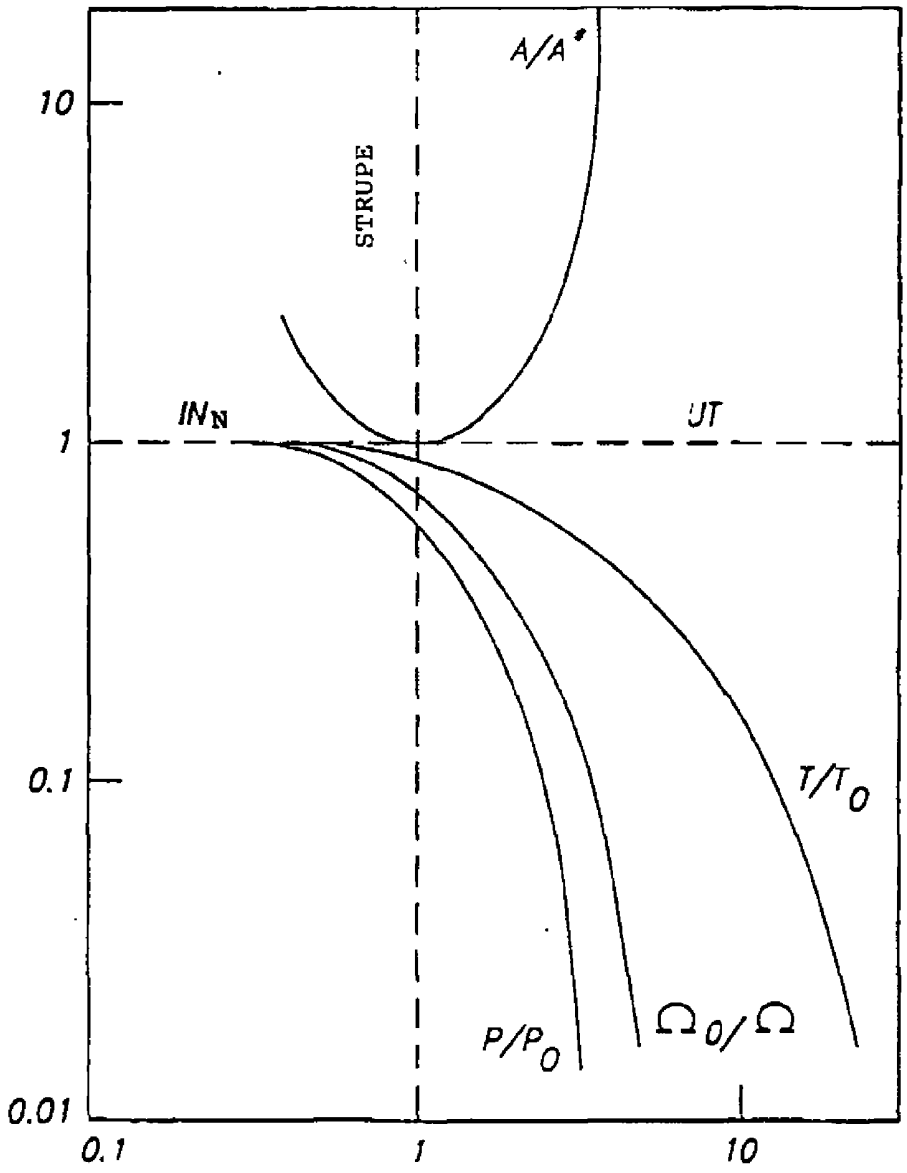


Fig 2



Фиг 3

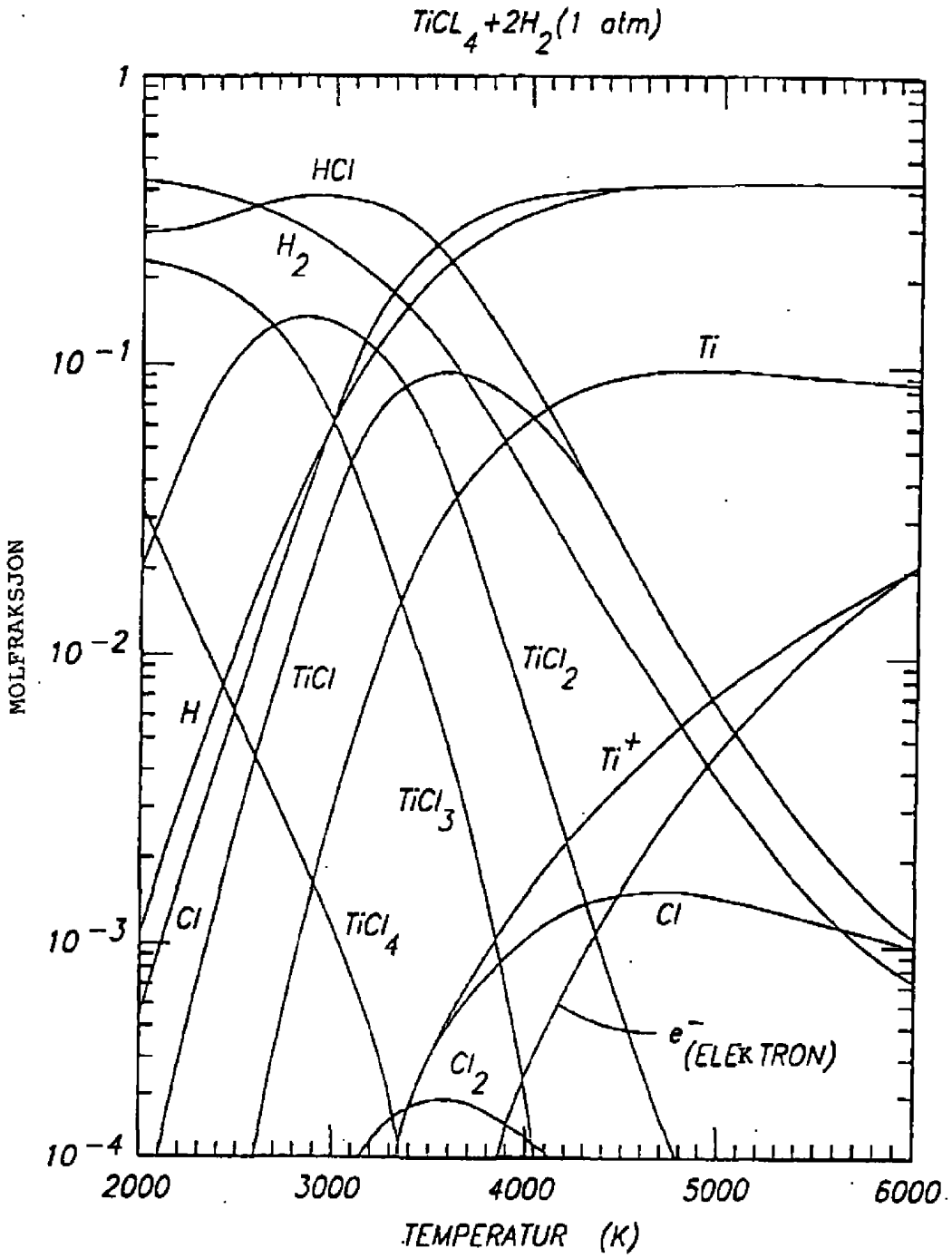

TiCL4+2H2(1 atm)
1
10 -1
10 -2
10 -3
10 -4
MOLFRAKSJON
HCl
H2
Ti
TiCl
TiCl2
H
Ti+
TiCl3
Cl
TiCl4
Cl
e-(ELEKTRON)
Cl2
2000
3000
4000
5000
6000
TEMPERATUR (K)

Fig 4

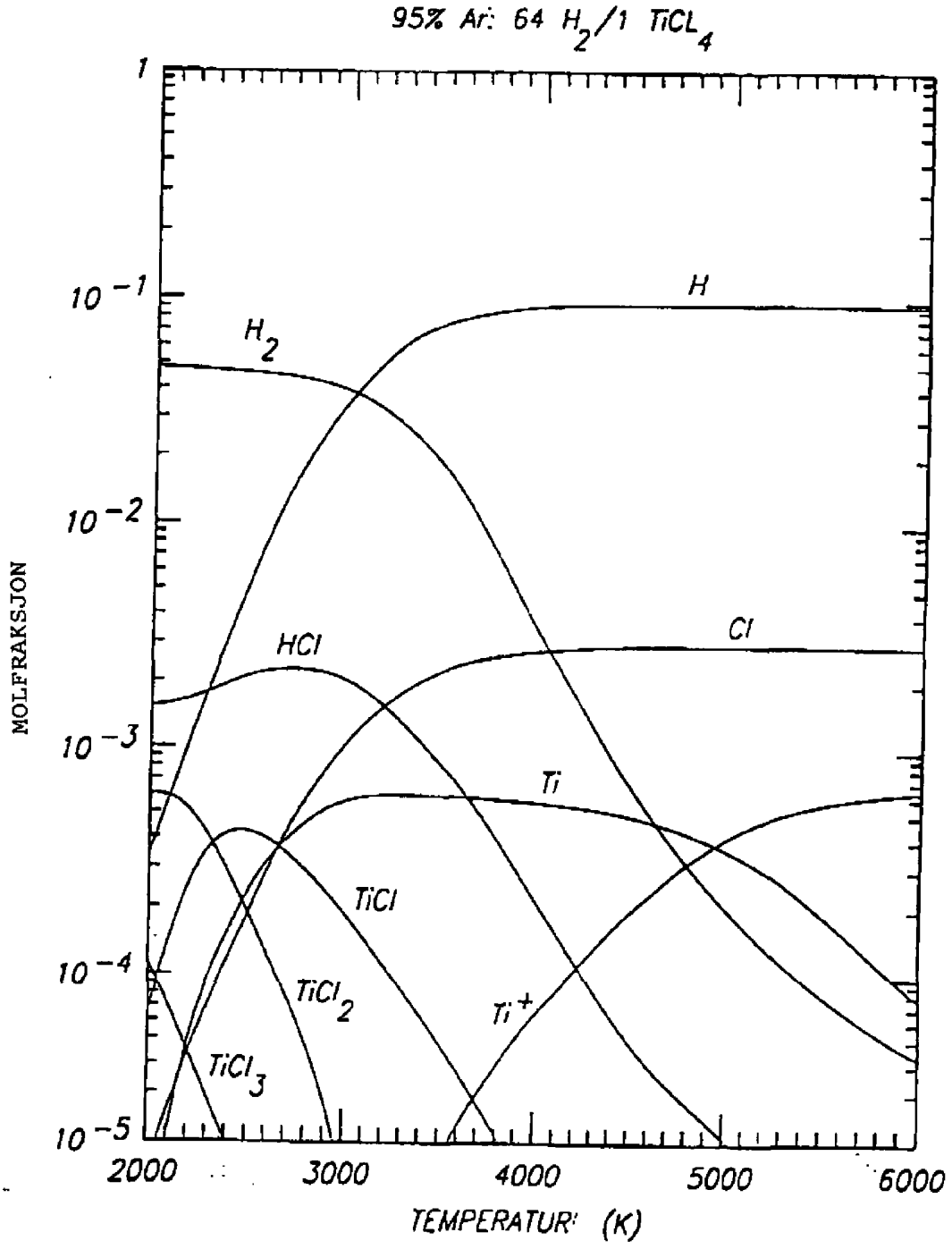

95% Ar: 64 H_2/1 $TiCL_4$
1
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
MOLFRAKSJON
H_2
H
HCl
Cl
Ti
TiCl
$TiCl_2$
$TiCl_3$
Ti^+
2000
3000
4000
5000
6000
TEMPERATUR (K)

Fig 5

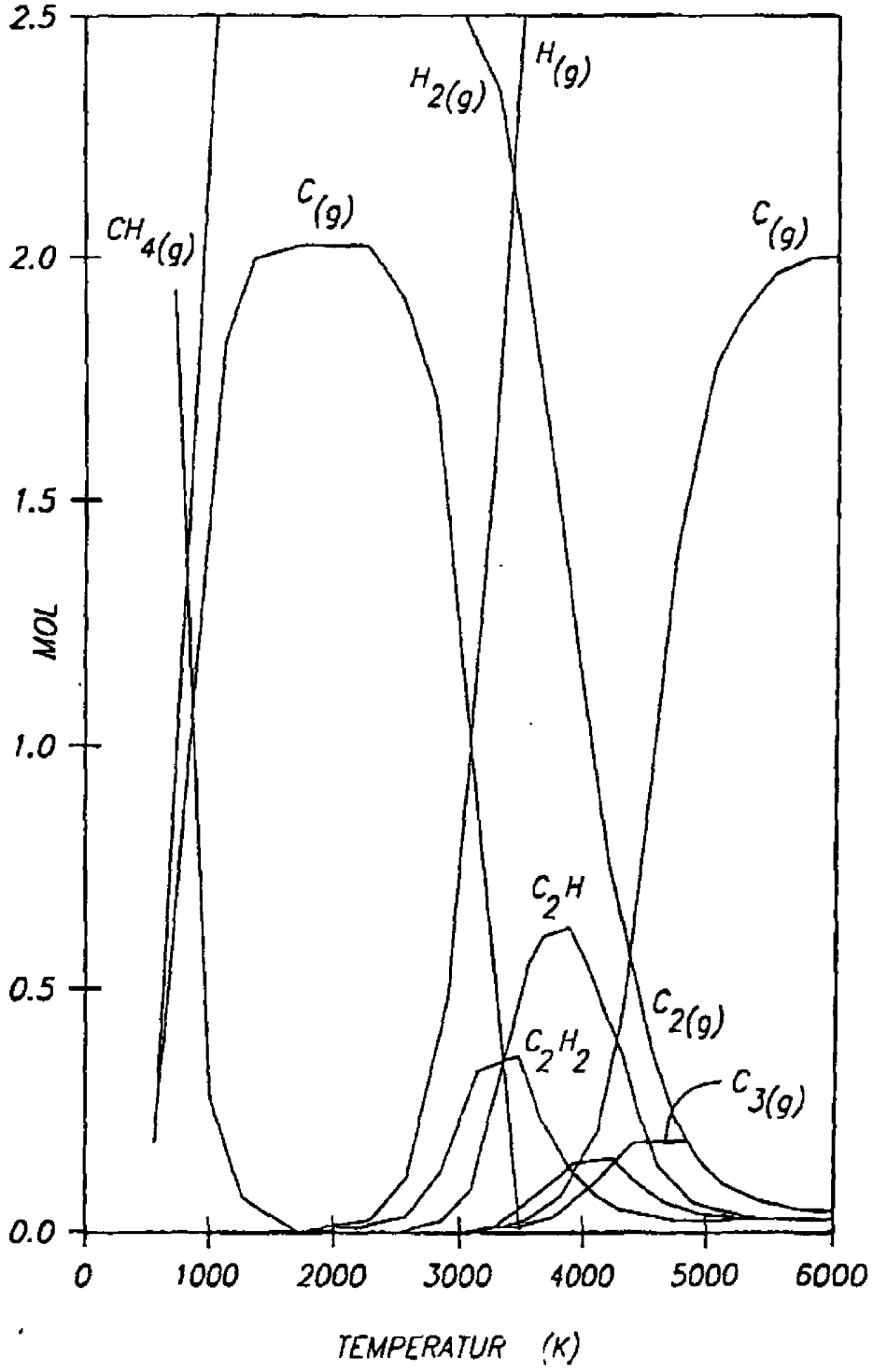

2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
MOL
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
TEMPERATUR (K)
$CH_{4(g)}$
$C_{(g)}$
$H_{2(g)}$
$H_{(g)}$
$C_{(g)}$
C_2H
$C_{2(g)}$
C_2H_2
$C_{3(g)}$

Fig 6

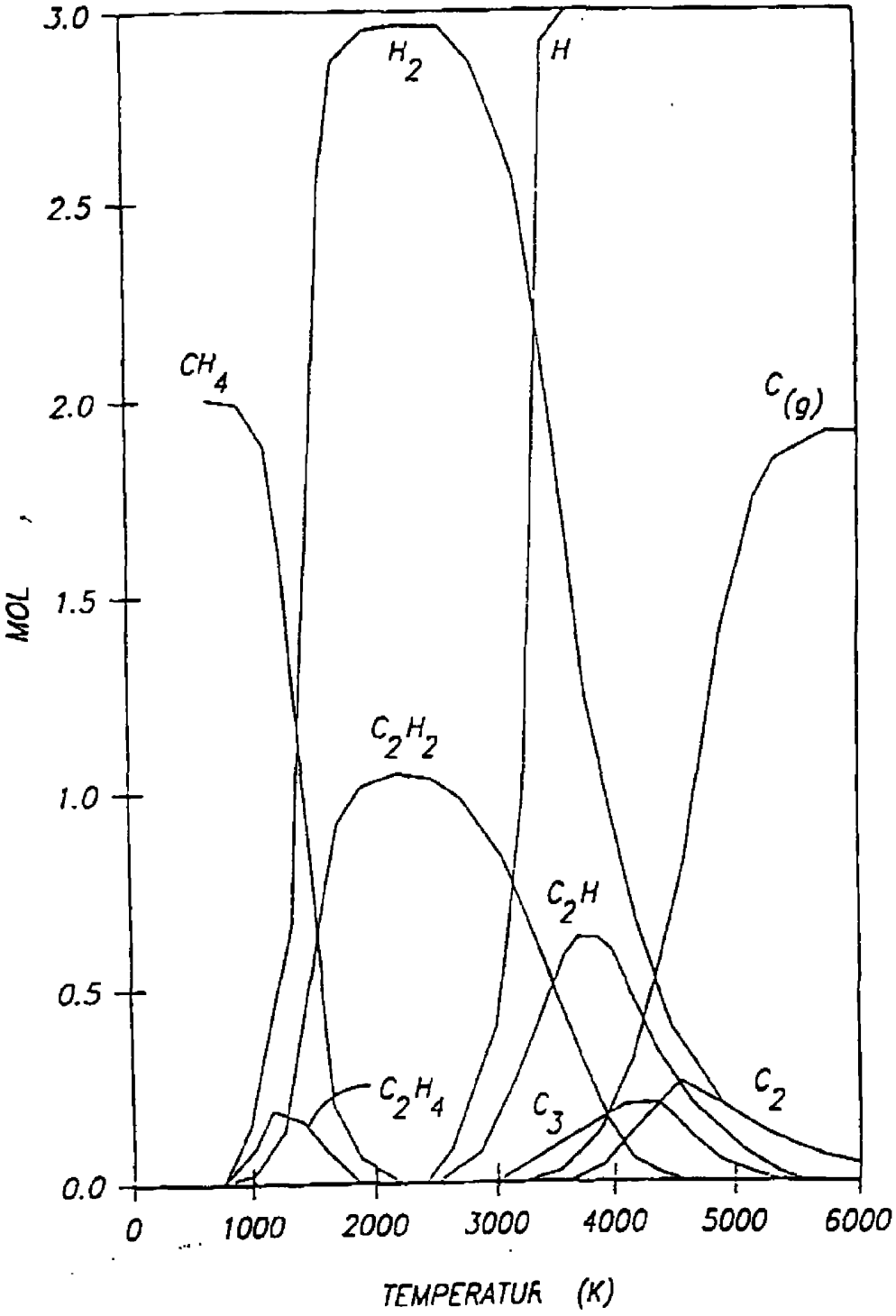

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
MOL
H_2
H
CH_4
$C_{(g)}$
C_2H_2
C_2H
C_2H_4
C_3
C_2
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
TEMPERATUR (K)

Fig. 2