(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4139435号
(P4139435)

(45)発行日　平成20年8月27日(2008.8.27)　(24)登録日　平成20年6月13日(2008.6.13)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 19/08	(2006.01)	B01J	19/08	E
B22F 9/28	(2006.01)	B22F	9/28	Z
C01G 23/047	(2006.01)	C01G	23/047	
C07C 2/82	(2006.01)	C07C	2/82	
C07C 11/24	(2006.01)	C07C	11/24	

請求項の数 14　(全 25 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-527847
(86)(22)出願日　平成8年3月14日(1996.3.14)
(65)公表番号　特表平11-502760
(43)公表日　平成11年3月9日(1999.3.9)
(86)国際出願番号　PCT/US1996/003581
(87)国際公開番号　WO1996/028577
(87)国際公開日　平成8年9月19日(1996.9.19)
審査請求日　平成15年3月11日(2003.3.11)
(31)優先権主張番号　08/404,395
(32)優先日　平成7年3月14日(1995.3.14)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　508013663
ロッキード　アイダホ　テクノロジーズ　カンパニー
アメリカ合衆国８３４１５　アイダホ州，アイダホフォールズ，　ピー．オー．ボックス　１６２５
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓
(74)代理人　100072040
弁理士　浅村　肇
(74)代理人　100089897
弁理士　田中　正
(74)代理人　100072822
弁理士　森　徹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高速冷却反応器及び方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱力学的に安定した高温のガス流で１つ又は２つ以上の反応物をガス状又は超微細固体粒子状の所望最終生成物に熱変換するための高速冷却プラズマ反応器であって、

反応器軸および軸方向に隔置された入口端と出口端とを有する反応器室と、

該反応器室の入口端に位置決めされた少なくとも一対の電極を含むプラズマトーチと、

該電極に選択されたプラズマ入力パワーレベルを加え、反応器室内にプラズマを生成しながら選択されたプラズマガス流で該電極間にプラズマアークガス流を導入し且つ該反応器室の出口端に向かって反応器軸に沿って延びている少なくとも１つの反応物を含むプラズマを生成する、該電極の上流に設けたプラズマアークガス入口と、

反応器軸に対して選択噴射角度で反応室の入口端に又はこれに隣接して該反応器室内に至る少なくとも１つの反応物入口にして、流入反応物流がプラズマに混合されて、ガス流が該反応器室の出口端に向かって軸線方向に流れるとプラズマと結果として得られるガス流との間で熱変換を漸進的に行なわせるようになった、少なくとも１つの反応物入口とを含み、

該反応器室は出口端に隣接した位置で熱力学的に安定な反応生成物として所望の最終生成物が得られる選択された平衡温度にプラズマによってガス流を加熱させるのに十分な所定の長さを有しており、更に、

反応器軸と整合し、反応器室の出口端に配置された収束発散ノズルにして、ガス流が該ノズルを通って軸線方向に流れると、断熱膨張及び等エントロピー膨張の結果として熱エネ

ルギーを運動エネルギーに変換することにより、ガス流を急速に冷却し、且つそれぞれ制限的開口スロートへ向かいまたそれから遠ざかる収束部及び発散部を有する、ノズルとを有し、
該ノズルの収束部は、層流を維持しながらノズルスロートへ急速にガス流を加速させるため反応室の出口開口の横断面積とノズルスロートの横断面積に関する高いアスペクト比の遷移を提供し、
該ノズル内の制限的開口スロートの大きさは、該反応器室におけるガス流の滞留時間及び反応圧力を制御するように選択されており、
ガス流は該ノズルのスロートを通過中に音速に加速され、ガス流の軸線方向において移動ガス流の熱エネルギーが運動エネルギーに変換されることにより、流れるガス流内に所望の最終生成物を保持し、
ノズルの発散部は、移動するガス流をスムーズに加速し且つ膨張させることにより、ガス流の圧力を超高速で低減させるようになっており、また、
移動するガス流の速度を低下させるとともにその運動温度の上昇を阻止するのに十分な速度で熱エネルギーを除去し、ガス流内に所望の最終生成物を保持するための該ノズルの収束部から導かれる同軸冷却室にして、該ノズルの収束部及び冷却室は望ましくない副反応又は逆反応を最小限度にするように設計されている、冷却室と、
該冷却室を出るガスから所望の反応生成物を分離するための、該冷却室の下流の生成物コレクタと、
を含む反応器。

【請求項２】
更に、冷却室に作動的に連結されていて、ガス流が冷却室を横切る時ガスを運動温度の上昇から防ぐのに十分な速度で移動するガス流から熱エネルギーを除去する外冷却装置を含む、請求項１に記載の反応器。

【請求項３】
トーチはプラズマトーチと反応器室との間に配置され且つ反応器室の軸線に沿って同軸上でセンターリングされたプラズマトーチ出口を含み、プラズマトーチ出口と反応器室の内部とは共に断面が円形であって、反応器室の直径はプラズマトーチ出口の直径の約１１０％～約２００％の範囲である、請求項１に記載の反応器。

【請求項４】
ノズルの収束部はノズルスロートに至る連続的な凹凸面を有し、ノズルスロートは円形断面を有し、凹凸面の半径はノズルスロートの直径にほぼ等しい、請求項１に記載の反応器。

【請求項５】
ノズルの発散部は、反応器の軸線に沿ってセンターリングされた円すい形を有し、望ましくない大きさや逆反応を最小限にするために、通過する高温ガス流の最適な膨張及び加速を得るために開先角度が３５°未満である、請求項１に記載の反応器。

【請求項６】
更に、結果として得られる高温のガス流がノズルを出るとき所望の反応生成物を凝縮し、他の平衡生成物の形成を禁止する速度で冷却ガスを高温ガス流に向ける、ノズルのスロートに至る追加の入口を含む、請求項１に記載の反応器。

【請求項７】
収束発散ノズルの下方に作動的に連結されていて、ノズルを出るガス流に真空圧力をかけるための真空手段を更に含む、請求項１に記載の反応器。

【請求項８】
更に、反応器室の壁及び収束発散ノズルの壁の少なくとも１つを冷却する、少なくとも１つの冷却手段を含む、請求項１に記載の反応器。

【請求項９】
熱力学的に安定した高温のガス流で１つ又は２つ以上の反応物をガス状又は超微細固体粒子状の所望最終生成物に熱変換する方法であって、

入口端と出口端とを有する反応器室の軸線方向の一端から、反応又は熱分解前に４塩化チタン、４塩化バナジウム、３塩化アルミニウム及び天然ガスから成る群から選択された少なくとも１つの反応物を含む反応物流を導入する工程と、
反応器室の入口端に加熱装置を配置し、反応物流が反応器軸線に沿って反応器室の入口端から出口端に向かって流れる際に流入反応物流を急速に加熱する工程とを含み、
反応器室は、反応器室の出口端に隣接した位置において熱力学的に安定した反応生成物として所望の最終生成物が得られる選択された反応温度にガス流を加熱するのに十分な所定の長さを有しており、また、
反応器室の入口端と出口端に同軸で反応器室の出口端部内に配置された制限的収束発散ノズルを通して反応器室の出口端部内でガス流を流し、ガス流がノズルを通って軸線方向に流れるとき断熱膨張及び等エントロピー膨張の結果として熱エネルギーを運動エネルギーに変換することによりガス流を急速に冷却して、逆反応を最小にし、流れるガス流内に所望の最終生成物を保持する工程と、
続いて所望の最終生成物を冷却し且つその速度を低下させて、ノズルから出るガス流をとどまらせる工程と、
を含み、
所望の最終生成物はチタンーホウ素合成セラミック粉であり、反応物流はさらに３塩化ホウ素を含む、方法。
【請求項１０】
所望の最終生成物がアセチレンであり、反応物流が水素を含む、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
熱力学的に安定した高温のガス流で１つ又は２つ以上の反応物をガス状又は超微細固体粒子状の所望最終生成物に熱変換する方法であって、
反応機軸を有し、入口端及び出口端を有する反応器室の入口端に位置決めされた少なくとも一対の電極を含むプラズマトーチの電極の間にプラズマアークガスの流れを導入する工程にして、電極に選択されたプラズマ入力パワーレベルを印加させた状態でプラズマアークガスの流れを反応室の入口端を通して選択されたプラズマガス流で導入させてプラズマを形成し、それが出口端に向かって延びるようにする、工程と、
反応室の軸に対して選択された噴射角度及び選択された反応物入力速度で反応室の入口端において又はこれに隣接して反応器室内に少なくとも１つの反応物を噴射することにより、流入反応物流をプラズマと十分に混合し、ガス流が反応器室の出口端に向かって軸線方向に流れる際プラズマと結果として得られるガス流との間で漸進的に熱変換させる工程にして、少なくとも１つの反応物は４塩化チタン、４塩化バナジウム、３塩化アルミニウム、及び天然ガスの群から選択されている、工程とを含み、
反応器室の長さは、反応器室の出口端に隣接した位置においてガス流内に熱力学的に安定した反応生成物として所望の最終生成物が得られる選択された平衡温度にガス流を加熱するに十分なものであり、また、
反応器室の出口端内に位置し、反応器軸と整合する収束発散ノズルを通してガス流を流し、ガス流がノズルを通って軸線方向に流れる際に断熱膨張及び等エントロピー膨張の結果として熱エネルギーが運動エネルギーに変換することによりガス流を急速に冷却する工程にして、ノズルは制限的開口スロートへ及び制限的開口スロートからそれぞれ導く収束部及び発散部を有する、工程と、
動的温度が増加するのを阻止するのに十分な速度で熱エネルギーを除去しながらガス流の速度を低下させることによってノズルから出るガス流を冷却する工程と、
冷却されたガス流中に残っているガスから所望の最終生成物を分離する工程と、
を含む方法。
【請求項１２】
更に、ノズル内の制限的開口スロートの大きさを選択することによって反応室内のガス流の残留時間及び反応圧力を制御する工程を含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】

更に、ノズルの発散部に沿って移動するガス流をスムーズに加速し且つ膨張させることによってガス流を超高速減圧して、更に運動温度を減少させ且つ望ましくない副反応又は逆反応を阻止する工程を含む、請求項１１に記載の方法。

【請求項１４】

炭化水素からアセチレンを形成する方法であって、

不活性ガス、水素、又はその混合物を含むガスから形成されたプラズマを準備する工程と、

天然ガス及びメタンの少なくとも１つを含む試薬又は試薬混合物を準備する工程と、

試薬又は試薬混合物を、アセチレンを含む平衡混合物を形成するのに十分な反応温度と時間とでプラズマと接触させる工程にして、アセチレンは反応温度で熱力学的に安定である、前記工程と、

平衡混合物を断熱膨張及び等エントロピー膨張させて混合物を急速冷却させ、これによってアセチレンを冷却された生成物混合物に保持する工程と、

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

（発明の契約上の起源）

米国政府は、米国エネルギー省とＥＧ＆Ｇアイダホ社との間の契約番号ＤＥ－ＡＣ０７－７６１Ｄ０１５７０、現在のロッキードアイダホテクノロジー社との契約番号ＤＥ－ＡＣ０７－９４１Ｄ１３２２３の下に開示された本発明において権利を有する。

技術分野

本開示は、ガス又は超微細固形粒子のいずれかである所望の最終生成物への反応物の熱交換のための装置に関する。また、詳しくはこのような最終生成物を有効に生成するための方法に関する。

背景技術

本発明による反応器及び方法は、反応生成物を凍結し、望ましくない生成物への逆反応又は分解を防ぐために急速な冷却を必要とする高温反応のために使用される。これらは急速冷却のための収束発散ノズルにおけるガスの断熱及び等エントロピー膨張が用いられる。この膨張により冷却速度が10^{10}Ｋ／ｓになることがあるため、高温でのみ平衡である反応生成物を保存する。

この反応器の概念は当初、四塩化チタンの水素還元の試験において開発された。チタンを生成するために必要な高い冷却速度を示すことが明らかにされたとき、この概念は次にメタンのアセチレンへの変換を含む急速冷却を必要とする他の方法に適用された。

比較的低密度であると共に耐食と強度が高いチタンの特性により、多くのハイテク用途、とくに航空宇宙システムに理想的に適したチタン合金が得られる。化学・パワープラントにおけるチタンの応用も魅力的である。

残念ながら、チタンの広範囲な使用はその高いコストにより大幅に制限されている。このコストの規模は、金属製造のための従来のクロルとハンターの方法のバッチ性、及びそれらの使用により要求される高エネルギー消費レートの直接的結果である。

チタン工業において用いられる大量生産法は多年にわたって比較的不変であった。それらには以下の基本的ステップが含まれる。（１）不純酸化鉱の塩素化、（２）$TiCl_4$の精製、（３）チタンスポンジを生成するためのナトリウム又はマグネシウムによる還元、（４）スポンジの除去、及び（５）Ｃｌ、Ｎａ、及びＭａ不純物を除去するための浸出、蒸留及び真空再融解。このような方法の固有コストの複合効果、チタンの鍛造及び機械加工と関連した問題、及び最近においては、スポンジの入手不足が、比較的低いチタンの利用の原因となっている。

チタン合金部品の高いコストを回避するために現在開発中の最も有望な技術のひとつは、近正味形成形加工のための粉末冶金である。例えば、航空機において現在利用されるチタン１ｋｇにつき、８ｋｇのスクラップが生成されることが推計されている。粉末冶金は実質的にこの比率を改善することができる。この技術には基本的に粉末製造の単純なステップ後の固体物への圧縮固化が含まれるが、最終生成物が少なくとも同等の特性を有し、精

錬又は鋳造材料よりも低コストとなるような方法を最適化するために相当な開発が現在進行中である。
チタン合金部品への潜在的な粉末冶金のひとつには圧縮固化前の元素金属粉の直接混合が含まれる。現在、クロル法によるチタンスポンジ微粉が用いられるが、主な欠点は高い残留不純物量（主に塩素）であり、これが最終材料における多孔性の原因となる。その他の粉末冶金代替には熱間等静圧圧縮成形にかけられるチタン合金粉の直接使用が含まれる。いくつかのプログラムが現在このようなチタン合金粉の最適化に含まれている。結果がきわめて有望であるが、すべてには開始材料としてクロルチタンが含まれる。このような既存の粉の使用には費用のかかる精製ステップ及び合金ステップが含まれる。
本開示は、高純度チタン粉及び／又はインゴットの直接的及び連続的製造のための新しいプラズマ法を開発するための調査結果である。クロルとハンター法の前述のステップ（１）及び（２）はこの方法において留置されるが、ステップ（３）、（４）、及び（５）は単一の高温法に代えられる。この新しい方法により$TiCl_4$から高純度チタンを直接製造し、その後の精製ステップの必要性を除去することができる。
本法において遭遇する収集条件により、得られるチタン生成物は、粉末冶金への基本混合法に適した粉末又はインゴットもしくはスポンジ代用品のいずれかとなる。チタン合金粉末及び他の材料もこのような直接プラズマ製造システムによる単一ステップにおいて製造することができる。
プラズマ条件下のチタン形成は過去３０年にわたる文献において断続的に注目されている。報告は一般に四塩化チタン又は二酸化チタンの水素還元に関係し、ナトリウム又はマグネシウムの還元が散見されている。
四塩化チタンのための水素の使用については、アーク炉において試験されている。２１００Ｋで部分的な還元のみが起こる。同じ反応システムはプラズマ炎においてさらに集中的に試験されており、部分塩化チタンの製造（ドイツ特許１，１４２，１５９、１９６３年１月１０日）及びチタン金属（日本特許６８５４、１９６３年5月２３日、同７４０８、１９５５年１０月１５日、米国特許３，１２３，４６４、１９６４年3月３日）に特許が付与された。
初期の熱力学的計算では、水素による４塩化チタンの金属チタンへの還元は２５００Ｋで開始することが示されたが、このシステムは単純なものではない。計算では部分塩化チタンの形成がその温度域において熱力学的にさらに好ましいことがわかる。
米国特許第３、１２３、４６４号（１９６４年3月３日）では、液体チタンへの四塩化チタンの還元は、少なくともチタンの沸点（３５３５Ｋ）、好ましくはこれを超える温度で反応物（$TiCl_4$及びH_2）を加熱することによりうまく実施することができることが開示されている。このような高温では、四塩化チタン蒸気が原子水素により有効に還元されると同時に、H_2のＴｉにおける溶解又はＴｉとの反応の傾向がわずかであり、形成されるＨＣｌはわずかに約１０％解離し、部分塩化チタンの形成ははるかに有利でないことが開示されている。チタン蒸気生成物は、鋳型をオーバーフローする約３０００Ｋで水冷却鋼コンデンサにおいて液体に凝縮されるか、又は水素により粉末に逆冷却され、ビンに収集される。液体チタンはガス状副産物又は不純物のみを含むガスから凝縮されたため、水素を除き、その純度は高くなることが予想された。
日本特許７４０８（１９５５年１０月１５日）には、次の通り反応条件が記載された。$TiCl_4$とH_2（５０％以上）の混合物を、$4\times10^{-3}m^3$／分の速度でタングステン電極の５ｍｍ内径のノズルに通し、１５ｍｍの間隔で別の電極に放電（３７２０Ｖ及び５３３ｍＡ）させる。こうして得られる粉末結晶を真空で加熱し、純度９９．４％のチタンを生成する。
上記の特許のいずれにおいても、エネルギー消費は明確に記載されていない。工業規模で水素還元法を開発する試みはスカル融解炉を用いて行われているが、その努力は中断した。さらに最近、少量のチタニウムが水素プラズマにおいて製造されていたことが開示されたが、これはその後、生成物が実際にチタンカーバイドとして確認された際に取り消された。

要約すると、水素プラズマにおける$TiCl_4$を処理する試みは、きわめて高い温度（＞４０００Ｋ）に達しない限り、部分的な還元、すなわちチタンとその部分塩素の混合物が可能であることを示しているように思われる。以前の研究者は、気相チタンのきわめて急速な選択的凝縮が、システムの好ましくない熱力学を克服するために必要であると結論づけている。

本装置及び方法の第２の具体的な用途は、メタンからのアセチレンの製造に関する。

天然ガス（メタンが主な炭化水素）は、米国において価値の低い利用されていないエネルギー源である。莫大な天然ガス埋蔵量が米国大陸の遠隔地域に存在することが知られているが、このエネルギー源はその地域から経済的かつ安全に輸送することはできない。天然ガスを高価値の炭化水素に変換することは数十年間にわたり研究されているが、現在の経済における成功は小さい。

最近、化学薬品の原料として天然ガス（燃やされる）のアセチレンへの変換技術の評価に努力がなされている。油田や安価な労働と関連した大きな天然ガス資源の利用可能性は、天然ガスをアセチレンと、特にこの地域の世界において魅力的な化学薬品が製造されると思われる。

アセチレンはプラスチック製造又は液体水素燃料へ触媒反応により変換できる原料として用いることができる。開始原料としてC_2H_2の融通性は公知であり認識されている。プラスチック用の現在の原料は石油化学原料から得られる。こうした石油化学原料を生成する内外の油埋蔵量は減少しており、これが石油化学原料の代替物の探索に向けられている。したがって、アセチレンに基づく原料における関心は現在、回復している。

液体炭化水素へのメタンの熱交換には間接的・直接的方法が含まれる。従来のメタノール－ガソリン（ＭＴＧ）法及びフィッシャー－トロプシュ（ＦＴ）法は、このような間接的変換法の２つの主な例であり、これらは最終生成物へ変換する前の合成ガスへのメタンの改質を含む。こうした費用のかかる吸熱法は高温かつ高圧で操作される。

メタンの軽オレフィン（例えば、C_2H_4）さらに液体炭化水素への直接的触媒変換の研究は、天然ガス変換技術における最近の注目点となっている。酸化結合、酸化水塩素化、及び部分酸化は直接的変換法の例である。こうした技術には、高圧、中等度の温度、及び触媒の使用による操作尾が必要である。直接的天然ガス変換法のための特殊な触媒の開発はこうした技術の進歩に対する最も大きな課題である。こうした方法の変換収率は低く、これらを実施することは間接的方法に比べて費用がかかり、その技術は照明されていない。

軽オレフィンは、メタンから水素のきわめて高温（＞１８００℃）の抽出後に炭化水素基を結合することにより形成することができる。反応$2CH_2・・・＞C_2H_2＋3H_2$によるアセチレンへのメタンの高温変換が一例である。このような方法は、現在も用いられている。

メタン－アセチレン変換法では現在、逆反応を防ぐために低温液体炭化水素冷却剤が用いられる。これらのうちおそらく最もよく知られているのが、多年にわたってドイツで商業的に用いられているヒュールズ法である。ヒュールズの電気アーク反応器では、高温アーク（１５００～２０００Ｋ）とメタン原料との「直接的」接触により電気エネルギーを変化する。生成ガスは水及び液化プロパンでで冷却し、逆反応を防ぐ。アセチレンの単層収率は、ヒュールズ法で４０％未満である。全体的C_2H_2収率は、アセチレン及びエチレン以外の全炭化水素を再利用することにより５８％まで増大する。

商業的使用において、ヒュールズ法は、単層効率が比較的低く、冷却ガスから生成ガスを分離する必要があるという点でわずかにしか経済的でしかない。ドイツ政府による補助金により、製造においてこの方法は維持されている。

ウェスティングハウスは、アセチレンを生成する天然ガス分解用に水素プラズマ反応器を使用している。プラズマ反応器においては、水素をアークゾーンに供給し、プラズマ状態に加熱する。５０００Ｋを超える温度での高温H_2プラズマの出流はアークゾーン以下で天然ガスと急速に混合し、電気エネルギーは間接的に原料に変換される。高温生成ガスは、ヒュールズ法と同じく液化プロパン及び水により冷却し、逆反応を防ぐ。しかし、ヒュールズ法の場合と同じく、冷却ガスからの生成ガスの分離が必要である。アセチレン及び

エチレン以外の全炭化水素の再利用により全体的収率は６７％に増大すると報告されている。天然ガス変換のためのH_2プラズマ法はベンチスケールで詳細に試験されているが、パイロットスケールでの開発及び実証がさらに必要である。
ノルウェーの化学工業調査財団（ＳＩＮＴＥＦ）は同心抵抗加熱性黒鉛管からなる反応器を開発している。メタンの反応分解は、温度が１９００～２１００Ｋである管間の狭い環状空間で起こる。操作において、環における炭素形成により重要な操作上の問題が起きる。また、液化冷却を用いて、反応生成物を冷却し、逆反応を防ぐ。上述した従来の２つのアセチレン生成法では、冷却ガスからの生成ガスの分離が必要である。抵抗加熱性反応器による全体的な多層アセチレン収率は約８０％であり、この方法はパイロットプラントレベルで試験されている。
ヒュールズ反応器のように、現在の高速冷却反応器では電気アークプラズマ法を用いてメタンを分解することができるが、逆反応を防ぐために冷却剤は不要である。
発明の開示
本発明は、反応器質の入口端に反応物を噴射し、反応物を急速に加熱し、反応室の出口端に向かって流れる高温反応物流を生成することにより所望の最終生成物を製造するための反応器及び方法に関し、反応器室は反応室の出口端に隣接した位置での熱力学的に安定した反応生成物として反応物流内で所望の最終生成物が得られる選択平衡温度に反応物流を加熱させるために十分な所定の長さを有し、ガス流を反応器室の残りの端内に同軸方向に配置された制限的収束発散ノズルに通過させ、ノズルを軸方向に流れると同時に断熱膨張及び等エントロピー膨張の結果として熱エネルギーを運動エネルギーに変換することにより、ガス流を急速に冷却し、逆反応を最小限に抑えることにより、流れるガス流内に所望の最終生成物を保持し、その後に冷却すると共に、ノズルから出る所望の最終生成物及び残りのガス流の速度を緩徐にする。急速加熱ステップは、プラズマアークガス流を反応器室の入口端におけるプラズマトーチに導入し、その出口端に向かって延在する反応器室内にプラズマを生成することが好ましい。
【図面の簡単な説明】
図１は、反応器システムの断面図である。
図２は、反応器室及び収束発散ノズルの拡大断面図である。
図３は、反応器装置におけるガス速度の関数としての温度、圧力、比体積及びノズルスロート部を示す図である。
図４は、温度の関数としての四塩化チタン及び水素システムにおける平衡濃度を示すグラフである。
図５は、温度の関数としてのアルゴンガスを加えた四塩化チタン及び水素システムにおける平衡濃度を示すグラフである。
図６は、固体炭素析出によるメタン分解システムにおける平衡濃度を示すグラフである。
図７は、保護される固体炭素析出によるメタン分解システムにおける平衡濃度を示すグラフである。
発明を実施するための最良の形態
本開示に記載された操作の高速冷却反応器及び方法は、高温で熱力学的に安定した材料を生成するために熱プラズマなど高温加熱手段において利用可能な高温（５，０００～２０，０００℃）を利用する。これらの材料には金属、合金、金属間化合物、合成物、ガス及びセラミックスが含まれる。
プラズマ及び反応物追加入口から下流に位置した収束発散（Ｄｅ　Ｌａｖａｌ）ノズルにより、流れるガス流における運動温度が急速に低下する。これにより、全化学反応が有効に「凍結」又は停止する。ガスが平衡状態を達成することなく急速に冷却すると同時に所望の最終生成物が有効に収集される。高温ではプラズマにおいて生成されるが、低温では熱力学的に不安定又は入手不可能であるこうして得られた最終生成物は、結果として生じる相変化（ガス－固体）又は低い平衡状態に冷却することによる安定化（ガス－ガス）により収集することができる。
本発明による高速冷却反応器及び方法について、プラズマトーチ及びプラズマアークガス

流を含む急速加熱手段に関して以下に説明する。しかし、急速加熱手段には、レーザー、及び酸素／水素火炎など適切な燃料の酸化により生じる火炎も含まれることがわかる。
超高速冷却装置の概略図を図１に示す。閉鎖軸反応器室２０には１端における入口（左）及び残りの１端における出口（右）が含まれる。
プラズマトーチ２１は反応器室に隣接して位置決めされている。トーチ２１は、ガス流が反応器室２０の入口に送られると同時に結果として生じるプラズマ２９内の入りガス流を熱分解する。
プラズマは少なくとも部分的に（１～１００％）イオン化される高温層ガスである。プラズマはガス原子、ガスイオン、及び電極でできている。混合相において、プラズマは電気的に中性である。熱プラズマはガスを電気アークに通すことにより生成することができる。電気アークは、アークを通過する数マイクロ秒以内にきわめて高温に抵抗性及び放射性に加熱することによりガスを加熱する。プラズマは９０００Ｋを超える温度で典型的に層状である。
プラズマはこのようにしていかなるガスでも生成することができる。これにより、ガスが中性（アルゴン、ヘリウム、ネオン）、還元性（水素、メタン、アンモニア、一酸化炭素）になるとプラズマにおける化学反応に対してすぐれたコントロールが得られる。酸素又は酸素／アルゴンガス混合物を用いて金属酸化セラミック及び合成物を生成する。その他の窒化、ホウ化、及び炭化セラミックは、これらの材料の合成のための正確な化学的環境を達成するために窒素アンモニア、水素、メタン、又は一酸化炭素などのガスを必要とする。
プラズマ発生トーチの詳細は公知であり、本発明を当業者に理解させるためにこの開示において詳細を述べる必要ない。
プラズマガスの流入を矢印１で示す。プラズマガスは反応物又は不活性物質としても用いることができる。１つ以上の反応物（矢印３０）のガス流は通常、分離してプラズマ２９に噴射され、反応器室２０の下流出口に向かって方向づけられる。反応器室２０を軸方向に移動するガス流にはプラズマアーク又はキャリヤーガス内に噴射された反応物が含まれる。
反応物材料は通常、アークがプラズマ発生器又はトーチの環状陽極に付着する位置の下流に噴射される。アーク部に噴射される材料には、天然ガスからエチレン及びアセチレンを製造するためのヒュールズ法において用いられるような天然ガスが含まれる。
気体又は液体は噴射反応物の好ましい形態である。固体は噴射できるが、通常、ガスが冷却する前に急速に流れるプラズマガスにおいて生じる化学反応には気化するのが緩徐すぎる。固体を反応物として用いた場合は、それらは通常、プラズマに噴射する前にガス又は液体状態に加熱される。
収束発散ノズル２２は反応器室２０の出口内に同軸方向に位置決めされる。ノズルの収束部又は上流部はガスの通過を制限し、反応器室２０内の高温ガス流の滞留時間を調整し、その内容物が熱力学的平衡に達することを可能にする。ノズル２２の収束部を通過する際にガス流の断面サイズに生じる収縮は、回転運動及び振動を含むランダムな方向からのガス分子の運動を、反応器室軸に平行な直線運動に変化させる。反応器室２０の大きさ及び入りガス流速度は、制限的ノズルスロート内に音波速度を達成するように選択される。
ガスの拘束流がノズル２２の発散部又は下流部に入ると、ノズル出口の円すい壁に沿って容積が徐々に増大する結果、圧力が超高速に低下する。こうして生じた圧力の変化はガス流の温度を新しい平衡状態に低下させる。
周囲温度での水素など追加の反応物をノズル２２（矢印３２）の発散部に接線方向に噴射し、ガスが冷却すると同時に反応を完了又は逆反応を防ぐことができる。追加の反応物のための供給入口を図１の２３に示す。
符号２４及び２５は、反応器室２０の二重壁構造のための冷却剤入口及び出口を示す。冷却剤流は矢印３３及び３４により示す。ノズル２２の壁及びそこから下流の同軸冷却室２６も物理的に冷却し、それらの内壁表面に沿って反応を最小限にする。
反応粒子は２７に略示したサイクロンセパレータ内に集めることが可能である。液体窒素

トラップなど下流液体トラップ２８を用いて、ガス流が真空ポンプ２９に入る前にガス流内の塩化水素及び超微細粉など反応器生成物を凝縮及び収集することができる。
図２はさらに、収束発散（収束発散）ノズルの詳細を示す。図２では図１と同じ参照符号を用いる。ノズルの寸法の適切な選択により、反応器室２０は大気圧で又は加圧条件下に操作することができるが、ノズル２２から下流の室２６ははポンプ２９の操作により真空圧で維持される。ガス流がノズル２２を横切る際に発生する突然の圧力の変化により、ガス流が瞬間的に低い平衡状態となり、さらに冷却条件下に発生する望ましくない逆反応を防ぐ。
自由に流れるプラズマ内の材料の典型的な滞留時間は、ほぼ数ミリ秒である。プラズマガスとの混合を最大限にするには、反応物（液体又は気体）を小さなオリフィスを通して加圧下（１０～１００大気圧）に噴射し、浸透に十分な速度を達成し、プラズマと混合する。プラズマ内での相変化が不要となり、反応器の運動を改善するため、できればガス状又は気化反応物を使用することが好ましい。また、反応物の噴射流はプラズマガスの流れに対して垂直（角度９０°）に噴射しする。場合により、この角度９０°に対し３０°までのプラスマイナスの偏向が最適となる。
プラズマの高温は急速に液体材料を気化し、ガス状分子スピーシーズを分離し、それらの原子成分とする。各種金属（チタン、バナジウム、アンチモニー、シリコン、ウラニウム、タングステン）、金属合金（チタニウム／バナジウム、チタン／アルミニウム、チタン／アルミニウム／バナジウム）、金属間化合物（アルミナイトニッケル、アルミナイトチタン）、及びセラミックス（金属酸化物、窒化物、ホウ化物、及び炭化物）は液状又はガス状で金属ハロゲン化物（塩化物、臭化物、ヨウ化物、及びフッ化物）を、陽極アーク付着点から適切なガス下流のプラズマ及びトーチ出口又は反応器室の長さに沿って噴射することにより合成することができる。二酸化チタン及び酸化アンチモニーは、本発明により生成されるとくに好ましい超微細粉である。固体金属ハロンゲン化物は気化され、液体又はガスとしてプラズマに噴射され、反応運動を改善する。
反応室２０は好ましい反応が発生する位置にある。これはプラズマアーク入口から下流で開始し、ノズルスロートで終了する。これには反応物の噴射／混合及び生成物形成が発生する反応器領域が、及び冷却ノズルの収束部が含まれる。
反応器室内における温度要件及びその寸法形状はそれぞれの最終生成物の豊富な量と平衡状態を得るために必要な温度に対して特定される。
反応室２０の長さに沿った温度の傾きとガス流パターンとの間には本質的な違いがある。プラズマアーク入口において、流れは混乱し、温度の高い傾きが認められ、反応室軸で約２０，０００Ｋの温度から反応室壁では約３７５Ｋとなる。ノズルスロートでは、ガス流は層状であり、その制限的開口部ではきわめて低い温度の傾きが認められる。
反応室はきわめて熱く、化学活動が激しい区域であるため、温度及び化学活動と融和性である材料の反応器室を構成し、反応物からの化学的腐食を最小限に抑えると共に、結果として生じる強度なプラズマ放射からの融解減成及びアブレーションを最小限にする必要がある。反応器室は通常、水冷却ステンレス鋼、ニッケル、チタン、又はその他の適切な材料で構成される。また、活発な化学的・熱環境に耐えるように反応器室はセラミック材で構成することができる。
反応室壁の内部は、放射、対流及び伝導の組み合わせにより加熱される。反応室壁の冷却は、それらの表面における望ましくない融解及び／又は腐食を防止する。このような冷却をコントロールするために使用されるシステムは、予想壁温度での反応器室内の反応物に対して不活性でなければならない選択壁材により可能となるできるだけ高温で壁を維持する。これは、対流及び伝導によってのみ加熱されるノズル壁についても言えることである。
反応器室の寸法はプラズマ及び反応物ガスの再循環を最小限にすると共に、ノズルスロートに入る十分な熱（エンタルピー）維持し、減成（望ましくない逆又は副反応化学）を防止するように選択する。
反応器室の長さは実験的にまず、ユーザーが目標反応閾値温度を設置できる範囲の伸張管

を用いることにより決定しなければならない。次に、反応器室は、反応物が高い反応温度で十分な滞留時間を示し、平衡状態に達すると共に所望の最終生成物はの形成を完了するのに十分な長さに設計することができる。このような反応温度は最小約１７００℃から約４０００℃の範囲であることが可能である。

反応器室２０の内径は、プラズマ及び移動ガス流の流体特性により決定される。これは必要なガス流が可能となるよう十分に大きくしなければならないが、反応器室の壁に沿って望ましくない再循環性の渦や停滞域が形成されるほど長くあってならない。このような有害な流れパターンにより、ガスは早期に冷却され、副塩化物や炭素など望ましくない生成物が析出される。通常、反応器室２０の内径は反応器室の入口端におけるプラズマ直径の１００～１５０％の範囲としなければならない。

ノズル収束部の目的は、壁に対する熱喪失を最小限にして高温ガスを急速に制限的ノズルスロートに圧縮して入れる共に層流及び最小限の乱流を維持することである。これには最初の急勾配（＞４５°）及びノズルスロートへ至る小さい角度（＜４５°）への円滑な移行を維持する直径の高いアスペクト比が必要である。

ノズルスロートの目的は、ガスを圧縮し、流れる高温ガス流における音波速度を達成することである。これにより高温ガスの任意エネルギー内容物がガス流の軸方向における並進エネルギー（速度）へと変換される。これにより、ガスの運動温度は有効に低下し、ほぼ瞬間的にその後の化学反応が制限される。ノズルスロート及びノズルの下流発散部において達成される速度は、反応器室とノズルの下流発散部との圧力差によりコントロールされる。この目的のために、陰圧を下流にかけ、陽圧を上流にかけることができる。

ノズル発散部の目的は、音波から超音波でノズルを出るガスを円滑に加速し膨張させることであり、これによりガスの運動温度がさらに低下する。

実用における「円滑な加速」という語は、収束壁からの分離の減成影響を受けることなく、また乱流を誘発することなく３５°未満の小さな発散角度の使用を必要とする。収束壁からの膨張ガスの分離は、壁とノズルスロートを出るガス噴射との間の一部分のガスの再循環を引き起こす。次にこの再循環は膨張ガスの局所的再加熱及び望ましくない減成再反応につながり、所望の最終生成物の収率を低下させる。

この反応器で見られる超高速急冷現象は、収束発散ノズルによる修正された断熱膨張を介してガスの熱エネルギーを運動エネルギーに急速に変換することによって達成される。そのプロセスでガスの温度および圧力が超高速で低下し、ガスが超音速に到達する。最初に、所望の最終生成物がそれと平衡の他の反応生成物より安定するレベルまで、反応器室の反応体の温度を上昇させることが重要である。これは通常、所望の最終生成物の自由エネルギーが、残りの反応生成物と比較して高い選択温度で減少する結果である。しかし、この都合の良い機会は、高温の反応器では寿命が非常に短い（＜10^{-3}秒）。反応生成物の最大変換を安定させるためには、現れたガスを選択した冷却温度より下に急速に冷却して、強制的により低い平衡状態にし、これによって最終生成物の分解を防止することが必要である。

この反応器の急冷現象を理解するには、反応器の幾何学的形状の変化の関数として、ガスの温度、圧力および速度の変化を調査することが必要である。

反応器ノズル２２（図２）は、３つの区間に分割することができる。つまり収束反応室１０、ノズルスロート１１および発散急冷室である。スロート領域の入口角、スロートの断面積、およびスロートの後の発散角度はすべて、プラズマ・ガスの温度、圧力および速度プロフィールに影響を与える。

収束発散ノズルの中で、ガスはより高圧P_0からより低圧P_1へと流れる。ガスがノズルを通過する間、熱エネルギーから運動エネルギーへの急速な変換がある。この運動エネルギーは、ノズルから放出された後のガスを高速にする。ガスは低速で変換区間に入り、発散区間をより高速で出る。

ノズルのスロートの中のガスの速度は、断熱膨張を想定すると、音速値に到達する。ノズルスロートを通ってガスが加速すると、ガスの温度がそれと同時に急落する。高速冷却の結果、初期のガス温度（T_o）はノズルから出るとより低温（T_1）に落ちる。ノズルによ

るこの急速な急冷は、高温気相反応の高温平衡生成物を凍結する。収束発散ノズル内の断熱膨張による圧力および温度の低下は、下式で説明される。

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

P_0、P_1、T_0は、それぞれガスの初期および最終圧力および温度である。γはC_p／C_vの割合であり、C_pおよびC_vはそれぞれ一定の圧力および体積での熱容量である。２５００Ｋで、Ａｒのγは１．６６、H_2は１．３０、C_2H_2は１．１１である。この式を用いて、ガスの最初と最後の圧力が分かっている場合のノズルスロートによる温度低下、またはその逆を推定することができる。質量流量ｍは、ノズルスロートの断面積（A^*）、スロートにおけるガスの速度（Ｖ）および比体積（Ω）に関連づけられる。

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

Ｖ／ΩにT_o、P_0、γ、Ｍ（分子重量）およびＲ（気体定数）を代入すると、式は次のようになる。

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

この式は、今日までに製造された反応器に使用したノズルの直径の設計を導くのに使用されている。定数γ（アルゴン・プラズマで有効）を仮定したにもかかわらず、この式は、温度、圧力、分子重量およびノズル直径の関数としての質量流量を予測するのに、実験結果と比較して非常に正確である。

マッハ数（Ｍａ）での膨張ガスの速度は、下式によって温度（Ｔ）、圧力（Ｐ）、密度（ρ＝Ω^{-1}）およびノズル面積（Ａ）と関連づけられる。

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

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

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

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

上記の最後の式で、A^*はノズルのスロートにおける断面積で、Ａは収束発散区間の断面積である。式にT_0／Ｔを代入すると、下式になる。

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

第３図は、γ＝１．３（H_2）の場合のガス速度（Ｍａ）の関数として、ノズルスロートを通るＴ／T_0、Ｐ／P_0、Ω_0／ΩおよびＡ／A^*のプロットである。これは、ノズルを出るとガスの温度および圧力の両方が急速に抑圧することを、明らかに実証している。その結果、高速ガスの速度はガスタービンに提供され、電気としてエネルギーを回復し、プロセスを補う。

試験的なケース（Ａｒが９５％でH_2が５％のプラズマを使用）では、Ａ／A^*＝４、Ｍａ＝２、γ＝１．６６の場合、最終的な温度は、ほぼ４分の１に低下する。このタイプの温

度低下は、急冷ノズルによって容易に達成することができる。反応器の急冷室の最終温度が５００Ｋの場合、急冷ノズルの前の初期温度は、約２０００Ｋとなる。

実施例１－チタン

四塩化チタンからチタンを生成するための好ましい方法は、四塩化チタンの蒸気および水素を、チタンと塩素に分解するために、プラズマガスとしてアルゴンと水素の混合物（容積比で、９５％アルゴン、５％水素）を用いて１２ｋＷで動作している熱プラズマトーチ内に注ぐこと、次いで得られた熱ガスを急速に膨脹することおよびチタンを固体金属元素の状態に維持するために別の水素で冷却することを含んでいる。

反応チャンバの直径および長さ（６．０ｍｍ×７００．０ｍｍ）は、ノズルスロートの入り口において最低４０００Ｋの温度を保持しながら最大の混合を得るために選択された。

反応チャンバ、収束発散ノズルは、腐食を減じるためにニッケル２００合金から構成した。ベル形状の収束ノズル、ノズルスロートの直径の発散角、および発散ノズルの出口の直径の寸法を計算するために基準式を使用した。

反応物：　四塩化チタン液および水素ガス

プラズマトーチ：　－１０ｋＷ実験用プラズマトーチ

－３０Ｖｏｌｔｓ、４００Ａｍｐｓ

－陰極：　水冷の銅内のトリア処理したタングステン

－陽極：　水冷の銅シリンダ　直径６．０ｍｍ×長さ２０．０ｍｍ

プラズマガス：　９５％アルゴン、５％水素。平均的な全ガス流量は２３．６リットル／分に保持された。

反応物の噴射物：　プラズマプリュムがプラズマトーチから出る地点におけるガス状（２００℃）の四塩化チタン。熱四塩化チタン噴射チューブ、反応チャンバおよび収束／発散ノズル部は腐食を最小限とするためにニッケル２００合金から構成した。

噴射速度：　蒸気化された四塩化チタンは１０．０から１５．０ミリリットル／時間の速度で噴射された。これにより、時間当たり５グラムのチタン金属粉末の生成速度が得られた。

反応チャンバ：　水冷のニッケル２００シリンダ　６．０ｍｍ×２０．０ｍｍ

収束ノズル：　半径２．０ｍｍのベル形状のもの

ノズルスロート：　基準式から決定された、長さ２．０ｍｍ×１．０ｍｍのもの

発散ノズル：　直径１２．０ｍｍに広がる１４°の夾角を備えた円錐形状のもの

冷却部：　水冷のステンレス鋼、直径１２．０ｍｍ×６００．０ｍｍ

サイクロンコレクタ：水冷のステンレス鋼、高い入口および出口速度を保持するために、入口および出口の直径が１２．０ｍｍ、内側の本体直径５０．０ｍｍのもの

オフガスのクリーンアップ：　生成物の収集後、ＨＣｌガスおよび残余のチタン粒子を機械式の真空ポンプに入る前に取り除くために、プロセスガスを液体窒素コールドとラップおよびＨＥＰＡフィルタを通過させた。

真空システム：　ノズルスロートから下流の圧力を５．０から１０．０トル（ｍｍＨｇ）に保持するために機械式の真空ポンプを使用した。

図面の第１図および第２図は、金属含有化合物から金属元素を回収するための検査装置に関するものである。この示された好ましい実施例においては、金属元素はチタンであり、また金属含有化合物は四塩化チタンである。なお、例示した装置は、逆反応を防止するために化合物のプラズマ処理を非常に迅速に終わらせることが必要な他の金属および化合物に対しても適用できるものである。

反応チャンバの入口に位置するプラズマトーチ２１は、金属含有化合物および１つまたはそれより多くの反応物からなる流入ガス状の流れを熱的に分解し、得られたガス状の流れはキャリアガスとともに反応チャンバ２０を軸方向に通って移動する。得られた熱いガス状の流れは次いで、同軸状の収束－分散ノズル２２を通って注がれる。ノズル２２の収束部１０は反応チャンバ２０内における熱いガス状の流れの滞留時間を制御し、これによりその容積が熱的な平衡に到達する。同様に、熱いガスの流れが流線形化され、それらの挙動が中央ノズル軸に沿ってランダムな動作から直線的な動作となる。ノズル２２の発散部

１２は、この流れを非常に迅速に圧力が減じるようにするものである。通常は雰囲気温度において、ノズルを通過する際に、急冷ガスの流れは入口２３を通して、熱いガス状の流れに導入することによりなされる。これにより、熱いガス状の流れの容積が金属元素を凝縮する速度で迅速に冷却され、平衡生成物の形成が阻止される。

プラズマ還元は、核形成の開始が加熱されたガス状の流れの収束する／拡散するノズル形状を通過することにより制御される、準平衡温度急冷シーケンスに基づくものである。本システムのテストの結果から、本プロセスの可能性が示された。粉末生成物は極めて微細（－２０ｎｍ）である。

$TiCl_4$の完全な解離のために必要な条件は、熱力学的な平衡を前提としてエネルギー最小化技術を使用することで予測できる。図４は１ａｔｍにおける$TiCl_4+2H_2$に対する温度の関数としてのスピーシーズを示したものである。アルゴンが考慮された場合（９６％まで）、基本的には相対的なスピーシーズの分散における変化はない。図４に示したように、$TiCl_4$が加熱されるにつれて、温度が５０００Ｋを超えるまで塩素が取り除かれ、実質的にＴｉ、Ti^+、Ｃｌ、Cl^-、ＨＣｌおよびH_2だけとなる。なお、化学量のＨＣｌの生成に対して相対的に必要な水素の量が３２：１に増大するのとともに、この図表は低い温度にシフトする（図５）。すべての場合において必要なことは、良い混合およびプラズマ内における反応物の十分な滞留時間である。

プラズマシステム内における蒸気からの均質な（ガス相）粒子の核形成が理論的に考察され、またこのような問題が容易に得られるように発表され討論された。均質な核形成の開始は、衝突によって生じる小さな原子のクラスタの形成に依存している。通常、クラスタの蒸発速度が凝縮密度よりも重要であり、粒子のクラスタが成長しない。なお、十分に低い温度においては、蒸気は過飽和し、凝縮速度は劇的に低くなる。これにより、粒子が核形成が破裂して小さいサイズの粒子が増大する。

迅速に冷却するプラズマシステムにおいて、温度T_0および圧力P_0において平衡なガスが温度と圧力が突然低下する場合を考察する。６０００ＫにおけるＴｉ－Ｃｌ－Ｈに対しては、公表された結果から、化学的な平衡が１０ｎｓｅｃより短い時間であることが推定される。この温度では反応物は十分に平衡状態にある。プラズマ冷却によりこの特性時間が特別なＴおよびＰまで増大した際、冷却速度は平衡速度よりも大きくなってプラズマの構造が凍結される。さらに温度が低くなると、１つのコンポーネントのサブシステムの蒸気圧が飽和蒸気圧よりも大きくなり、核形成が起きる。このサブシステムがチャージされるときには、凝縮がそのスピーシーズに対して高められる。

安定な$TiCl_x$、ｘ＝２、３、４の化合物を無効にするために図４に示された自由エネルギー平衡状態を考慮した場合、ガスは５０００Ｋより上の温度で凍結されなければならない。水素が過剰に存在する場合には、この温度は約３０００Ｋ（図５）まで減じることができる。混合物をより一層低い温度で凍結することで、$TiCl_x$蒸気の量を多くすることができる。ところが、これらの副塩化物の蒸気圧が飽和まで達しない場合、これらは凝縮しない。このため、平衡反応チャンバの温度をより低い温度まで下げることが可能である。これにより、Ｔｉがガス状の副塩化物の形態でロスとなる。以上より、より高い温度での急冷により所望の最終生成物の収量が改善される。

すべての温度におけるＴｉ－Ｃｌ化合物の飽和蒸気圧はＴｉよりも大きく、Ｔｉ金属を選択的に凝縮することは可能である。水素の存在により、ＨＣｌおよびＴｉＨをガス相において形成することで塩素原子からチタンを隔離することができる。

Ｔｉ－Ｃｌ－Ｈ－ＡｒプラズマからＴｉを凝縮するための実験的な条件は、速度係数の特定値およびプラズマが凍結する初期温度および圧力T_0およびP_0に依存する。生成物はまた、プラズマの冷却速度および反応器の形状に依存する。当然ではあるが、急冷の間においてすべての反応通路が同じ温度で「凍結」するのではない。

超音速流れの用途において使用される収束／分散ノズルの形状は、拡散の間においてプラズマが「凍結」する温度急冷速度および濃度の両方を制御する可能性を提供するものである。収束－発散ＤｅＬａｖａｌノズルおよび関連したＰｒａｎｄｔｌ－Ｍｅｙｅｒ拡張プロセスは圧縮可能な流体流れに関する標準的なテキストにおいて検討されている。このよ

うな拡散ノズルにおいては、熱いガスは適当な等エントロピー拡散を経て、ガス内のエネルギー（エントロピー）は拡散ノズル内における単一方向の速度に変換される。出口圧力が十分低いときには、音速に達することも可能である。実際に行われる非断熱拡散は、温度サーチの結果における助けとなる。

アルゴンあるいはアルゴン－水素プラズマ内に噴射された$TiCl_4$ガスでの多くの予備実験が行われた。反応器の寸法および形状が変えられた。スロート出口におけるガス急冷のための準備がなされた。広い範囲のパラメータに亘るかなりな量の微細（＜１００ｎｍ）な金属粉末の生成が首尾よくなされた。

この種のシステムにおける窒素ガス不純物により固体のNH_4Clが生成し、これは、水素、酸素の不純物を流す際に約４００℃での熱処理により生成される（黒い）粉末から分離することができ、TiO_2が生成される。最終生成物内の唯一の塩素は、塩化アンモニアに付随したものであり、この生成物は塩素を除去することで改質できる。ＨＣｌは、ポンプシステムの下流に位置するコールドトラップ内に凝縮される。

生成された粉末は黒色である。こうして生成された生成物はＳＥＭにより分析され、Ｅｎｅｒｇｙ Ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ Ｓｐｅｃｔｒａ（ＥＤＳ）により特徴付けされた。ＳＥＭ走査により粉末は微細な構造であることが示された。典型的なｘ線回折（ＸＲＤ）走査は特色のないもの（フラット）であった。結晶構造および短いレンジの配列はなかった。電子回折パターンによりこの結果が確認された。本システムによる金属チタンの最大収量は５ｇ／時間である。塩素を１００％含有していない。

プラズマシステムへの追加された水素は塩素原子に結合し、またＴｉＨ粉末を生成した。水素の存在は、これによって粉末が比較的に容易に扱えるようになり、また金属生成設備をスケールアップするために重要である。粉末は、数週間の間空気中に放置された場合、白色に変わって、金属の酸化を示す。Ａｒキャリアガス内に少量（～１００ｐｐｍ）の酸素で拡張チャンバ内において、ＴｉＯをレーザ誘導された蛍光内においた場合について観察した。この蛍光は拡張された領域内の温度を調査するための診断として機能する。

上記した装置および方法によって粉末化された金属チタンの生成に関連して首尾よくテストを行った。生成物の収量は理論的な収量の８０％を超えた。分析により、生成された粉末は金属チタンであり、部分的に集塊したサブミクロンの粒子であった。サブミクロンの粉末生成物は１つの方向から次の方向に続いている。研究室での実験により、時間当り１／１０グラムのオーダーのチタンであるＣＶＤデポジションの速度と比較して、時間当り５グラムまでのチタンを首尾よく生産できた。

実施例２－二酸化チタン

５０ｎｍレンジにおけるTiO_2の生成が同様に既存の設備で行われた。この目的のため、$TiCl_4$がアルゴンプラズマ内に噴射され、また急冷ゾーンの直前においてO_2と混合された。今日では生成されるTiO_2のほとんどはペンキ産業において使用され、また（現在の２００ｎｍよりも）５０ｎｍのサイズが好ましい。セラミックとしての微細なTiO_2の需要もある。低い$TiCl_4$（～１グラム／時間）の流れにおける予備的な結果が結果が奨励される。

得られた二酸化チタンはルチル的な構造を有し、紫外線を阻止する優れた特性を有している。二酸化チタンの粒子は狭い範囲内において１０ナノメータあるいはそれより小さい平均直径を備えて生成され、太陽光の悪影響から人の皮膚を保護する日光阻止剤として使用される。

本プロセスは、逆反応からハロゲン化物を除去し、ガス状の流れの出口において自由金属を残しておくために反応器を動的に制御する際において還元の下流に配置される点において、チタン生成におけるすべての要求に合致している。ガス状の流れが短い滞留時間であるので、不要な原子反応は反応器内では生じない。

実施例３－アセチレン

高温反応装置におけるメタンのアセチレンへの変換は理論上次のように化学反応する。$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$。原則として、注意深く動的にメタンの熱分解を研究すると、主な副産物がタールやアセチレンブラックではなく、水素である場合に高い収率のアセチレン

が得られることがわかった。また、このような研究により水素の存在における熱分解によって炭素生成が抑制されることがわかった。
実際、他の炭化水素の範囲、特に軽オレフィン及び固体炭素は常に、反応条件があまり制御されていないと、アセチレンの副産物として生成される。平衡熱力学計算によるとアセチレンの収率は３８％であるが、プラズマ変換実験によるとアセチレンの収率は７０～８５％の高さである。固体炭素生成は１０％と低くなりうる。
このように開示されている急冷システムを使用した実験によると、メタンのアセチレンへの分解は平衡制御よりもむしろ動的に制御されることが示された。これらの結果は、高い急冷速度により高温平衡生成物を保持する機会が得られるという利点を示している。
図６及び７はそれぞれメタンのアセチレンへの変換の平衡組成を、反応において固体炭素の核形成がある場合（図６）及びない場合（図７）を示す。これらの結果から、C_2H_2が低温で平衡に「緩徐に」達することができればアセチレンブラックに分解することが明らかである。従って、アセチレン生成を最大にするために、固体炭素のアセチレンからの核形成はあらゆる温度で抑制しなければならない。従来の核形成理論から、過飽和炭化水素蒸気スピーシーズｉからの固体炭素の核形成速度Ｉ１は下記式により求められる。

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

上式においてσは表面張力、Ｐ１はスピーシーズｉの蒸気圧、及びｖはスピーシーズｉの分子量である。ＳＳはＰ１／Ｐσの率であり、温度Ｔでのその固体によるスピーシーズｉの過飽和である。ｌｎＳＳは特定温度Ｔにおけるスピーシーズｉの蒸気圧の過飽和の程度である。
炭素固体の過飽和炭化水素蒸気スピーシーズｉからの均質な核形成は次のようなシーケンスで生じる。
１．ガス位相反応は過飽和がある臨界値（＞１０５又はｌｎＳＳ≧５）を越えるまで進行する。
２．核形成は比較的短時間（１０－６Ｓ）のバーストのように生じる。
３．核形成は、ガス位相における核のあるスピーシーズが新たに生成された粒子への発散により消耗され損失することにより終結する。
上式から、化学スピーシーズからの過飽和の程度によって、ガス位相反応からの副産物の炭素核形成が制御されることは明らかである。ｌｎＳＳの計算は最も可能性のある炭素析出機構を示している。
ある従来技術の公報によるとメタンはアルゴンプラズマ噴射の流れに送られ、実験結果によると約８０％のアセチレンが反応において生成された。逆に、熱力学平衡計算によると固体炭素による平衡においてC_2H_2組成は３８％であった。その結果、アセチレンは高温準安定化合物であり、ガスがゆっくりと低温平衡に達することができると「アセチレンブラック」に分解されることが示された。表２にはＣ（ｓ）核形成のｌｎＳＳの大きさへの依存度がいくつかの析出反応毎に示されている。一方、固体炭素生成が防止できれば、平衡計算（図７）により、好ましくはアセチレンがより広い温度範囲で生成されるであろうことが示された。この計算は、メタン熱分解反応の反応機構が制御できれば、Ｃ２Ｈ２の収率は理論上の反応で最大になりうることを示している。このことにより、現在、アセチレンからの炭素固体核形成を防ぐように反応を急冷するための動的条件を識別しようという努力がなされている。

表２

反応	温度　K	Log K（又はSS）
$C(g) = C(s)$	3200	-0.18
	3000	0.17
	2800	0.59
$1/2C_2(g) = C(s)$	3400	-1.77
	3200	-1.61
	3000	0.41
$1/3C_3(g) = C(s)$	3200	-1.58
	3000	1.39
	2800	2.55
$1/2C_2H(g) = C(s) + 1/4H_2$	3000	0.86
	2500	1.17
	2000	2.8
$1/2C_2H(g) = C(s) + 1/H_2$	2000	-5.48
	1500	-8.28

図６、７及び表２からわかるように、Ｃ（ｇ）、C_2（ｇ）、C_3（ｇ）及びC_2H（ｇ）のようなスピーシーズは２０００Ｋまでの炭素析出にはあまり好ましくない。一方、C_2H_2からの炭素核形成は２０００Ｋで非常に高速で開始される。なぜならば（ｌｎＳＳ）２が非常に大きいからであり、アセチレンのアセチレンブラックへの分解が好ましい。従って、アセチレンは、２０００Ｋよりも低い温度で「緩徐に」平衡に達することができれば固体炭素に分解する。アセチレン収率を最大にするためには、噴射されたメタンとの混合後のガス温度全体が２０００～２５００Ｋの間の値に達しなければならない。これらの温度から＜５００Ｋへ非常に短時間で急冷することにより固体炭素核形成を抑制する必要がある。上述したように、この反応装置においてみられる過高速急冷現象は、収束－発散ノズルによる修正された断熱及び等エントロピーの拡張によって、ガスにおける熱エネルギーを運動エネルギーに急速に変換することにより生じる。工程において、ガス温度及び圧力は非常に早く低下し、ガスは超音速に達する。アセチレンは２０００Ｋよりも高い温度で他のアルカン又はアルケンよりも安定している。これはアセチレンの自由エネルギーが他の炭化水素に比べて高い温度で減少するという事実の結果である。しかしながらこの機会の窓口は高温熱分解反応装置において非常に短命（＜10^{-3}秒）なので、アセチレンの最大変換を安定させるためには、発生ガスを６００Ｋより下に急速冷却することにより、炭素、水素、又はアセチレン縮合生成物（タール）への分解を防ぐ必要がある。この反応装置におけるアセチレン急冷現象を理解するために、ガスの温度、圧力及び速度におけ

る変化を上述した反応装置の幾何学形状における変化の関数として調査する必要がある。最終温度がほぼ４の因数、低下した場合、これは急冷ノズルにより容易に達成可能であるが、アセチレン反応のための急冷室における最終温度が５００Ｋであると、急冷ノズルの前の初期温度は２０００Ｋ程度であろう。この温度は最大アセチレン変換（図＆）と関連があり、固体炭素の核形成は抑制されるであろう。最大C_2H_2収率を達成するために、CH_4噴射後、平均温度は２５００Ｋと２０００Ｋとの間である必要があり、その後ガス組成物を急速に＜５００Ｋに急冷することによりアセチレンを安定させる。

急冷前の最大C_2H_2生成の適切な温度領域を定めることが固体炭素核形成を最小にするために重要である。プラズマ温度は非常に高く（＞＞５０００Ｋ）プラズマガスは非常に粘着性がある。この温度は、最大アセチレン収率を得るために噴射されたメタンと混合することによって平均、２５００～２０００Ｋに冷却する必要がある。メタンとプラズマガスとをよく混合して一様に平均反応温度に達するために、プラズマガスの高い粘着性を克服する必要がある。最大アセチレン収率を安定させる機会の窓口は非常に狭く短い。従って、メタン噴射の位置及びノズルの位置を特定して、生成物を急冷することは非常に重要である。

推測概念を証明する試験においては、膨張冷却法を用いてメタンをアセチレンに変換するための、プラズマ急速クエンチ反応器を設計し、建設した。この装置は図１及び２に示すような形式で建設した。

水素ガスはメタンを反応温度にまで加熱するための反応プラズマガスとして使用するが、一方で水素は、反応系での固形炭素生成抑制剤としても機能した。必要な場合には、噴射ノズル下流領域の水素は、ノズル分岐部の冷却剤として随時使用可能である。シングルパス方式のメタン変換の初期試験においては、カーボンバランスに基づく反応生成物の組成は、アセチレン：７１％、カーボンブラック：２７％、エチレン：２％であった。生成ガスには副産物として水素ガスも含有していた。

一連の実験で得られた最高の変換成績としは、アセチレン：85％、カーボンブラック：10％、残りは他の炭化水素ガスであった。炭素系生成物の他に、副生物として水素ガスが生成した。上記の限定された範囲の試験においても、本方法は製造法としての可能性ならびに、何れの既存プロセスにも勝る卓越性を明確に示した。本方法は上記の高変換効率に加えて、以下の各種の特徴を有する；

＊本方法はアセチレン生成について、極めて高い選択性を有する。

＊製造システムは簡単で、かつコンパクトである。したがって建設費が極めて少額となる。

＊収束－発散ノズルは、熱エネルギーをを熱力学的エネルギーに変換する。噴射ノズル下流域でのガス速度は超音速と推測されており、タービン発電器の発電用エネルギーとしてこの熱力学的エネルギーを利用する可能性は、実現性が高い。

＊本方法における副生物の水素ガスは、他製品製造用の原料ガスとして使用することが可能で、一方、本製造方式における電力供給用発電機の、燃料ガスとして使用することも可能である。

＊確立された既存の化学反応プロセスを、反応器から生成したアセチレンガスに応用することにより、高価な他の化学品を製造することが可能である、

表 3

反応物	プラズマガス	噴射方法	噴射位置	C-Dノズル形状（角度）	生成物
$TiCl_4+H_2$	アルゴン/水素	$TiCl_4+H_2$ @ 180-200℃	トーチ出口から 3.0-6.0mm	C-45° ～ 鈴状D-25-6°	チタン金属+HClガス
VCl_4+H_2	アルゴン/水素	$TiCl_4+H_2$ @ 180-200℃	トーチ出口から 3.0-6.0mm	C-45° ～ 鈴状D-25-6°	バナジウム金属+HClガス
$AlCl_3+H_2$	アルゴン/水素	$AlCl_3+H_2$ @ 120-150℃	トーチ出口から 3.0-6.0mm	C-45° ～ 鈴状D-25-6°	アルミニウム金属+HClガス
$TiCl_4+VCl_3$（またはVCl_4）$+H_2$	アルゴン/水素	$TiCl_4+VCl_3$（またはVCl_4）$+H_2$ @ 180-200℃	トーチ出口から 3.0-6.0mm	C-45° ～ 鈴状D-25-6°	TiV合金粉+HClガス
$TiCl_4+BCl_3+H_2$	アルゴン/水素	$TiCl_4$液体 @ 50psi+BCl_3 (気体)50psi+H_2	トーチ出口から 3.0-6.0mm	C-45° ～ 鈴状D-25-6°	TiB_2合成微細粉セラミック
$TiCl_4+O_2$	アルゴン/酸素または酸素	$TiCl_4$(液体) @ 50psi+O_2 (気体)50psi	$TiCl_4$(液体) トーチ出口から 1-3mm	C-鈴状 D-10～25° インクルーデッド	超微細TiO_2セラミック粉
WF_6+H_2	アルゴン/水素/または水素	WF_6+(g)@ 50psi, 80-120℃	トーチ出口で WF_6(g)	C-円すい D-円すい 10-20° インクルーデッド	超微細タングステン金属粉
UF_6+アルゴン	アルゴン/水素/ヘリウム	UF_6(g) @ 40-75psi, 20-100℃	トーチ出口で UF_6(g)	C-円すい D-円すい 10-20° インクルーデッド	超微細ウラニウム金属粉
H_2+CH_4	アルゴン/水素または水素	CH_4(g) @ 50-100psi	トーチ内またはトーチ出口から 1-3mm	C-鈴状 D- 10～25° インクルーデッド	80%アセチレン少量のエチレン&カーボン
アルゴン－CH_4	アルゴン	CH_4(気体) @ 56-100psi	トーチ内またはトーチ出口から 1-3mm	C-鈴状 D- 10～25° インクルーデッド	超微細カーボンブラック粉

実施例４-他の応用例

表３は既知の最終製品に対する本製造方式適用情報の要約である。表には目的物を確実に生成した場合の、反応原料及びプラズマガスの組み合わせを列記した。水素還元により、６フッ化ウランから金属ウラニウムの製造を効率的に実施するためには、製造方式、操業条件及びガス組成について、多数の修正ならびに変更が必要となったので、より詳細な説明を以下に述べる。解決が必要となった初期の問題点はクエンチの程度が不十分であったことである。この原因は、超音速速度、収束－発散ノズルの最適条件が満足されていないこと、プラズマガスの熱容量及び温度が不十分なこと、ならびに噴射したプラズマガスと６フッ化ウランの混合均一性の不十分にあった。

収束－発散ノズルを操作するＭａｃｈ数を増加させて、クエンチ程度を改良するため、本方法での操作圧力を約４０ｐｓｉに上昇させた。

アルゴンと水素の混合物について、この昇圧状態でのプラズマ源（トーチ）の操作は、結果として、低効率（熱効率１０％以下）、プラズマ温度及びエネルギー容量（エンタラピー）の低下を招いた。この効率低下の主要な原因は低温陽極への放射による熱移動であった。この条件でのプラズマへの投入エネルギー及び得られたプラズマ温度は、効率的に反応を進行させるための必要条件となる、６フッ化ウランの完全解離達成には不十分なものであった。この問題はトーチ陽極の再設計とガス混合物の変更により解決した。再設計した陽極は直径（７ｍｍ）を大きくし、かつ、一定の領域をもたせた。ガス流速はアークの長さを伸ばすために加速し、それによりプラズマへのトーチ電圧とエネルギー投入量（エンタラピー）を増加させた。プラズマガスの組成は容積比でそれぞれ、Ａｒ：Ｈｅ：H_2＝６５：３２．５：２．５に変更した。このことにより、アーク電圧は上昇し、プラズマから低温陽極への放射熱ロスを最小にし、結果としてエンタラピー（熱容量）及び温度の両者を細大にした。一方これにより、フッ素と反応するのに十分な量の水素（$F_2+H_2 \Rightarrow 2HF$）の生成、ならびにノズルと反応器の凝縮領域における金属ウラニュームの生成をもたらした。

解決するべき最終問題はインジェクタを最適化することにより確実にUF_6をプラズマガスと「良好に」混合することであった。制御された温度（約１０℃と約１００℃との間）及び上昇圧力（４０と約７５ｐｓｉとの間）でＵＦ６を提供するであろうUF_6送りシステムが形成された。UF_6ガスはアルゴンキャリヤーガスと混合され、１００～６００ｍ／ｓの範囲の速度で横方向に投入された。これらの速度でのインジェクタの操作及びインジェクタの詰まり並びに腐食の回避にはインジェクタのオリフィスのサイズを１～２．５に低減する必要があった。最適な投入は約２００ｍ／ｓでみられた。このような条件により適切な混合が行われ、実験が成功した。

表３に挙げられた一つの非常に重要な製品は、四塩化チタンを酸素リッチのプラズマガスにおいて酸化することによって得られる超微細な二酸化チタンセラミック粉である。このシステムの使用は成功し、１０～１００ｎｍが好適な範囲であるが、５００ｎｍよりも小さな超微細な粒子サイズ範囲を生成することができた。粒子は狭いサイズ範囲内で良好に生成され、このことは粒子の９０％が２５ｎｍのサイズ範囲内であろうことを意味している。

実験室試験

チタン金属粉末を製造するための最初の実験は、本システムの開発の初期にプラズマ高速冷却処理を使用して成功裡に行われた。非伝達プラズマトーチが入力電力３ｋＷで操作された。アルゴンを液体四塩化チタンを通じて沸騰させ、飛沫同伴する四塩化チタン蒸気を伴うアルゴンがトーチ出口でアルゴンプラズマ噴流の中に噴射された。酸素還元剤はプラズマと垂直に１８０°の位置及び四塩化チタンの噴射を通じて直接プラズマに噴射された。

反応室、収束／発散ノズル及び下流冷却部は、アルミナ型セラミックで被覆された銅で構成されていた。セラミックの目的は本処理で発生するＨＣｌによる銅の腐食の防止と反応ゾーンからの熱損失の低減である。

この基本システム試験のための反応室は直径２．０ｃｍ、長さ１０．０ｃｍであった。冷却部は総合角度９０°の収束部とそれに続く直径３．０ｍｍのスロート及び２０ｃｍ長の冷却部によって直径４．０ｃｍとなる総合角度９０°の発散部からなっていた。４つの接線方向水素噴射口（直径１．０ｍｍ）がノズルのスロートから約５ｍｍ下流の位置のノズルの発散部に置いた。この位置での冷たい水素ガスを噴射することによってチタンの収率が改善するように思われた。ノズルの発散部の拡大角度を総合角度２０°以下に減らすことによってさらに良好な冷却が達成されることが後で判明したが、最適な発散統合角度は６°から１４°であった。

実験室規模の反応器の寸法設計の他の例として、長さ２０ｍｍの反応室を使った試験が順次行われたが、試験は長さ１５０ｍｍまでの範囲の反応室を使って行われた。プラズマ入口開口部の直径は６ｍｍで、反応室の直径は１１ｍｍであった。ノズルの後の下流冷却部は通常１～１．３ｍであるが、３～４ｍの範囲の長さで試験が行われた。冷却部は、出口

のガス流とその中に含まれる生成物が望ましい最終温度に達するために必要なだけ長くすることができる。
概念試験の照明のために使用されるシステムは、予想速度、圧力及び温度特性と比較的不完全に近似したものであった。カーボンブラックの形成は収率を減少させるため関心の対象であるが、これは冷却の最適位置を実験的に決定することによって最小にすることができる。同様に、この装置を構成する材料の選択は、材料によっては望ましくない反応の触媒作用を起こしたり、又は逆に望ましい反応の触媒作用を起こしたりすることがあるので重要である。
初期の実験装置のチタン金属粉の生産量は毎時約０．１～０．５ｇであった。この収率は、（１）反応器の形状を最適化し、（２）本工程の熱を増大するためにアルゴンプラズマガスに１～５％の水素を添加すると共に四塩化チタンと反応するように水素還元剤を予熱する、（３）キャリヤーガスを最小にして液体又は気化した四塩化チタンを反応ゾーンに噴射する、（４）キャリヤーガスとして水素を使用する、といったことによって毎時０．５～１．０ｇまで改善された。
冷却反応ゾーンの形状は、本システムの流体力学の２つの寸法モデルを導入することによって最適化された。モデルを使った結果によって、反応ゾーンの直径は、プラズマトーチ陽極出口の直径の２００％未満、最適には１１０％～１５０％であるべきだと決定された。これによって、望ましくない副反応を起こし製品収率を低減する反応ゾーン内の反応ガスの再循環を防止できる。
収束部前の反応ゾーンの最適長さを決定するために、ガス温度が長い反応部に沿って実験的に測定され、また２つの流体力学モデルを使用して模擬実験された。ノズルスロート入口のガス温度が望ましい最終製品の平行温度－４０００Ｋ（チタン製品の場合）より大きくなるような所定のプラズマ入力電力レベル、プラズマガスの流れ及び反応物流入速度に関するデータから反応ゾーン長さが選択された。
ノズルスロートに至る凸凹面の半径がノズルスロートとほぼ等しくなるように、高いアスペクト比の収束部が設計された。この収束部の形状によって収束部の壁への熱損失や収束面からのガス流の分離を制限しつつノズルスロート入口でもっとも高い速度が達成できる。
ノズルスロートの最適面積（直径）がノズル設計に関する文章にある式から計算された。ノズルスロートは、ノズルに入るガスの温度、ガス組成、重量流量及び圧力と共に、既知の（又は推定された）音速又は音速に近いガスがノズルスロートで達成されるように設計された。冷却（温度効果）を最大にするために、ノズル・スロートはできるだけ短くすべきである。これは２方向のノズルの流れに関する２つの式によって表現されるが、ここでR^*とh^*はそれぞれ曲率半径とスロートの高さを示す。

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

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

式中T_0とa^0はそれぞれ反応ゾーン中のガス温度と音速である。上記の第２の式では所定のガスに関するすべての定数が空気（ガンマ＝７１５又は１．４、Ｃ＝０．２７８）に関してＣに集められている。これらの式を検討すると、ノズル直径を小さく、ノズル長さを短く、かつ一般にR^*とh^*を小さくするほど大きな冷却率が得られることが示される。
収束ノズルの収束角度と出口面積は、流体力学と宇宙ロケット・モーター設計の標準的な文書から決定された。さらに、予想実験条件下での流体の流れの２つの寸法モデルも、ノ

ズルの収束角度と出口面積を最適化するために使用された。最適なガスの膨張と加速のための最適な収束総合角度は３５°より小さく、好適には１０°～１４°の範囲であることが結論づけられた。発散ノズルの最大出口面積（直径）も、流体の流れとロケット・エンジン設計に関する標準的な文章中に得られる式の計算によって決定された。

最大許容ノズル出口面積は、ノズルを通る重量質量及び反応ゾーンと下流冷却部との間の圧力差とに依存する。大きすぎる広がり角度又は出口面積を選択するとガス流が壁から「剥がれる」すなわち分離するので、乱流、ガスの再循環、ガスの再加熱及び望ましい最終製品の副反応又は逆反応による劣化といった望ましくない条件が生じる。

プラズマ高速冷却反応装置の目的は、ガスの運動温度増加を防止するのに十分な速度でガス中の（速度の減少から発生する）熱エネルギーを除去しながらガスの速度を低減することである。制限的なノズル開口部をガス流が通過するとその運動温度は低下するが、ガスからエネルギーが除去されるわけではない。流出するガス流はガス成分のある種の不規則な動きが回復するにつれてゆっくりと暖められる。この熱は発生次第システムから取り除き、その結果生じるガス流の運動温度を望ましい平衡レベルに維持してノズル下流の逆反応を防止しなければならない。

実験作業の場合、この「冷却」は、ノズルの発散部の出口内径と同じ内径を有する長い水冷チューブの使用によって達成された。この装置の他の適用例として、他の種類の熱交換器の使用によってガス冷却を補完することがさらに望ましい。

超微粉材料製造のプラズマ冷却処理では、冷却ノズル下流、好適には冷却部下流の製品収集能力が必要とされる。ベンチスケール実験では、文献中にあるより数倍小さいガスと物体の流れについて文献中で説明されている標準寸法のサイクロン収集器が使用された。これによってサイクロンを通る音速又は音速に近いガスの流れが促進され、超微粉材料（粉体直径１０～１５ｎｍ）が有効に除去される。

材料の流れとノズル直径に加えて、ノズル前後の温度効果を決定する第３の処理のパラメータは、上流圧力（P_0、反応ゾーン中）と下流圧力（P_1、冷却ゾーン）の比である。チタン金属粉その他の材料を製造するためのベンチスケール試験では、P_0／P_1の比は０．０１～０．２６に維持された。実験システムは、反応ゾーン圧力を約７００～８００トル（約１気圧）とし、下流圧力を１０～２００Ｔｏｒｒ（０．２６～０．０１気圧）に維持して操作された。ベンチスケール試験では、機械式真空ポンプを利用して低い下流圧力を達成した。

超微粉の大規模な製造においては、プラズマトーチと反応室の圧力が大気圧の５～１０倍というようなより高い圧力で動作するように冷却システムを設計することが期待される。これによってノズルの下流側で圧力を低下させる真空装置の必要を低減又はできれば除去しつつ、望ましい圧力低下が達成される。

上記の部分の設計とノズルに関して公開された文書に概略が示された式を使用して、ベンチスケール反応器がチタン、バナジウム、アルミニウム及びＴｉ／Ｖ合金の合成用に設計された。この装置はプラズマガス流５０ｓｃｆｈで９５％のアルゴンと５％の水素ガスからなるプラズマガスを使用してプラズマトーチへの入力電力１２ＫＷで動作するよう設計された。こうした材料を製造するために使用される本装置は、反応器部、冷却ノズル、サイクロン粉体収集器、副産物のＨＣｌを収集する液体水素冷却トラップ及び機械式真空ポンプに取り付けられた入力電力１２ｋＷで動作する小さなベンチスケールのプラズマトーチからなっていた。

チタン金属粒子を製造するために、四塩化チタンはその沸点以上に加熱され、プラズマトーチと反応部との間の接合部で反応室内に噴射された。反応部、冷却ノズル及び膨張室は水冷ニッケルで構成された。反応部は内径１１．０ｍｍ、長さ１５０．０ｍｍであった。冷却ノズル部は高いアスペクト比の収束部とそれに続く６．２ｍｍのノズル及び総合角度１２°の膨張部とそれに続く内径２０．０ｍｍ、長さ５０．０ｃｍの冷却部からなっていた。チタン粉末とガスの冷却された混合物は超微粉を収集する２つの音速サイクロン粉体分離器を通過した。塩化水素蒸気は、粉体収集器より下流の機械式真空ポンプの損傷を防止するため、液体窒素冷却トラップ内で凝縮して除去された。チタンは以下の式（１）に

従って生産された。

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

超微細バナジウム金属粉が上記で説明したベンチスケール装置を使用して生産された。液体四塩化バナジウム（沸点１４５℃）は気化するまで加熱され上記で説明した四塩化チタンと同様の方法で水素キャリヤーガスと共に噴射された。超微細バナジウム金属粉は、以下の式の１つに従って毎時０．５ｇの割合で製造された。

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

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

チタンとバナジウムの合金からなる超微粉が２つの方法によって製造された。第１の方法は液体四塩化チタンに溶解した固体四塩化バナジウムの混合物を使用した。この混合物はその後気化するまで加熱され、上記のチタンの場合と同様の方法でプラズマ冷却反応器に噴射された。第２の方法では、気化した液体四塩化バナジウムと気化した液体四塩化チタンとが同じ軸位置にあるが反応器の円周に沿って１８０°離れた独立した噴射器を使用してプラズマ冷却反応器内に噴射された。使用される化学反応式は以下である。

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

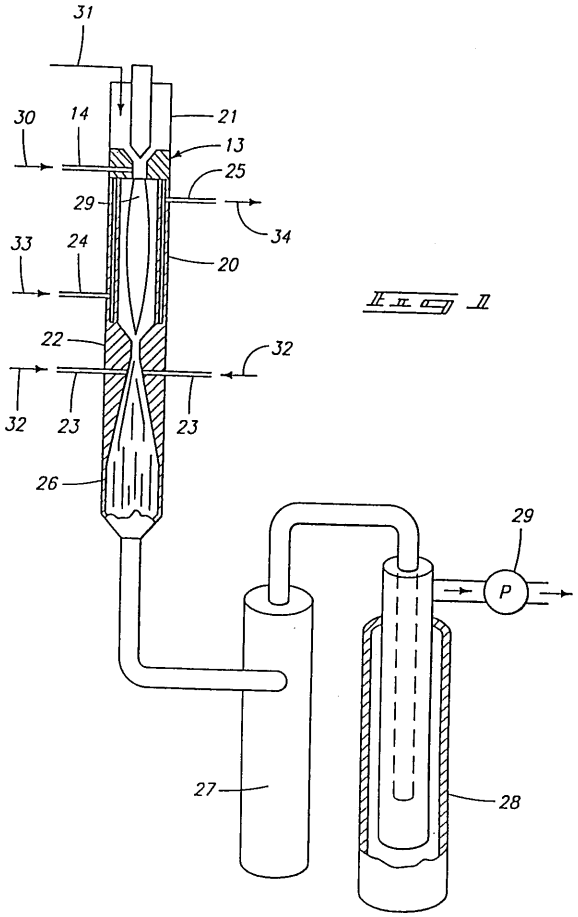
$$5TiCl_4(g) + VCl_4(g) + 12H_2(g) + T > 3000°C \text{ --- } 5Ti(s) + V(s) + 24H($$

超微細アルミニウム金属粉が、特別に設計した炉の中で固体四塩化アルミニウムを気化（消化）させ、それを上記でチタンについて説明した方法で、水素ガスの流れの中でプラズマ冷却反応器に導入することによって製造された。固体テトラクロロ・アルミニウムの形成を防止するため、噴射システムのすべての部分の温度を２００℃以上に維持する特別な注意が必要であった。本処理は以下の式を利用した。

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

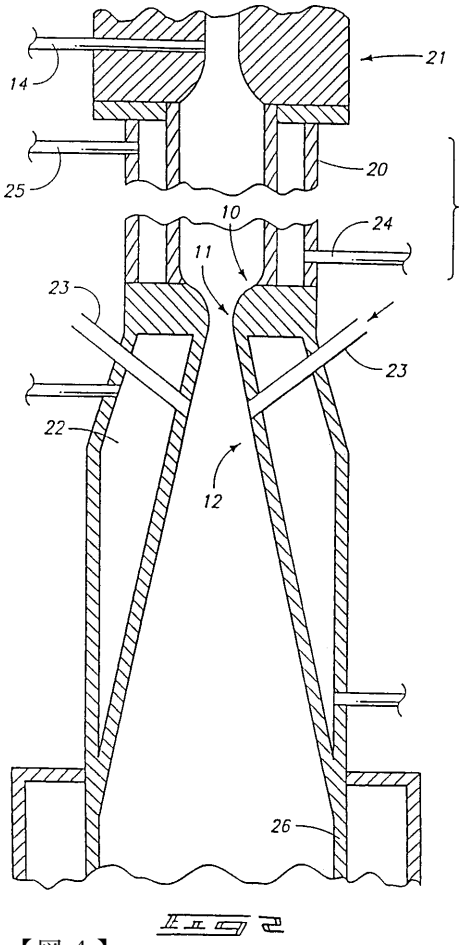
規則に基づき、本発明は実験装置と方法の要点について多かれ少なかれ特定の言語で説明された。しかし、ここで開示された手段は本発明を実現する好適な形態を含むものであって、本発明はここで説明された特定の特徴に制限されるものではないことを理解されたい。従って、本発明は、同等の原則に従ってしかるべく解釈された添付の特許請求の範囲の適切な範囲内のいずれかの形式又は変更において請求されるものである。

【図１】



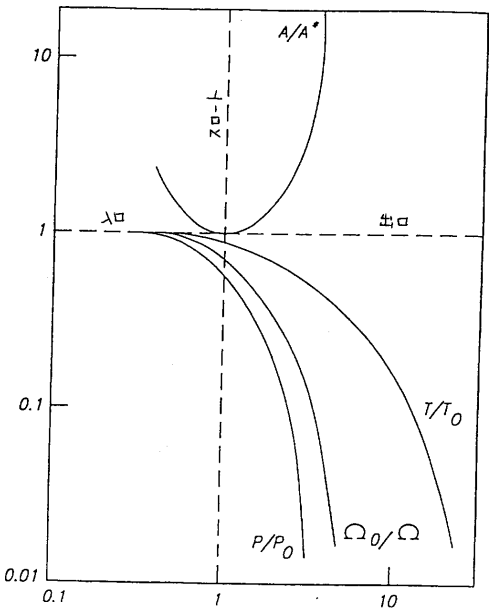
正図 1

【図２】



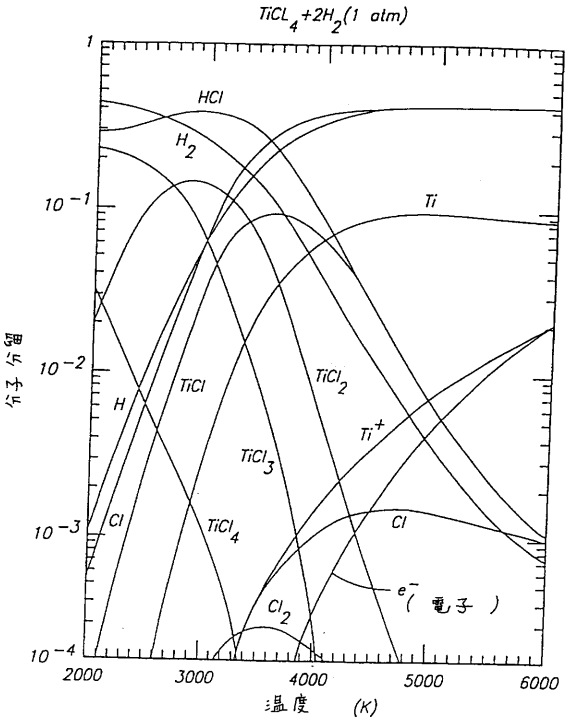
正図 2

【図３】



正図 3

【図４】



正図 4

【図５】

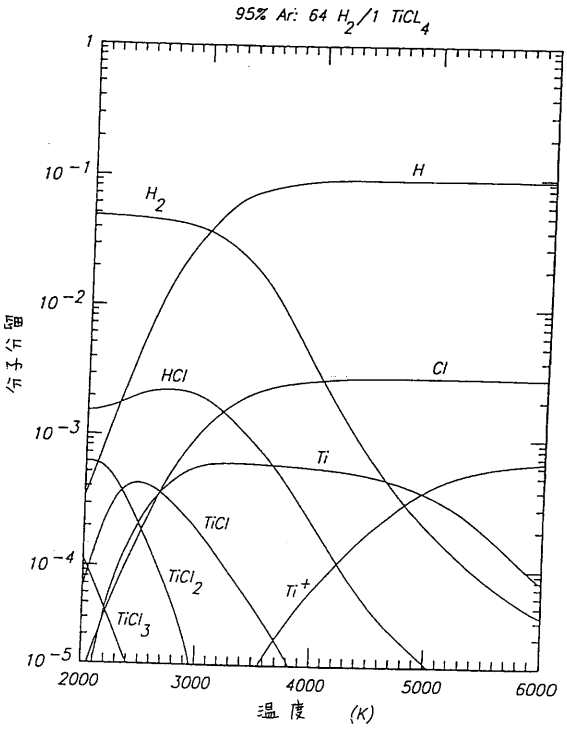


図５

【図６】

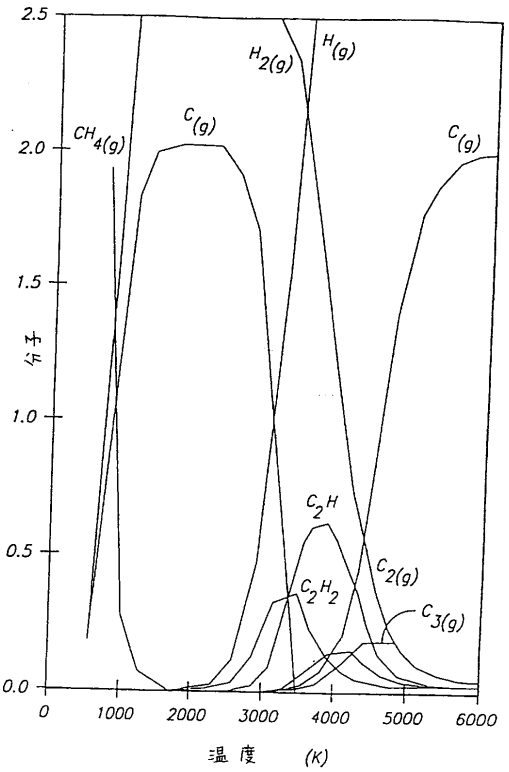


図６

【図７】

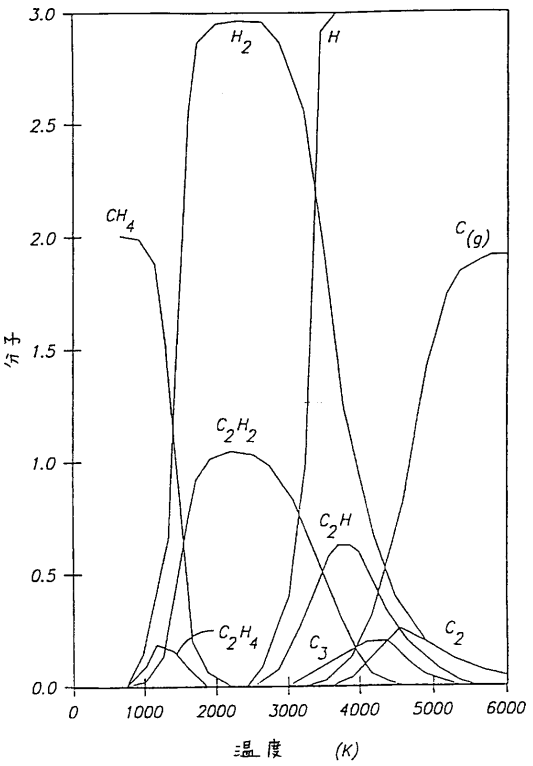


図７

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C22B	*9/22*	*(2006.01)*	C22B	9/22	
C22B	*21/00*	*(2006.01)*	C22B	21/00	
C22B	*34/12*	*(2006.01)*	C22B	34/12	102
C22B	*34/22*	*(2006.01)*	C22B	34/22	

(72)発明者 デタリング，ブレント エイ.
アメリカ合衆国 83402 アイダホ州アイダホ フォールズ，ハンセン サークル 737
(72)発明者 ドナルドソン，アラン ディー.
アメリカ合衆国83402－5425 アイダホ州アイダホ フォールズ，ウエスト キャニオン クリーク ロード 5035
(72)発明者 フィンケ，ジェームズ アール.
アメリカ合衆国 83402 アイダホ州アイダホ フォールズ，ウエストリッジ ドライブ 470
(72)発明者 コング，ピーター シー.
アメリカ合衆国 83404 アイダホ州アイダホ フォールズ，コロナド ストリート 1836

審査官 中澤 登

(56)参考文献 特開昭61－076604（JP，A）
特開昭62－247836（JP，A）
特公昭38－006854（JP，B1）
特開昭62－093302（JP，A）
特開昭51－008192（JP，A）
特開昭63－123816（JP，A）
特開平06－183736（JP，A）
特開昭59－208005（JP，A）
特開平08－000990（JP，A）
特開昭64－038494（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
B01J 19/00 - 19/08
B22F 9/00 - 9/30
C01G 1/00 - 23/08
C07B 31/00 - 61/00
C07B 61/02 - 63/04
C07C 1/00 - 409/44
C22B 1/00 - 61/00