[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C22B 4/00
C22B 4/08

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96193503.0

[45]授权公告日 2000 年 5 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1052759C

[22]申请日 1996.3.14 [24]颁证日 2000.2.26
[21]申请号 96193503.0
[30]优先权
[32]1995.3.14 [33]US [31]08/404,395
[86]国际申请 PCT/US96/03581 1996.3.14
[87]国际公布 WO96/28577 英 1996.9.19
[85]进入国家阶段日期 1997.10.24
[73]专利权人 劳克希德马丁爱达荷技术公司
地址 美国爱达荷
[72]发明人 B·A·德特伦格 A·D·多纳德森
J·R·芬克 P·C·康格
审查员 徐 川

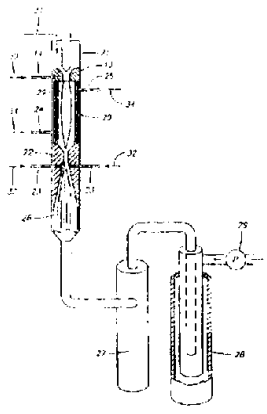
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王 杰

权利要求书 8 页 说明书 31 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 快速骤冷反应器和方法

[57]摘要

一种快速骤冷反应器包括一个反应室和在其出口端的一个限制性的收缩－扩张喷嘴，所述反应器在其入口处有高温加热装置如一种等离子炬。反应物被注入反应室中。然后所得到的被加热的气体物流通过喷嘴迅速冷却。这"冻结"了在被加热的平衡反应阶段中的所希望的终产品。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种用于将处在热力学稳定的高温气体物流中的一种或多种反应物热转化成呈气体或超细固体颗粒形式的所需目的产品的快速骤冷反应器，其中包括:

一个反应室，该反应室沿反应器轴向设有轴向间隔的入口和出口端;

一个高温加热装置，该装置位于反应室的入口端;

一个用于将含有至少一个反应物流引入反应室内的反应物流入口;

反应室有预定的长度，该长度足以通过高温加热装置将反应物流加热到所选的平衡温度，在该温度下，在反应室出口端附近可在反应物流内得到作为热力学稳定的反应产物的所需目的产品;

一个收缩－扩张喷嘴，该喷嘴同轴位于反应室的出口端内; 和

一个置于喷嘴后的冷却室，用于在流动的气体物流内保留所需的目的产品，并且其中喷嘴和冷却室设计用来最大限度地抑制逆反应发生。

2.权利要求 1 的快速骤冷反应器，其中高温加热装置包括用于将等离子电弧气体物流引入等离子炬以在反应室内产生等离子和延伸向反应室的出口端的一个等离子炬和一个等离子电弧入口，等离子体含有至少一种反应物。

3.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中还包括一个反应物入口，该入口连接一个气体源。

4.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中还包括单独的反应物入口，所述入口分别连接两个不同的气体反应物源。

5.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中反应室内的最低温度在 1700℃和 4000℃之间。

6.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中排出喷嘴的气体物流的最高温度低于 500℃。

7.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中还包括一个反应物入口，该入口可操作地连接一个在正压下的反应物源。

8.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中还包括一个位于冷却室下游的产品收集器。

9.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中还包括一个可操作地连接到冷却段的外部冷却系统。

10.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中出口孔和反应室沿反应器轴同轴定心。

11.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中出口孔和反应室沿反应器轴同轴定心，反应室的宽度不大于出口孔宽度的约 200％。

12.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中等离子炬出口和反应室截面是圓形的，并且沿反应器轴同轴定心，反应室的直径在出口孔径的约 110％－150％范围内。

13.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中喷嘴有收缩段和扩张段，它们分别位于限制性狭口前后；喷嘴的收缩段有高的长径比。

14.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中喷嘴有收缩段和扩张段，它们分别位于限制性狭口的前后；喷嘴的收缩段有高长径比，该比值由导入喷嘴狭口的凹和凸表面提供，所述狭口有圓形截面，凹和凸表面的半径近似等于喷嘴狭口的直径。

15.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中喷嘴有收缩段和扩张段，它们分别位于限制性狭口前后；喷嘴的扩张段有沿反应器轴定心的锥形结构。

16.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中喷嘴有收缩段和扩张段，它们分别位于限制性狭口前后；喷嘴的扩张段有沿反应器轴定心的锥形结构，其夹角小于约 35°。

17.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中喷嘴的扩张段有沿反应器轴定心的锥形结构，并有 6°－14°范围的夹角。

18.权利要求 2 的快速骤冷反应器，其中喷嘴有收缩段和扩张段，它们分别位于限制性的狭口前后；该快速骤冷反应器进一步包括：

一个位于喷嘴狭口之前的附加入口，用于将骤冷气以一定速率导入热气体物流中。

19.一种用于将在热力学稳定的高温气体物流中的一种或多种反应物热转化成气体或超细固体颗粒形式的所需目的产品的快速骤冷等离子反应器，其中包括:

一个封闭的反应室，该室沿反应器轴布置，并有轴向间隔的入口和出口端;

一个等离子炬，包括位于反应室入口端的至少一对电极;

一个电极上游的等离子电弧气入口，用于将在电极之间的一股等离子电弧气体以选择的等离子气体流量引入，同时电极受到所选的等离子输入功率水平作用以在反应室内产生等离子，和引向反应室出口端，等离子体含有至少一种反应物;

至少一个反应物入口，在其入口端或附近以选定的注入角导入反应室;

有预定长度的反应室，其长度足以由等离子体将气体物流加热到所选的平衡温度;

一个位于反应室出口端的同轴收缩－扩张喷嘴，该喷嘴有收缩段和扩张段，它们分别位于限制性的狭口的前后;

喷嘴的收缩段有高长径比;

选择喷嘴内的限制性狭口的尺寸以控制反应室内的所得到的气体物流的停留时间和反应压力;

位于喷嘴的扩张段之后的同轴冷却室；和其中喷嘴的扩张段和冷却室设计用来最大限度地抑制不希望的副或逆反应；和

一个冷却室下游的产品收集器。

20.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中进一步包括一个可操作地与冷却段连接的外部冷却系统。

21.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中等离子炬包括一个沿反应室轴同轴定心的等离子体入口，而且反应室的等离子体入口和内部截面是圆形的。

22.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中等离子炬包括沿反应室轴同轴定心的等离子体入口，并且反应室的等离子体入口和内部截面是圆形的，反应室的直径不大于等离子炬出口直径的约 200%。

23.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中等离子炬包括沿反应室轴同轴定心的等离子体入口，并且反应室的等离子体入口和内部截面是圆形的，反应室的直径在等离子炬出口直径的近似 110% - 150% 范围内。

24.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中喷嘴的收缩段有高长径比，该比由导入有圆形截面的喷嘴狭口的连续的凹和凸表面提供，凹和凸表面的半径近似等于喷嘴狭口的直径。

25.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中喷嘴的扩张段有沿反应器轴定心的锥形结构，夹角小于 35°。

26.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中喷嘴的扩张段有沿反应器轴定心的锥形结构，夹角在 6° ~ 14° 范围。

27.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中进一步包括一个位于喷嘴的狭口前的附加入口。

28.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中进一步包括真空装置，该装置可操作地连接收缩一扩张喷嘴的下游。

29.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中进一步包括用于反应室壁的第一冷却装置。

30.权利要求 19 的快速骤冷等离子体反应器，其中进一步包括用于反应室壁的第一冷却装置和用于收缩 - 扩张喷嘴的第二冷却装置。

31.一种用于在热力学稳定的高温气体物流中将一种或多种反应物热转化成气体或超细固体颗粒形式的所需目的产品的方法，其中包括下列步骤:

在反应室的一个轴端引入一个反应物流;

当反应物流轴向流向反应室的另一端时，快速加热进来的反应物流;

反应室有预定的长度，足以将气体物流加热到所选择的反应温

度，在该温度下，在反应室出口端附近的一个位置可得到作为热力学稳定的反应产物的所需产品；

使气体物流流经一个限制性的收缩－扩张喷嘴，所述喷嘴同轴布置在反应室的另一端以通过将热能转化成动能快速冷却气体物流最大限度地抑制逆反应发生，所述转化是当它轴向流经喷嘴时，绝热和等熵膨胀的结果，靠此，在流动的气体物流内保留所需的目的产品；和

随后冷却所需目的产品并减慢其速度并且保留从喷嘴排出的气体物流。

32.权利要求 31 的方法，其中通过将等离子电弧气体物流在所述反应室的一个轴向端引入等离子炬中完成快速加热步骤以在反应室内产生等离子体，所述反应室延伸向其另一轴向端。

33.权利要求 31 的方法，其中快速冷却所需目的产品的步骤是通过使用有高长径比的喷嘴的收缩段完成的，而且进一步包括下列附加步骤：将所希望的目的产品从在冷气物流中的其余气体中分离出。

34.权利要求 31 的方法，其中快速冷却所希望的目的产品的步骤是通过使用有高长径比的喷嘴的收缩段完成的，该长径比是由导入喷嘴狭口的连续的凹凸表面提供的，所述狭口有圆形截面，凹和凸表面的半径近似等于喷嘴狭口的直径。

35.权利要求 31 的方法，其中快速冷却所需目的产品的步骤是通过使用有收缩段和扩张段的喷嘴完成的，所述收缩和扩张段分别位于限制性的狭口前后，喷嘴的扩张段有锥形结构。

36.权利要求 31 的方法，其中快速冷却所需目的产品的步骤是通过使用有收缩段和扩张段的喷嘴完成的，所述收缩和扩张段分别位于限制性的狭口前后，喷嘴的扩张段有锥形结构，夹角小于约 35°。

37.权利要求 31 的方法，其中所得到的所需目的产品和剩余的气体物流在排出喷嘴后相继冷却和减慢速度的步骤是通过将骤冷气体引入气体物流来完成的，其速度能在所得到的气体物流排出喷嘴时冷凝所需目的产品并抑制其它平衡产品的生成。

38.权利要求 31 的方法，其中所需目的产品是钛金属而且反应物

是四氯化钛和氢。

39.权利要求 31 的方法，其中所需目的产品是钒金属，而且反应物是四氯化钒和氢。

40.权利要求 31 的方法，其中所需目的产品是铝金属，而且反应物是氯化铝和氢。

41.权利要求 31 的方法，其中所需目的产品是钛－钒合金，而且反应物是四氯化钛和四氯化钒以及氢气的混合物。

42.权利要求 31 的方法，其中所需目的产品是钛－硼复合陶瓷粉末，而且反应物是四氯化钛和三氯化硼。

43.权利要求 31 的方法，其中所需目的产品是二氧化钛，而且反应物是四氯化钛和氧气。

44.权利要求 31 的方法，其中所需目的产品是乙炔，反应物是甲烷和氢气。

45.一种用于将在热力学稳定的高温气体物流中的一种或多种反应物热转化成气体或超细固体颗粒形式的所需目的产品的方法，其中包括下列步骤:

将等离子电弧气体物流引入等离子炬电极之间，所述等离子炬包括至少一对位于轴向反应室的入口端的电极，等离子体电弧气体物流以所选的等离子体气体流量被引入，同时电极受到所选的等离子体输入功率作用以在反应室内产生等离子体，并延伸向其出口端;

通过将至少一种反应物注入反应室而使反应物流充分混合并进入等离子体，所述注入是在其入口端附近以所选的注入角并在所选的反应物输入速度下进行的，以在等离子体和所得到的气体物流轴向流向反应室的出口端时在它们之间逐渐进行传热;

反应室的长度足以将气体物流加热到所选的平衡温度，在该温度下，在反应室的出口端附近的位置可在气体物流内得到作为热力学稳定的反应产物的所需目的产品;

将气体物流引经一个位于反应室出口端的同轴收缩－扩张喷嘴以通过热能转化成动能快速冷却气体物流，所述转化是在它轴向流经喷

嘴时绝热和等熵膨胀的结果，喷嘴有收缩段和扩张段，它们分别位于限制性狭口前后；

通过降低排出喷嘴的气体物流的速度并以足以防止其运动温度升高的速度除去热能而使所述气体物流冷却；和

从保留在冷气体物流中的气体中分离出所需目的产品。

46.权利要求 45 的方法，其中进一步包括下列步骤：

使气体物流快速加速进入喷嘴狭口，同时通过使气体物流经过有高长径比的喷嘴的收缩段保持层流。

47.权利要求 45 的方法，其中进一步包括下列步骤：

通过选择喷嘴内的限制性狭口的尺寸控制反应室中气体物流的停留时间和反应压力。

48.权利要求 45 的方法，其中进一步包括下列步骤：

使气体物流在经过喷嘴的狭口过程中加速到声速以将运动的气体物流的热能转变成气体流动的轴向上的动能，靠此使所需目的产品保留在其中。

49.权利要求 45 的方法，其中进一步包括下列步骤：

通过使运动的气体物流沿喷嘴的扩张段平稳地加速和膨胀而使气体物流压力超高速下降以进一步降低其运动温度并防止不希望的副反应或逆反应。

50.一种用于由四氯化钛（$TiCl_4$）制造钛的方法，其中包括下列步骤：

将四氯化钛导入热等离子体中以使其分解成钛和氯；和

通过快速膨胀所得到的气体并使它们遇到冷气物流来保留钛。

51.权利要求 50 的方法，其中进一步包括引入足够的碳到热等离子体以防止氧化物生成的步骤。

52.权利要求 50 的方法，其中热等离子体的温度超过 4000° K。

53.一种制造钛的方法，其中包括下列步骤：

通过将钛化合物作为蒸气物流与一种或多种反应物一起引入热等离子体来使钛化合物分解；

将所得到的热气物流导经收缩－扩张喷嘴以使其内容物在受到超高速压降之前达到热力学平衡；和

通过在热气物流经过喷嘴时将冷气引入其中而在热气物流内骤冷钛，所述引入速度能在所得的气体物流排出收缩－扩张喷嘴时冷凝钛并抑制平衡产物的生成。

54.权利要求 53 的方法，其中进一步包括将足量碳引入热等离子体中的步骤，以防止钛的氧化物的生成。

55.权利要求 53 的方法，其中还包括将甲烷以足以提供足量碳的数量导入热等离子体中以免生成氧化钛的步骤。

56.权利要求 53 的方法，其中进一步包括将足够的氧引入热等离子体中以制造作为所需目的产品的二氧化钛的步骤。

57.权利要求 53 的方法，其中热等离子体的温度超过 4000° K。

58.权利要求 53 的方法，其中反应物包括氢。

59.权利要求 53 的方法，其中钛蒸气物流含在作为一种惰性载气的氦内。

60.权利要求 53 的方法，其中热等离子体保持在大气压下，并且排出收缩－扩张喷嘴的所得到的气体物流处于真空压力下。

61.采用权利要求 31 的方法生产的元素钛产品，其中包括粒径小于 100nm 的二氧化钛颗粒。

62.权利要求 61 的元素钛产品，其中二氧化钛颗粒有在 10 和 100nm 之间的粒度。

63.权利要求 61 的元素钛产品，其中二氧化钛颗粒有加或减 25nm 的窄的尺寸分布范围。

说　　明　　书

快速骤冷反应器和方法

本发明涉及用于将反应物热转化成所需目的产品的设备，所述目的产品可以是气体或超细固体颗粒。特别是还涉及有效地制造所述目的产品的方法。

本发明反应器和方法预计用于需要冻结反应产物的快速冷却以防止逆反应或分解成不需要的产物的高温反应过程。它们在收缩－扩张喷嘴中使用绝热和等熵膨胀的气体来快速骤冷。该膨胀可以导致冷却速率超过 10^{10}k/s，这样保持反应产物只在高温下处于平衡状态。

这种反应器的原理起源于四氯化钛的氢气还原的研究。人们发现该原理适用于为制造钛提供所需的高骤冷速率，此后，该原理被用于其它需要快速骤冷的方法，包括甲烷转化成乙炔在内。

钛的高耐腐蚀性和强度以及其较低的密度，导致钛合金理想地适合于许多高技术领域，特别是航天系统。钛在化学和能源设备中的应用也是有吸引力的。

不幸的是，钛的使用范围严重地受到其高成本的限制。其高成本是常规的制造金属的 Kroll 和 Hunter 法的间歇特性的直接结果，使用这些方法还导致高的能耗速度。

用于钛工业的大规模的生产方法多年来一直没有什么改变。它们都包括下列基本步骤：（1）不纯的氧化物矿石的氯化，（2）$TiCl_4$ 的提纯，（3）用钠或镁还原制造海绵钛，（4）除去海绵金属，和（5）沥取、蒸馏和真空复熔以除去 Cl、Na 和 Mg 杂质。这些方法的固有的成本、与锻造和机加工钛有关的难度以及近年来海绵金属可获量不足的综合结果导致钛的利用率较低。

为了避免使用高成本的钛合金部件，目前正在进行开发的最有前途的技术之一是用于制造近似网状构造的粉末冶金。例如，据估计目前用于航空器的每千克钛产生 8 千克废料。粉末冶金可以大大改进该比例。

虽然该技术主要涉及粉末制造以及其后的压制成固体制品的简单步骤，但是，目前正在进行重要的开发以优化该方法，使得目的产品具有至少与锻材或铸材同样的性能和较低的成本。

一种可能的制造钛合金部件的粉末冶金路线包括在压制前直接混合元素金属粉末。目前使用 Kroll 法制得的海绵钛细粒，但其主要缺点之一是残留杂质含量高（主要是氯化物），这导致最终材料的多孔性。其它的可供选择的粉末冶金法包括直接使用钛合金粉末进行热等静压成形。

这类钛合金粉末的最优化过程包括一些方案。结果是很有希望的，但全部以 Kroll 钛作为原料。这样的现有粉末的使用涉及一些费用高的净化和制合金步骤。

本公开是研究开发一种用于直接和连续生产高纯度钛粉末和/或锭料的新等离子体法的结果。该方法中保留前述 Kroll 或 Hunter 法的步骤（1）和（2），但步骤（3）、（4）和（5）由一个单一的高温过程代替。该新的方法可以由 $TiCl_4$ 直接制造高纯度钛并且不需要后续的净化步骤。

根据本方法遇到的收集条件，所得到的钛产品可以是一种适合用于粉末冶金法的元素混合的粉末或者成为一种锭或海棉金属代用品。钛合金粉末和其它材料还可以通过这样的直接的等离子体生产系统用单步骤法制得。

近 30 年来，等离子条件下的钛的生成一直在文献中继继续续地报导。这些报导一般涉及四氯化钛或二氧化钛的氢气还原，某些参考文献涉及钠或镁还原法。

使用氢气还原四氯化钛一直是在电弧炉中研究的。只有局部还原发生在 2100° K. 相同的反应体系的研究一直是更集中在等离子体焰中进行，并且在生产低氯化钛（德国专利 1142159，1963 年 1 月 10 日）和钛金属（日本专利 6854，1963 年 5 月 23 日；7408，1955 年 10 月 15 日；美国专利 3123464，1964 年 3 月 3 日）方面获得专利。

虽然早期的热力学计算表明，四氯化钛通过氢气还原成金属钛的过程始于 2500° K，但该体系并不是单一的。计算表明，在该温度范围内，

在热力学上看低氯化钛的生成是更优先的。

1964 年 3 月 3 日的美国专利 3123464 声称通过加热反应物（$TiCl_4$ 和 H_2）至少到并优选超过钛的沸点（3535° K）可以成功地将四氯化钛还原为液态钛。在如此高的温度下，该专利还指出四氯化钛蒸汽被原子氢有效地还原，同时 H_2 溶解于钛或与 Ti 反应的倾向很小，生成的 HCl 只有约 0% 解离，而且对低氯化钛的生成不利得多。随后，在一个水冷钢冷凝器中在约 3000° K 下将钛蒸气产品冷凝成液体，该液体从冷凝器中流入一模具中，或者用氢气快速冷却成粉末，将该粉末收集到一个容器中。由于液态钛是由仅有气态副产物或杂质的气体冷凝而成，所以其纯度除氢气外应该是高的。

1955 年 10 月 15 日的日本专利 7408 描述的反应条件如下：使 $TiCl_4$ 气和 H_2（50% 过量）的混合物经过一个 5mm 内径的钨电极喷嘴，流量为 $4\times10^{-3}m^3/min$，并且放电（3720V 和 533mA）到距离为 15mm 的另一电极上。真空加热所得到的粉状晶粒以生产 99.4% 的纯钛。

上述专利中都没有清楚地提到能耗。虽然尝试用熔渣炉进行工业规模的氢还原过程，但是该开发工作已经中止。最近，已有人声称在氢气等离子体中已制出了少量钛，但是当该产品被证实为碳化钛时，该声明随后即被收回取消。

概括地说，尝试在氢气等离子体中处理 $TiCl_4$ 的历史表明，除非达到很高的温度（>4000° K），只能局部还原，即成为钛和它的低氯化物的混合物。现有的研究者认为为克服该体系的不利的动力学，需要蒸气相钛的极快速的、优先的冷凝。

本设备和方法的第二种实际应用涉及由甲烷生产乙炔。

在美国，天然气（其中甲烷为主要的烃）是一种低价值的和未被利用的能源。已知在美国大陆的偏僻地区存在大的天然气储量，但是该能源不能由这些地区经济且安全地运输。天然气转化为较高价值的烃的研究已经进行了几十年，在当代经济中的成就十分有限。

近年来，人们尝试评估天然气（它被点燃）转化成乙炔作为商业化学品的原料的技术。与油田有关的大的天然气储备的易得性和廉价的劳动力可形成天然气制乙炔的方案，以制造在世界上极具吸引力的商业化

学品。

乙炔可被用作制造塑料的原料，或者通过所说明的催化反应转化成液体烃燃料。C_2H_2 作为原料的多样用途是公知的。目前的塑料原料来源于基于石油化学的原料。制造这些基于石油化学的原料的来自国内外石油储量的供给正在减少，这对研究基于石油化学的原料的替代品产生压力。从而目前人们已恢复了对基于乙炔的原料的兴趣。

甲烷热转化成液态烃的过程包括间接或直接法。常规的甲醇－汽油（MTG）和 Fischer-Tropsch（FT）法是两种这类间接转化法的主要实例，该类方法包括在转化成目的产品之前使甲烷重整成合成气。这些高成本的吸热法是在高温和高压下操作的。

甲烷直接催化转化成轻质烯烃（如 C_2H_4）并且再转化成液态烃的研究目前已成为天然气转化技术的焦点。氧化偶合、氢氧氯化和局部氧化是直接转化法的实例。这些技术需要在升高的压力、中等温度并使用催化剂的情况下操作。用于直接的天然气转化法的特定催化剂的开发是对这些技术的优点的最大的挑战。这类方法的转化产率是低的，影响它们实现的是与间接法相比的高成本，并且这类技术一直未被证实。

轻质烯可以通过在极高温（>1800℃）从甲烷中脱除氢，然后偶合烃基而生成。甲烷通过反应 $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$ 高温转化成乙炔是一个实例。这样的方法已长时间存在。

甲烷形成乙炔的转化法目前使用冷的液态烃骤冷剂来防止逆反应。大概其中最有名的是 Huels 法，该方法已在德国商业使用了许多年。Huels 的电弧反应器通过高温电弧（15000－20000° K）和甲烷原料之间“直接”接触输送电能。用水和液化的丙烷骤冷产品气以防止逆反应。Huels 法的乙炔单程产率小于 40%。通过循环除乙烦恼和乙烯外的全部烃，使 C_2H_2 的总产率增至 58%。

虽然已经商业上使用，但是 Huels 法从经济上讲仅是差强人意，这是因为较低的单程效率和需要从骤冷气中分离出产品气。德国政府的补贴使该法用于生产。

西屋公司已经使用了一种用于天然气裂化生产乙炔的氢等离子体反应器。在这种等离子体反应器中，氢气被加入电弧区并被加热到等离子

状态。温度在 5000° K 以上的热氢气等离子体排出物流与电弧区下面的天然气迅速混合，并且电能被间接送至原料。象 Huel 法一样用液化丙烷和水骤冷热产品气防止逆反应。然而，象 Huels 法一样，需要从骤冷气中分离出产品气。使除乙炔和乙烯以外的所有烃循环据说使总产率增至 67%。用于天然气转化的 H_2 等离子体法已经在台架规模进行了大量测试，但需要中间工厂规模的进一步开发和证实。

挪威的科学加工业研究基金会（SINTEF）已开发出一种由同心的、耐热石墨管组成的反应器。甲烷的反应裂化发生在管之间的窄的环形空间中，此处温度为 1900－2100° K。操作时，在环状空间中生成的碳导致严重的操作问题。另外，使用液化的骤冷剂来骤冷反应产物并防止逆反应。象前面两种乙炔生产方法一样，需要从骤冷气中分离出产品气。耐热反应器的总的多程乙炔产率为约 80%，并且该方法已进行中间工厂水平的试验。

本发明的目的在于提供一种能够克服了上述现有技术缺陷的用于将处在热力学稳定的高温气体物流中的一种或多种反应物热转化为呈气体或超细固体颗粒状所需目的产品的快速骤冷反应器和方法。

象 Huels 反应器一样，该快速骤冷反应器可使用电弧等离子体法裂化甲烷，但它不需要骤冷剂防止逆反应。用该方式，它不需要任何彻底的分离。

本发明涉及一种用于将处在热力学稳定的高温气体物流中的一种或多种反应物热转化为呈气体或超细固体颗粒形式的所需目的产品的快速骤冷反应器，其中包括一个反应室，该反应室沿反应器轴有轴向间隔的入口和出口端；一个高温加热装置，该装置位于反应室的入口端；一个用于将含有至少一个反应物的物流引入反应室内的反应物物流入口，其中所述物流被所述高温加热装置加热以制造轴向流向反应室的出口端的热气体物流；反应室有预定的长度，该长度足以通过高温加热装置将反应物物流加热到所选的平衡温度，在该温度下，在反应室出口端附近可在反应物物流内得到作为热力学稳定的反应产物的所需的目的产品；一个收缩－扩张喷嘴，该喷嘴同轴位于反应室的出口端内，用于通过热能转化成动能快速冷却气体物流，所述转化是当气体物流轴向流经喷嘴时

绝热和等熵膨胀的结果；和一个置于喷嘴后的冷却室，用于在流动的气体物流内保留所需的目的产品，并且其中喷嘴和冷却室设计用来最大限度地抑制逆反应发生。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中高温加热装置包括用于将等离子电弧气体物流引入等离子炬以在反应室内产生等离子和延伸向反应室的出口端的一个等离子炬和一个等离子电弧入口，等离子体含有至少一种反应物，靠此，入口反应物物流混入等离子体中以逐渐进行等离子体和所得到的气体物流之间的传热。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中还包括一个反应物入口，该入口连接一个气体源，该气体在平衡温度或平衡温度以下离散以制造所需的目的产品。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中还包括单独的反应物入口，所述入口分别连接两个不同的气体反应物源，所述反应物在平衡温度或平衡温度以下相互反应以制造所需的目的产品。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中反应室内的最低温度在 1700℃和 4000℃之间。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中排出喷嘴的气体物流的最高温度低于约 500℃。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中还包括一个反应物入口，该入口可操作地连接一个在正压下的反应物源，靠此，反应物被可靠地注入反应室以穿过等离子体并与之混合。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中还包括一个位于冷却室下游的产品收集器。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中还包括一个可操作地连接到冷却段的外部冷却系统。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中出口孔和反应室沿反应器轴同轴定心。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中出口孔和反应室沿反应器轴同轴定心，反应室的宽度不大于出口孔宽度的约 200%。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中等离子炬出口和反应室截面是

圆形的，并且沿反应器轴同轴定心，反应室的直径在出口孔径的约 110％－150％范围内。

按照本发明的快速骤冷反应器，其中喷嘴有收缩段和扩张段，它们分别位于限制性狭口的前后；喷嘴的收缩段有高长径比，该比值由导入喷嘴狭口的连续的凹和凸表面提供，所述狭口有圆形截面，凹和凸表面的半径近似等于喷嘴狭口的直径；喷嘴的扩张段有沿反应器轴定心的锥形结构，其夹角小于约 35°，优选 6°－14°。

该快速骤冷反应器进一步包括一个位于喷嘴狭口之前的附加入口，用于将骤冷气导入热气体物流中，其速度能冷凝所需的反应产物并在所得到的热气物流排出喷嘴时抑制其它平衡产物的生成。

本发明还涉及一种用于将处在热力学稳定的高温气体物流中的一种或多种反应物热转化为呈气体或超细固体颗粒形式的所需目的产品的快速骤冷等离子反应器，其中包括一个封闭的反应室，该室沿反应器轴布置，并有轴向间隔的入口和出口端；一个等离子炬，包括位于反应室入口端的至少一对电极；一个电极上游的等离子电弧气入口，用于将在电极之间的一股等离子电弧气体物流以选择的等离子气体流量引入，同时电极受到所选的等离子输入功率水平作用以在反应室内产生等离子，和引向反应室出口端，等离子体含有至少一种反应物，靠此进入的反应物物流混入等离子体中以逐渐进行等离子体和所得到的气体物流之间的传热，此时气体物流轴向流向反应室的出口端；至少一个反应物入口，在其入口端或附近以选定的注入角导入反应室；有预定长度的反应室，其长度足以由等离子体将气体物流加热到所选的平衡温度，在该温度下可在反应室出口端附近的一个位置得到作为热力学稳定的反应产物的所需目的产品；一个位于反应室出口端的同轴收缩－扩张喷嘴，用于通过将热能转化成动能快速冷却气体物流，所述转化是当它轴向流过喷嘴时绝热和等熵膨胀的结果，该喷嘴有收缩段和扩张段，它们分别位于限制性的狭口的前后；喷嘴的收缩段有高长径比，用于使气体物流快速加速进入喷嘴狭口，同时保持层流；选择喷嘴内的限制性狭口的尺寸以控制反应室内的所得到的气体物流的停留时间和反应压力；气体物流在经过喷嘴的狭口过程中被加速达声速以将运动的气体物流的热能转化成气体流

动的轴向的动能，靠此在流动的气体物流内保留所需的目的产品；然后喷嘴的扩张段使气体物流压力超高速降低，所述降低是通过平稳地加速和膨胀运动的气体物流而实现的；位于喷嘴的扩张段之后的同轴冷却室，用于降低运动的气体物流的速度，同时以一定的速度除去热能，所述速度足以防止其运动温度的增加以在气体物流内保留所需的目的产品；其中喷嘴的扩张段和冷却室设计得最大限度地抑制不希望的副或逆反应；一个冷却室下游的产品收集器，用以将所需的反应产物从排出冷却室的气体中分离出。

按照本发明的快速骤冷等离子体反应器，进一步包括一个外部冷却系统，可操作地连接冷却段以从运动的气体物流中移走热能，所述除热速度足以防止气体穿过冷却室时其运动温度增加。

按照本发明的快速骤冷等离子体反应器，其中等离子炬包括沿反应室轴同轴定心的等离子体入口，并且反应室的等离子体入口和内部截面是圆形的，反应室的直径不大于等离子炬出口直径的约 200% 以防止反应室中的反应气的回流。优选地，反应室的直径为等离子炬出口直径的约 110～150%。

按照本发明的快速骤冷等离子体反应器，其中喷嘴的收缩段有高长径比，该比由导入有圆形截面的喷嘴狭口的连续的凹和凸表面提供，凹和凸表面的半径近似等于喷嘴狭口的直径。

按照本发明的快速骤冷等离子体反应器，其中喷嘴的扩张段有沿反应器轴定心的锥形结构，夹角小于 35°，优选 6°～14°，这是为了经过它的热气物流的最佳膨胀和加速以最大限度地抑制不希望的副和逆反应。

按照本发明的快速骤冷等离子体反应器，其中进一步包括一个位于喷嘴的狭口前的附加入口，用于将骤冷气体导入热气物流，导入速度为能在所得到的热气物流排出喷嘴时使所需的反应产物冷凝并抑制其它平衡产物的生成。

按照本发明的快速骤冷等离子体反应器，其中进一步包括真空装置，该装置可操作地连接收缩－扩张喷嘴的下游，用于施加真空压力到从喷嘴排出的气体物流。

本发明的快速骤冷等离子体反应器还配备有用于反应室壁以防止与其结构材料的反应的第一冷却装置和用于收缩－扩张喷嘴的第二冷却装置以防止与其结构材料的反应。

本发明涉及一种将在热力学稳定的高温气体物流中的一种或多种反应物热转化为呈气体或超细固体颗粒形式的所需目的产品的方法，其中包括下列步骤：在反应室的一个轴端引入一个反应物物流；当反应物物流轴向流向反应室的另一端时，快速加热进来的反应物物流；反应室有预定的长度，足以将气体物流加热到所选择的反应温度，在该温度下，在反应室出口端附近的一个位置可得到作为热力学稳定的反应产物的所需要的产品；使气体物流流经一个限制性的收缩－扩张喷嘴，所述喷嘴同轴布置在反应室的另一端以通过将热能转化成动能快速冷却气体物流并最大限度地抑制逆反应发生，所述转化是当它轴向流经喷嘴时，绝热和等熵膨胀的结果，靠此，在流动的气体物流内保留所需目的产品；和随后冷却所需的目的产品并减慢其速度并且保留从喷嘴排出的气体物流。

按照本发明的方法，其中通过将等离子电弧气体物流在所述反应室的一个轴向端引入等离子炬中完成快速加热步骤以在反应室内产生等离子体，所述反应室延伸向其另一轴向端。

按照本发明的方法，进一步包括引入足够的碳到热等离子体以防止氧化物生成的步骤。

按照本发明的方法，其中热等离子体的温度超过 4000° K。

按照本发明的方法，进一步包括将足量碳引入热等离子体中的步骤，以防止形成钛氧化物的步骤，其中碳可以甲烷形式提供。

本发明还涉及一种元素钛产品，其粒径小于 100nm 的二氧化钛颗粒。二氧化钛颗粒的粒度优选在 10 和 100nm 之间，并且具有加或减 25nm 的窄的尺寸分布范围。

附图简述

参照下列附图描述本发明的优选实施方案。

图 1 是反应器系统的剖面示意图；

图 2 是反应室和收缩－扩张喷嘴的放大剖视图；

图 3 是作为反应设备中气速的函数的温度、压力、比容和喷嘴狭口面积曲线图;

图 4 是作为温度的函数的四氯化钛和氢气系统平衡浓度曲线图;

图 5 是作为温度的函数的具有添加的氢气的四氯化钛和氢气系统平衡浓度的曲线图;

图 6 是在有固体碳沉积的甲烷分解系统中平衡浓度的曲线图; 和

图 7 是在避免固体碳沉积的甲烷分解系统中平衡浓度的曲线图。

这里所公开的快速骤冷反应器和操作方法利用可在高温加热装置如热等离子体中获得的高温（5000－20000℃）产生在所述高温下是热力学稳定的物料。这些物料包括金属、合金、金属互化物、复合物、气体和陶瓷材料。

位于等离子体和反应物加入口下游的收缩－扩张（De laval）喷嘴使流动的气体物流的动态温度快速下降。这有效地“冻结”或中止了所有的化学反应。它在气体被迅速冷却而未达到平衡状态时有效地收集所需的目的产品。然后可以收集所得到的已在高温等离子体中产生但热力学稳定的或在较低温度下不可得到的目的产品，这归因于通过冷却到较低平衡态（气－气）产生相变（气体变成固体）或稳定化。

本发明的快速骤冷反应器和方法将通过一种快速加热装置来阐述，所述装置由一个等离子炬和一股等离子电弧气体物流构成。然而，应理解，快速加热装置还可包括其它快速加热装置如激光器和由一种适当的燃料的氧化产生的火焰如一种氧气/氢气火焰。

一种超高速骤冷设备的流程图示于图 1 中。一种封闭的轴流式反应室 20 包括一端的入口（在左侧示出）和在另一端的出口（在右侧示出）。

等离子炬 21 位于反应室附近。等离子炬 21 用于当气体物流被送经反应室 20 的入口时热分解进入所得到的等离子体 29 内的气态物流。

等离子体是高温发光气体，该气体至少部分（1－100％）离子化。等离子体是由气体原子、气体离子和电子构成。在体相中，离子体是电中性的。通过使气体经过电弧可产生热等离子体。电弧通过电阻或辐射加热在气体经过电弧数微秒的时间内将气体快速加热到极高的温度。等离子体典型地是在 9000° K 以上的温度发光。

依据这种方式可用任何气体产生等离子体。同时气体可以是中性的（氩气、氮气、氖气）、还原性的（氢气、甲烷、氨、一氧化碳）或氧化性的（氧气、氮气、二氧化碳），这样便可以极好地控制等离子体内的化学反应。使用氧气或氧气/氢气气体混合物制造金属氧化物陶瓷和复合物。其它的氮化物、硼化物和碳化物陶瓷材料需要气体如氮气、氢、氨、甲烷或一氧化碳来得到用于合成这些材料的适当的化学环境。

等离子体产生火焰的细节是公知的，本文无需进一步详述，这样不会使本领域技术人员不能理解本发明。

进来的等离子气体物流由箭头 31 表示。等离子气体还可以是一种反应物或可以是惰性的。一种或多种反应物的气体物流（箭头 30）一般是单独注入等离子体 29 中，等离子体被引向反应室 20 的下游出口。轴向流经反应室 20 的气体物流包括注入等离子电弧或载气内的反应物。

反应物物流通常注入这样的位置的下游，电弧在该位置接触等离子发生器或等离子炬的环状阳极。可被注入电弧区的物料包括天然气，如在 Huels 方法中用于由天然气制造乙烯和乙炔的天然气。

气体和液体是注入的反应物的优选的形式。固体可以被注入，但通常对于化学反应来说蒸发太慢以至于不能在气体冷却前出现在快速流动的等离子气体中。如果固体用作反应物，它们通常会在注入等离子体之前被加热成气态或液态。

收缩－扩张喷嘴 22 同轴设置在反应室 20 的出口内。喷嘴的收缩或上游段限定气体通道并控制在反应室 20 内的热气流停留时间，允许其内容物达到热力学平衡。当气体物流经过喷嘴 22 的收缩部分时，气体物流的截面尺寸出现的缩小改变了气体分子在随机方向上的运动，所述运动包括转动和振动运动，将其变成与反应室平行的直线运动。选择反应室 20 的尺寸和进来的气体流速以在所限制的喷嘴狭口内达到声速。

当约束的气体物流进入喷嘴 22 的扩张的或下游部分时，它受到超高速的压力下降，这是体积沿喷嘴向外的锥形壁逐渐增加的结果。所得到的压力变化立即使气体物流的温度降至新的平衡状态。

可将一种附加的反应物如在环境温度下的氢气切向加入喷嘴 22 的扩张段（箭头 32）以在气体冷却时完成反应或防止逆反应。附加反应气

的供给入口在图 1 中为 23.

标号 24 和 25 表示双壁结构的反应室 20 的冷却剂入口和出口。冷却剂的流动以箭头 33 和 34 表示。喷嘴 22 及其下游的同轴冷却下室 26 的壁也应被物理地冷却以使沿其内壁表面的反应减至最小程度。

反应颗粒可在一般示为 27 的旋风分离器内收集。可以在气体物流进入真空泵 29 之前使用下游的液阱 28 如液氮阱冷凝并收集气体物流内的反应产物如氯化氢和超细粉末。

图 2 进一步表明了收缩－扩张喷嘴结构的细节。在图 2 中使用与图 1 相同的标号。通过适当选择喷嘴的尺寸，可在大气压下或在加压状态下操作反应室 20，同时喷嘴 22 下游的室 26 由操作泵 29 保持在真空压力下。当气体物流经过喷嘴 22 时出现的突然的压力变化使气体物流立即处于较低的平衡状态并且防止在更长时间的冷却条件下出现不希望的逆反应。

物料在自由流动的等离子体内的典型的停留时间是在微秒数量级。为了与等离子气体最大程度地混合，反应物（液体或气体）在加压（10－100 大气压）下经一小孔加入以实现足够的穿透速度和与等离子体混合的速度。实践中优选使用气态或汽化反应物，这是因为这样便无需在等离子体内进行相变工改进了反应器的动力学。另外，所加入的反应物流是法向（90° 角）加入等离子体气体物流中。在某些情况下，正负偏离 90° 角多达 30° 的加入方向是最适宜的。

高温等离子体迅速蒸发掉所加入的液体物料并使气态分子组成的物质分裂成其原子成分。通过将液态或气态金属卤化物（氯化物、溴化物、碘化物和氟化物）加入适当的气体的等离子体中可以生成各种金属（钛、钒、锑、硅、铝、铀、钨）、金属合金（钛/钒、钛/铝、钛/铝/钒）、金属互化物（铝化镍、铝化钛）和陶瓷（金属氧化物、氮化物、硼化物和碳化物），所述等离子体处在阳极电弧接触点的下游并处在等离子炬出口内或沿着反应室长度方向的任一点上。二氧化钛和氧化锑是按照本发明制备的特别优选的超细粉末。优选将固体金属卤化物材料蒸发并加入作为液体或气体的等离子体中以改进反应动力学。

反应室 20 处于这样的位置，在该室中发生优选的化学反应。它始

于等离子体电弧入口的下游并止于喷嘴狭口处。它包括反应物进入/混合并生成产品的反应区以及骤冷喷嘴的收缩段。

反应室内的温度要求及其几何尺寸取决于为达到具有浓缩量的各种所需目的产品的平衡状态所需的温度。

在温度梯度和气体物流沿反应室 20 的长度方向流动的模式方面存在显著的差别。在等离子体电弧入口处，流动是湍流状态并有高的温度梯度；从室的轴心处的约 20000° K 的温度到室壁处的约 375° K。在喷嘴狭口处，气体流动是层流并沿其有限的开口区域有很低的温度梯度。

由于反应室是高温和化学活性区域，需要用适合于温度和化学活性的材料制造反应室以使反应物的化学腐蚀程度最小并使由所得到的等离子的强烈辐射引起的熔化降解和烧蚀程度最小。反应室通常是由水冷不锈钢、镍、钛或其它适当材料制成。反应室还可以由陶瓷材料制成以经受住恶劣的化学和热环境。

反应室壁是通过辐射、对流和传导的组合方式被内部加热的。反应室壁的冷却防止在其表面出现不希望的熔化和/或腐蚀。用于控制该冷却的系统应当使壁保持在所选壁材料允许的尽可能高的温度，所述壁材料必须对于在反应室内的处于所希望的壁温的反应物是惰性的。对于只经受热对流和传导热的喷嘴壁来说同样如此。

选择反应室的尺寸以使等离子体和反应物气体的再循环降低至最小程度并保持足够的热（热函）进入喷嘴狭口以防止降解（不希望的逆反应或副反应化学）。

反应室的长度必须凭经验来确定，首先使用长管，用户可确定管内的目标反应临界温度。然后，可将反应室设计得足够长使得反应物在高反应温度下有足够的停留时间以达到平衡状态并完成所希望的目的产品的生成过程。这样的反应温度可在最小约 1700℃至约 4000℃的范围内。

反应室 20 的内径是通过等离子体和运动的气态物流的流体性质来确定的。它必须足够大以允许进行所需的气体流动，但不能大得使沿室壁形成不希望的回流旋涡或滞流区。这样的有害的流动模式会过早地冷却气体并沉淀出不希望的产物如低氯化物或碳。一般情况下，反应室 20 的内径应该为反应室入口端处等离子直径的 100－150％范围内。

喷嘴的收缩段的目的是迅速压缩热气体使之进入受限制的喷嘴狭口，并最大限度地减少传给壁的热损失，同时保持层流和最大限度地减少湍流。这需要高比值的直径变化，保持第一陡角（>45°）的平滑过渡并以较小的角度（<45°）引向喷嘴狭口。

喷嘴狭口的目的是压缩气体并使流动的热气体物流达到声速。这使热气体的无规的能量转化成在气体流动的轴向上的平移运动能量（速度）。这有效地降低了气体的动力学温度并且几乎同时限制了进一步的化学反应。在喷嘴狭口中和在喷嘴的扩张段下游中所达到的速度受到在反应室和喷嘴的扩张段的下游段之间的压差的控制。为此目的可以在下游施加负压或在上游施加正压。

喷嘴的扩张段的目的是使气体平稳地加速和膨胀，从声速到超声速排出喷嘴，这进一步降低气体的动力学温度。

术语“平稳地加速”实际上要求使用小于 35° 的小的扩张角来膨胀气体而不会受到与扩张壁的分离和所引起的湍流的有害的影响。膨胀气体与扩张壁的分离引起壁和排出喷嘴狭口的气流之间的某部分气体的回流。该回流反过来导致膨胀气体的局部再加热和不希望的降解反应，产生低产率的所需目的产品。

在该反应器中观察到的超快速骤冷现象是通过将气体中的热能快速转化成动能来实现的，所述转化是气体经过收缩－扩张喷嘴进行改良的绝热和等熵膨胀而进行的。在该方法中，气体温度和压力的降低非常快，并且气体达到了超音速。重要的是首先升高反应室中反应物的温度到一定程度，在该温度下所需的反应产物比与它呈平衡状态的其它反应产物更稳定。这通常起因于这样的事实，与其余的反应产物相比，所需的目的产品的自由能在所选的升高的温度下会降低。然而，在高温反应器中，这样的机会是很少的（$<10^{-3}$ 秒）。为了稳定反应产物的最大转化率，需要使排出的气体快速冷却到所选的冷却温度之下以使其处于较低的平衡状态，从而防止目的产物分解。

为了理解该反应器中的骤冷现象，需要研究作为反应器几何尺寸变化的函数的气体温度、压力和速度的变化。

可将反应器喷嘴 22（图 2）分为三段：收缩反应室 10、喷嘴狭口 11

和扩张的骤冷室 12。狭口区的进入角、狭口的截面积和狭口后的扩张角都对等离子气体的温度、压力和速度分布产生影响。

在收缩－扩张喷嘴中，气体从较高的压力 P_0 流向较低的压力 P_1。在气体经过喷嘴的过程中，有热能向动能的快速转换。该动能会使气体在从喷嘴排出后的速度升高。气体以低速进入收缩段并以较高速出现在扩张段。

气体在喷嘴的狭口中的速度在假设为绝热膨胀的情况下会达到声速值。当气体经过喷嘴狭口加速时，气体温度同时会迅速降低。高速冷却的结果是，初始气温（T_0）会降至刚从喷嘴排出的较低的温度 T_1。经过喷嘴后的快速的温度下降冷冻了高温气相反应的高温平衡产物。由在收缩－扩张喷嘴中绝热膨胀引起的压力和温度的下降以下列等式来描述：

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

P_0、P_1、T_0 分别是气体的初始和最终压力和温度。γ是比值 C_p/C_v，其中 C_p 和 C_v 分别是在恒压和恒容下的热容。在 2500° K，γ对于 Ar 为 1.66，对于 H_2 为 1.30 和对于 C_2H_2 为 1.11。该等式可被用于在气体的初始和最终压力已知的情况下估算穿过喷嘴狭口的温度降或者相反地估算。质量流速 m 与喷嘴狭口的截面积（A*）、狭口处的气体速度（V）和比容（Ω）有关。比容（Ω）是截面处的气体密度的倒数。

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

在用 T_0、P_0、r、M（分子量）和 R（气体常数）代替 V/Ω后，等式形式为：

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

该等式已被用于指导过去制的反应器中所用的喷嘴直径的设计。尽管假设常数γ（这对于氩等离子体有效），但是该等式在预言作为温度、压力、分子量和喷嘴直径的函数的质量流速方面与实验结果相比是相当准确的。

以马赫数（M_a）表示的膨胀气体的速度与温度（T）、压力（P）、

密度（$\rho = \Omega^{-1}$）和喷嘴（A）面积有关，由下列等式表示:

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

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

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

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

在上面最后的等式中，A*是喷嘴狭口处的横截面积，而且 A 是收缩－扩张段的截面积。将 T_0/T 代入该等式，它变成:

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

图 3 是对于$\gamma = 1.3$（H_2）作为气速（以 M_a 表示）的函数的经过喷嘴狭口处的 T/T_0、P/P_0、Ω_0/Ω和 A/A^*的曲线图。它清楚地表明在排出喷嘴后气温和压力快速下降。所得到的高气速使其自身用于燃气透平以便作为电回收能量供给该方法。

在试验情况下（使用 95% Ar 和 5% H_2 等离子体）如果 $A/A^* = 4$，$M_a = 2$ 且$\gamma = 1.66$，最后温度几乎下降四分之三。这种温降易于经过该骤冷喷嘴实现。如果骤冷室中的最终温度对于某反应为 500° K，则在骤冷喷嘴前的初始温度会在 2000° K 左右。

实施例 1－钛

优选的用于由四氯化钛（$TiCl_4$）制造钛的方法包括将四氯化钛蒸气和氢导入一个热等离子炬中，该等离子炬用氩和氢的混合物作为等离子气（95% 的氩；5% 的氢，以体积计）在 12kW 下操作以将其分解成钛和氯，然后所得到的热气体快速膨胀并用附加的氢冷却以便将钛保持在元素固体金属状态。

选择反应室的直径和长度（6.0mm × 700.0mm）以获得最大程度混合，同时在喷嘴狭口入口处将最低温度保持在 4000° K。反应室、收

缩/扩张喷嘴由镍 200 合金制成以减少腐蚀。使用标准等式计算喇叭形收缩喷嘴的尺寸、喷嘴狭口直径、扩张角和扩张喷嘴排出口直径。

反应物: 四氯化钛液体和氢气

等离子炬: - 10kW 实验室等离子炬

- 30 伏，400 安培

- 阴极: 在水冷的铜中的含钍钨

- 阳极: 水冷铜柱

6.0mm 直径 × 20.0mm 长度

等离子气体: 95% 氩气，5% 氢气，平均总气体流量保持在 23.6 升/分。

反应物加入: 在等离子流排出等离子炬处的气态（200℃）四氯化钛。热四氯化钛加入管、反应室和收缩/扩张喷嘴段由镍 200 合金制成以使腐蚀程度最小。

加入速度: 以 10.0 至 15.0 毫升/小时的速度加入蒸发的四氯化钛。这导致钛金属粉末的生产速度为每小时 5 克。

反应室: 水冷镍 200 筒体 6.0mm × 20.0mm

收缩喷嘴: 喇叭形，2.0mm 半径

喷嘴狭口: 2.0mm × 1.0mm 长，由标准等式确定

扩张喷嘴: 锥形，有 14° 夹角，扩张成 12.0mm 直径

冷却段: 水冷不锈钢，12.0mm 直径 × 600.0mm

旋风收集器: 水冷不锈钢，12.0mm 入口和出口直径，50.0mm 内径的壳体，设计成保持高的进入和排出速度

废气净化: 收集产品后，过程气经过液态氮冷阱和 HEPA 过滤器以除去 HCl 气体和残留的钛颗粒，然后气体进入机械真空泵。

真空系统: 使用机械真空泵使喷嘴狭口下游的压力保持在 5.0 - 10.0mmHg.

图 1 和 2 涉及用于从含金属的化合物中回收元素金属的试验设备。在所述的优选实施方案中，元素金属是钛且含金属的化合物是四氯化钛（$TiCl_4$）。然而，所述的设备适用于其它金属和化合物，其中化合物的

等离子处理要求超高速骤冷以防止逆反应。

位于反应室入口处的等离子炬 21 使由含金属的化合物和一种或多种反应物构成的进入的气体物流热分解，所述分解是在所得到的气体物流与载气汇合轴向移动经过反应室 20 时进行的。然后所得到的热气体物流流经同轴的收缩－扩张喷嘴 22。喷嘴 22 的收缩部分 10 控制热气物流在反应室 20 内的停留时间，从而使其内容物达到热力学平衡。它还使热气流动更为合理，使它们的运动由无规运动转变成沿中心喷嘴轴的直径运动。喷嘴 22 的扩张段 12 使物流压力超高速下降。骤冷的气体物流一般处在环境温度，当它经过喷嘴时经入口 23 被引入热气体物流中。这快速地冷却了热气体物流的内容物，其冷却速度使元素金属冷凝并抑制生成平衡产物。

等离子体的还原基于准平衡温度骤冷顺序，其中成核作用的引发受到被加热的气体物流经过收缩－扩张喷嘴几何结构的控制。本系统试验的结果已表明该方法的可行性。粉状产品是极细的（－20nm）。

使用可以确保热力学平衡的自由能最小化技术可以预言 $TiCl_4$ 的全部解离所需的条件。图 4 表示对于在 1 大气压下的 $TiCl_4 + 2H_2$ 体系而言作为温度的函数的物质。当考虑到氢气时（至 96%），相对物质分布基本上不变。如图 4 所示，当 $TiCl_4$ 被加热时，氯化物去掉，直到温度高于 5000° K 时，只有 Ti、Ti^+、Cl、Cl^-、TiCl、HCl 和 H_2 的量大。然而，由于相对于化学计量的 HCl 产物所需量的氢气的量增至 32: 1，该图转换到较低的温度（图 5）。在所有的情况下，这一要求目的是为了实现良好的混合和反应物在等离子体中的足够的停留时间。

对颗粒在等离子体系中从蒸气中均相（气相）成核已在理论上进行了研究，而且容易得到这类问题的公开论述。均相成核的引发取决于小原子团的形成，所述原子团由于碰撞而产生。一般来说，原子团的蒸发速度比冷凝速度大得多并且颗粒团不生长。然而，在足够低的温度下，蒸气变成过饱和而且冷凝速度大幅度增加。这导致成核的破裂，此后，颗粒尺寸缓慢增加。

在快速冷却的等离子体系中，可以认为温度为 T_0 且压力为 P_0 的平衡气体温度和压力骤降。对于在 6000° K 的 Ti-Cl-H，公布的结果估计

化学平衡时间小于 10 毫微秒。在该温度下，反应产物处于良好的平衡状态。在等离子体冷却时，该特性时间增加，直到处于特定的 T 和 P 为止，冷却速度变得大于平衡速度并且等离子体的组成被“冻结”。在温度进一步下降时，一种成分亚系统的蒸气压变得大于饱和蒸气压，并出现成核。当该亚系带电荷时，促进了所述物质冷凝。

考虑到图 4 所示的自由能平衡条件，为了避免形成稳定的 $TiCl_x$ 化合物（x=2,3,4），气体必须在 5000° K 以上的温度下被冻结。在氢气过多时，该温度可被降至约 3000° K （图 5）。在更低的温度下使混合物冻结会产生大量的 $TiCl_x$ 蒸气。然而，如果这些低氯化物的蒸气压不超过饱和状态，它们不会冷凝。从而，能够连续使平衡的反应室温度降至更低的温度。这会导致某些以气体低氯化物形式存在的 Ti 损失。由此可见，较高的温度骤冷速度会产生较好的所需的目的产品产率。

在所有温度下，Ti-Cl 化合物的饱和蒸气压大于 Ti 的饱和蒸气压，并且能够选择性地冷凝 Ti 金属。存在的氢气用于通过在气相中生成 HCl 和 TiH 使钛与氯原子分开。

Ti 从 Ti-Cl-H-Ar 等离子体中选择性地冷凝的实验条件取决于速度系数的具体值，还取决于等离子体被冻结时的初始温度和压力 T_0 和 P_0。产物还取决于等离子体的冷却速度和反应器的几何尺寸。当然，并非所有反应路径在与骤冷过程相同的温度下被“冻结”。

在超音速流动领域使用的收缩－扩张喷嘴结构提供了控制温度骤冷速度和等离子体在膨胀过程中被“冻结”时的浓度的可能性。收缩－扩张型 Delaval 喷嘴和有关的 Prandtl-Meyer 膨胀过程在对可压缩的流体流动的标准试验中论述。在这样的膨胀喷嘴中，热等离子体气体进行近似等熵膨胀，并且气体中的能量（其焓）转化成扩张喷嘴中的单向速度。当出口压力足够低时，能够达到超音速。实际上可得到的非绝热膨胀过程有助于所得到的温度研究。

已经完成了一些加入氩或氩－氢等离子体中的 $TiCl_4$ 气的初步实验。改变反应器的尺寸和几何形状。假设在狭口出口处骤冷气体。已经成功地实现了在宽范围参数下制造大量细（<100nm）金属粉末。

这类系统中的氮气杂质导致生成固体 NH_4Cl 粉末，该粉末可以与

在约 400℃的流动的氢中热处理产生的（黑）粉末分离开。然而，氧气杂质导致产生 TiO_2。按照过去的基本上所有实验，只有目的产品中的氯被冻结为氯化铵，而且产品可以升级为不含氯的物质。HCl 在一个置于下游泵送系统之前的冷阱中冷凝。

制造的粉末呈黑色，用 SEM 分析这样制得的产品并用能量分散光谱（EDS）表征。粉末的 SEM 扫描表明了更细微的结构。一种典型的 X 射线衍射（SRD）扫描是没有特征的（平直的）。它表明无晶格结构，也无任何短程有序结构。电子衍射图象证实了该结果。迄今用该系统得到的钛金属的最大产率为 5gm/hr。它 100％不含氯。

氢加到等离子体系中冻结了氯原子并产生 TiH 粉末。氢气的存在使粉末较易处理并对于放大金属生产设备可能是至关重要的。当粉末置于空气中数周时，它明显变白，这表明金属的氧化。在膨胀室中使用在 Ar 载气中的少量（~100ppm）氧气，观察到现场激光诱导的 TiO 荧光。该荧光可用作研究膨胀区的温度的一个特征。

所述的设备和方法对于生产粉状钛金属已进行了成功的试验。产品产率超过理论产率的 80％。分析确认，产品粉末是钛金属并且由部分凝聚的亚微细粒组成。亚微型粉末的生产在各实验中是一致的。实验室的实验已成功地制造每小时高达 5 克的钛，这相当于 CVD 沉积速度在每小时零点几克的数量级。

实施例 2－二氧化钛

还可以在现有设备中制造 50nm 范围的 TiO_2。为此目的，将 $TiCl_4$ 加入氢等离子体中并在骤冷区前与 O_2 混合。目前制造的大部分 TiO_2 被用于涂料工业中，而且 50nm 尺寸（而不是目前的 200nm）是有利的。人们还对作为陶瓷的细 TiO_2 感兴趣。在低 $TiCl_4$ 流量（~1gm/hr）下的初步结果是令人鼓舞的。

所得到的二氧化钛有金红石结构，它在阻挡紫外线方面有优越的性能。可以制造平均直径为 10 纳米以下的在所限定的窄尺寸范围内的二氧化钛颗粒，它可以用作防晒剂以保护人的皮肤不受太阳的有害影响。

该方法满足钛生产的所有要求，它提供在动力学控制的反应器中的下游还原以由逆反应除去卤化物，使游离金属留在排出的气体物流中。

由于气体物流的短停留时间，反应器中不能发生不希望的原子反应。

实施例 3－乙炔

甲烷在高温反应器中转化成乙炔的过程遵循理论上的化学反应：$2CH_3 \rightarrow C_2H_5 + 3H_2$。原则上说，经过对甲烷热解的详细的动力学研究，已表明能得到高产率的乙炔，在此主要的副产物是氢，而不是焦油和乙炔黑。这类的研究还表明在氢存在下的热解抑制了碳的生成。

事实上，如果不很好地控制反应条件的话，一定范围的其它烃，特别是轻烯烃和固体碳总是作为乙炔的副产物生成。平衡热力学计算预测乙炔的产率在 38%，但等离子体转化实验表明乙炔产率高达 70－85%。固体碳生成可低至 10%。

用本公开的快速骤冷系统的实验揭示甲烷分解成乙炔是受动力学控制的而不是受平衡控制的。这些结果表明了高骤冷速率的优点，这提供了保留高温平衡产物的机会。

图 6 和 7 分别表示甲烷转化成乙炔的平衡组成，在反应中有（图 6）和没有（图 7）固体碳成核。由这些结果清楚地表明，如果允许 C_2H_2 在低温下“慢慢”达到平衡，它将分解成乙炔黑。从而，为了最大限度地生成乙炔，必须在所有温度下抑制乙炔中固体碳成核。由经典的成核理论，这种饱和烃蒸气物质 i 的固体碳的成核速度 I_i 由下式得出：

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

其中σ是表面张力，P_i 是物质 i 的蒸气压，且 V 是物质 i 的摩尔体积，SS，比值 P_i/P_0 是在温度 T 的其固体的物质 i 的过饱和度。InSS 是在特定温度 T 的物质 i 的蒸气压的过饱和度。

通过下列顺序的步骤产生过饱和烃蒸气物质 i 中的碳固体的均相成核：

1.进行气相反应直到过饱和超过特定的关键值（$>10^5$ 或 LnSS≥5）。

2.在较短的时间内（10^{-6}S）闪现成核。

3.由于成核物质损失在气相中，通过向刚形成的颗粒中扩散而被消耗，成核终止。

由上述可见，所述化学物质的过饱和度控制气相反应的副产物碳的成核。InSS 的计算表明最可能的碳沉淀机理。

一篇现已公开的报导是将甲烷加入氢等离子体中，实验结果表明在该反应中生成约 80% 的乙炔。相反，热力学平衡计算预测与固体碳平衡的 C_2H_2 组成为 38%。结果表明乙炔是高温亚稳态的化合物，而且如果允许气体缓慢达到低温平衡它会分解成“乙炔黑”。表 2 由某些参加的反应表明 C（S）的成核取决于 InSS 的量值。另一方面，如果可以防止固体碳的生成，那么平衡计算（图 7）表明乙炔会在宽得多的温度范围是优选产品。该计算表明，如果可以控制甲烷热解反应的动力学，C_2H_2 的产率可达到理论反应最大值。这导致努力确认骤冷该反应的动力学条件，所述骤冷方式为防止乙炔中碳固体成核。

表 2

反应	温度° K	Log K_p(或 InSS)
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_2(g)=C(s)+1/H_2	2000	-5.48
	1500	-8.28

由图 6 和 7 以及表 2 可以看出，物质如 C(g)，C_2(g)，C_3(g)，和 C_2H(g)对于降至 2000° K 的碳沉积来说并不太占优势。另一方面，C_2H_2 中的碳成核速度由 2000° K 开始变得非常快，因为（InSS）^{2} 是很大的，并

且乙炔分解成乙炔黑是优先的。从而，如果允许在低于 2000° K 的温度下“缓慢”达到平衡的话，乙炔会分解成固体碳。为了使乙炔产率达到最大值，与加入的甲烷混合后的全部气体温度必须达到 2000－2500° K 之间的一个值。需要由这些温度在很短的时间内骤冷到<500° K 以抑制固体碳成核。

如前所述，通过将气体中的热能快速转化成动能发生该反应器中所观察到的超高速骤冷现象，所述转化是经过一个收缩－扩张喷嘴的改进的绝热和等熵膨胀实现的。在该过程中，气体温度和压力极快地下降并且气体达到超音速。在 2000° K 以上的温度乙炔比其它链烷烃或链烯烃更稳定。这是基于这样的事实，乙炔的自由能与其它的烃相比，在升高的温度下降低。然而，由于在高温热解反应器中，这样的机会是很短的（$<10^{-3}$ 秒），为了稳定乙炔的最大转化率，需要使排出的气体迅速冷却到 600° K 以下以防止分解成碳、氢或乙炔缩合产物（焦油）。为了理解该反应器中的乙炔骤冷现象，需要研究作为反应器几何形状的前述改变的函数的气体温度、压力和速度的改变。

假定最终的温度几乎降低四分之三，这是经过骤冷喷嘴容易得到的，如果骤冷室中对于乙炔反应的最终温度为 500° K，那么骤冷喷嘴前的初始温度会是 2000° K 左右。该温度会与乙炔最大转化率（图 6）有关，且固体碳的成核会受到抑制。为了达到最大的 C_2H_2 产率，在 CH_4 加入后平均温度应在 2500～2000° K 之间，然后立即骤冷该气体组合物到<500° K 以稳定乙炔。

为在骤冷前生成最大量的 C_2H_2，确定适当的温度区对于使固体碳成核最少是重要的。等离子体温度很高（>>5000° K），而且等离子气体是很粘的。该温度需要被冷却到平均 2500－2000° K，以获得最大的乙炔产率，该冷却是通过与加入的甲烷混合而进行的。为实现甲烷和等离子体气体之间的良好混合以达到均匀的平均反应温度，需要克服等离子气体的高粘度。稳定最大的乙炔产率的机会是很小的。从而，为立即骤冷产品，限定甲烷加入的位置和喷嘴的位置是非常重要的。

为证实原理研究，设计并建造一个等离子体快速骤冷反应器，利用膨胀冷却使甲烷转化成乙炔。其构造基本如图 1 和 2 所示。

氢气被用作活性等离子体气体以加热甲烷到反应温度，并且还用作反应中的固体碳成核的抑制剂。在喷嘴区的下游，如果需要，氢气可被用作喷嘴的扩张段的供选用的冷却剂。基于碳平衡的甲烷转化的初始实验产生一种产品，该单程产品由 71% 乙炔、27% 碳黑和 2% 乙烯组合。该产品气还含有作为副产物的氢气。

在一系列实验中观察到的最佳转化得到一种产品，该产品由约 85% 乙炔、10% 碳黑和余量其它烃气体组成。除了含碳产品外，氢气也作为一种副产物被制造。这些有限的实验清楚地表明了本方法的可行性和相对于现有的任何其它方法潜在的优越性。除了高转化效率外，该方法有其它重要特征:

*该方法对乙炔生产有极高的选择性。

*该系统很简单紧凑，这意味着实现它的投资成本很低。

*收缩－扩张喷嘴使热能转化成动能。喷嘴下游处的气速据信为超音速；利用该动能来驱动透平发电机的可能性是显而易见的。

*副产物氢可被用作其它方法的原料或可被燃烧以驱动透平式发电机，提供附加的电能给该方法。

*通过使用反应器下游建立的化学方法可将乙炔转化成其它高价值商业化学品。

实验例 4－其它应用

表 3 是与该系统用于已被证实的目的产品有关的冷凝信息。它列出了反应物和等离子体气体的组合，该组合已成功地制出确定的产品。

由于需要系统构造中的一定数量的改进和改变，操作设置点和气体混合物以成功地表明将 UF_6 加氢还原成铀金属，下面给出更详细的描述。要解决的初步问题是骤冷程度不足，该问题起因于超音速的、收缩－扩张喷嘴不足以最佳化操作、等离子气中热量（焓）不足和温度不够高以及加入的 UF_6 与等离子气的混合效果不佳。

为了增加骤冷程度（通过增加马赫数，收缩－扩张喷嘴在该马赫数下操作）系统操作压力增至约 40psi.

等离子源（炬）在该升高的压力下靠氩和氢的混合物操作导致差的效率（<10% 的热效率）、低的等离子温度和能量（焓）。这种低效率

的主要原因是辐射热传递到冷的阳极上。输送给等离子体的能量（焓）和在该条件下得到的等离子体温度不足以全部分解 UF_6，能使 UF_6 全部分解是成功处理所需的条件。这一问题通过重新设计等离子炬阳极和改变气体混合物得到纠正。重新设计的阳极直径较大（7mm），并有恒定的型面。增加气体流速以展开电弧，这导致增加炬的电压和输送给等离子体的能量（焓）。将等离子气改变成 Ar、He 和 H_2 的混合物，其体积比分别为 65: 32.5: 2.5。这还增加电弧电压和使从等离子体到冷阳极的辐射热损失最小，从而使焓（能量）和温度最大，同时还为与氟的反应（$F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$）提供足够的氢，并且在喷嘴和反应器的冷凝区生成铀金属。

要解决的最后问题是注入器的最优化，以确保 UF_6 与等离子气的“良好”混合。设计 UF_6 进料系统，该系统会提供在受控制的温度（约 10 和约 100℃之间）和升高的压力（40 和约 75psi 之间）的 UF_6。使 UF_6 气与一种氩载气混合并以 100－600m/s 的速度横向注入。注入器在这些速度下操作，为了避免注入器堵塞和腐蚀要求减小注入器孔径到 1－2.5。最适宜的注入速度在约 200m/s。该条件导致适当的混合和成功的实验。

表 3

反应物	等离子体	注入方法	注入位置	C-D 喷嘴形状(角)	产品
$TiCl_2+H_2$	氩/氢	$TiCl_4+H_2$@180-200℃	3.0-6.0mm 距炬出口	C45° 喇叭形 D-25-6°	钛金属+HCl 气
VCl_4+H_2	氩/氢	VCl_4+H_2@ 180-200℃	同上	同上	钒金属+HCl 气体
$AlCl_3+H_2$	氩/氢	$AlCl_3+H_2$@120-150℃	同上	同上	铝金属+HCl 气体
$TiCl_4+VCl_3$(或 VCl_4)+H_2	氩/氢	$TiCl_4/VCl_3$ 或 VCl_4+H_2@ 180-200℃	同上	同上	TiV 合金粉末+HCl 气体
$TiCl_4+BCl_3+H_2$	氩/氢	$TiCl_4$(液体)@ 50psi+BCl_3(气体)@50psi+H_2	同上	同上	TiB:复合物超细粉末陶瓷
$TiCl_4+O_2$	氩/氧或氧	$TiCl_4$(液体)@50psi+O_2(气体)@50psi	$TiCl_4$(液体)1-3mm 距炬出口	C-喇叭形 D-10~25° 夹角	超细 TiO_2 陶瓷粉末
WF_6+H_2	氩/氢或氦	WF_6(g)@50psi,80-120℃	WF_6(g) 在炬出口处	C-锥形 D-锥形 10-20° 夹角	超细钨金属粉末
UF_6+氢	氩/氢/氦	UF_6(g)@40-75psi,20-100℃	UF_6(g) 在炬出口处	C-锥形 D-锥形 10-20° 夹角	超细铀金属粉末
H_2+CH_4	氩/氢或氦	CH_4(气体)@50-100psi	在炬内部或距炬出口 1-3mm 处	C-喇叭形 D-10~25° 夹角	80%-乙炔少量乙烯和碳量(s)
氢+CH_4	氩	CH_4(气体)@56-100psi	在炬内部或距炬出口 1-3mm 处	C-喇叭形 D-10~25° 夹角	超细碳黑粉末

表 3 中所列的一种很重要的商业产品是超细二氧化钛陶瓷粉末，该粉末是由四氯化钛在富氧等离子气体中氧化而得到的。该体系已被成功地用于制造小于 500 纳米的超细粒径范围，10－100 纳米是优选范围的颗粒。该颗粒已被成功地制造成窄的尺寸范围，这意味着 90％的颗粒会落在 25 纳米的尺寸范围之内。

实验室试验

在开发该系统的早期使用等离子体快速骤冷法成功地进行制造钛金属粉末的初步实验。不移动的等离子炬在 3kW 输入功率下操作。氩气鼓泡经过液体四氯化钛，并且氩气与夹带的四氯化钛蒸气在炬的出口处

注入氢等离子体流中。氢还原剂在 180° 位置并在四氯化钛注入处的正对面垂直于等离子体注入。

反应室、收缩/扩张喷嘴和下游的冷却段由覆有氧化铝型陶瓷的铜制成。使用陶瓷的目的是防止由该过程中产生的 HCl 引起的铜的腐蚀并减少反应区的热损失。

用于该原始系统试验的反应室为直径 2.0cm，长 10.0cm。骤冷段由 90° 夹角的收缩段、其后的 3.0mm 直径的狭口和 90° 夹角的扩张段组成，接着一个 4.0cm 直径、20cm 长的冷却段。四个切向氢气喷口（1.0mm 直径）设置在喷嘴的扩张段，处在喷嘴狭口下游约 5mm 处。在此位置注入冷氢气看来改进了钛的产率。后来知道，通过减小喷嘴的扩张段的膨胀角到小于 20° 的夹角甚至可以实现更好的骤冷，最适宜的扩张夹角为 6° - 14° 。

尽管已经用长度达到 150mm 长的反应室进行实验，但作为实验室规模的反应器的尺寸设计的进一步的实例，使用 20mm 长的反应室进行后续试验。等离子体入口开孔为 6mm，且反应室内径为 11mm。喷嘴后的下游冷却段典型地为 1 - 1.3m，但已经试验的长度在 0.3 - 4m 范围。冷却段可以按需要的长度构造以在排出的气体物流和其中所含的产品中达到所需的最终温度。

用于证实实验原理的系统基于预计的速度、压力和温度分布的大致近似。虽然由于生成碳黑使产率降低而对碳黑的生成格外关注，但这可以通过凭经验确定骤冷的最佳位置而减至最小程度。相似地，由于特定的材料催化不希望的反应或者相反地可以催化所希望的反应，为该设备选择结构材料是重要的。

在早期的实验室装置中钛金属粉末的制造在每小时 0.1 - 0.5 克数量级。该产率通过下列措施提高到每小时 0.5 - 1.0 克，（1）使反应器的几何尺寸最佳；（2）添加 1 - 5% 的氢气到氢等离子体气体中以增加该过程的热，同时还用四氯化钛预热氢气还原剂以便促进反应进行；（3）将液体或蒸发的四氯化钛注入反应区，并且最大限度地减少载气数量；和（4）使用氢气作为载气。

通过这样一种体系的汉体动力学的二维模型进行骤冷反应区几何尺

寸的最优化。模拟结果确定，反应区直径应不大于等离子炬阳极出口直径的 200%，最佳为 110% - 150%。这防止反应区中反应气体的回流，所述回流会引起不希望的副反应并降低产品产率。

沿着长的反应段实验测定气体温度并且还用二维流体动力学模型模拟以确定收缩段前的反应区的最佳长度。对于给定的等离子体输入功率水平、等离子气流量和反应物输入速度，由这些数据选择反应区长度，它会使在喷嘴狭口的入口处的气温大于所需的目的产品的要求的平衡温度 - 4000° K（对于制造钛）。

设计高长径比的收缩段，使得引向喷嘴狭口的凹和凸表面的半径近似等于喷嘴狭口的直径。这种收缩的几何结构允许在喷嘴狭口入口处达到可能的最高速度，同时限制到收缩段的壁的热损失或气流与收缩表面的分离。

由与喷嘴设计有关的实验可得到的等式计算喷嘴狭口的最适宜面积（直径）。喷嘴狭口如此设计使得对于已知的（或估计的）进入喷嘴的气体的温度、气体组成、质量流量和压力能在喷嘴狭口中达到声速或接近声速。为实现最大程度的冷却（温度下降），喷嘴狭口应尽可能地短。这由用于二维喷嘴流动的两个等式表示，R*和 h*分别表示曲率半径和狭口高度:

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

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

其中 T_0 和 a_0 分别是反应区中气体温度和声速。在上面的第二个等式中，对于空气，所有给定气体的常数集中于 C 中（γ = 7/5 或 1.4，C = 0.278）。这些等式的审查表明对于较小的喷嘴直径和较短的喷嘴长度以及通常较小的 R*和 h*，出现较大的冷却速度。

在扩张喷嘴的出口处的扩张角和面积由流体动力学和航天火箭马达设计标准试验确定。另外，还使用在预计的实验条件下的流体流动的二

维模型使喷嘴的扩张角和出口面积最优化。结论是就产生气体的最佳膨胀与加速效果而言，最适宜的扩张夹角小于 35° 并优选在 10° - 14° 范围。扩张喷嘴的最大出口面积（直径）也是通过由流体流动和火箭发动机设计的标准试验可得到的等式计算确定。

最大的可允许的喷嘴出口面积取决于经过喷嘴的质量流速和反应区和下游冷却段之间的压差。选择太大的膨胀角或太大的出口面积会导致气体流“分离”或与壁分开，这导致不希望的湍流状态、气体回流、气体再加热和所需的目的产物的副或逆反应降解。

等离子体快速骤冷反应装置的冷却段的目的是减小气速，同时以足以防止气体运动温度增加的速率除去气体中的热能（这起因于速度的降低）。气体物流经过限制性的喷嘴开孔的过程降低了其运动温度，但未从气体中除去能量。随着气体内容物的某些随机运动的恢复，排出的气体物流慢慢变热。该热必须在它产生时立即从系统中除去，靠此保持所得到的气体物流的运动温度在所需的平衡水平并防止喷嘴下游的逆反应。

在已经进行的实验工作中，通过使用有与喷嘴的扩张段的出口内径相同的内径的一定长度的水冷管已实现所述“冷却”。对于该装置的其它应用来说，可能更希望通过使用其它类型的换热器补充气体的冷却。

用于制造超细材料的等离子体骤冷过程要求骤冷喷嘴下游，优选冷却段下游具有产品收集能力。以前的台架规模的实验一直使用标准尺寸的旋风收集器，所述收集器是文献中所述的用于气体和物质流的那一类，并且是文献中所要求的几分之一大小。这适合气体以声速或接近声速经过旋风收集器，能有效地除去超细物料（10 - 50nm 直径的粉末）。

除了质量流量和喷嘴直径外，决定穿过喷嘴的温度下降的第三个过程参数是上游压力（P_0，反应区中）与下游压力（P_1，冷却区）的比值。在用于钛金属粉末和其它材料的制造的台规模的试验中，保持 P_0/P_1 的比为 0.01 - 0.26. 实验系统在约 700 - 800 托（约为 1 大气压）的反应区压力和保持在 10 - 200 托（0.26 - 0.01 大气压）之间的下游压力下操作。在台架规模的实验中，用机械真空泵实现低的下游压力。

对于超细粉末的大规模生产来说，希望设计的骤冷系统在等离子炬

中以升高的力操作而且反应室压力为 5－10 大气压。这会实现穿过喷嘴的所需的压降，同时减少或可能避免对目的和低喷嘴下游侧压力的真空装置的需求。

利用上面该段中给出的设计观点和与喷嘴有关的公开文献中提出的等式，构造用于钛、钒、铝和 Ti/V 合金的合成的台架规模的反应器。该设备被设计成在等离子炬的输入动力为 12kW 下操作，使用 50scfh 的等离子气流和由 95% 氩及 5% 氢气构成的等离子气。用于生产这些材料的设备由小台架规模等离子炬、骤冷喷嘴、旋风粉末收集器、收集副产物 HCl 的液氮冷阱和机械真空泵组成，所述等离子炬连接反应段，在 12kW 输入电功率下操作。

为了制造钛金属颗粒，将四氯化钛加热到其沸点以上，并在等离子炬和反应段之间的连接处注入反应室。反应段、骤冷喷嘴和膨胀室由水冷镍制成。反应段内径为 11.0mm，且长为 150.0mm。骤冷喷嘴段由高长径比的收缩段、其后的 6.2mm 喷嘴、和 12° 夹角扩张段、其后的 20.0mm I.D.、50.0cm 冷却段组成。钛粉末和气体的冷混合物经过两个声速旋风颗粒分离器以收集超细粉末。氯化氢蒸气在液氮冷却的冷阱中冷凝以防止危害颗粒收集下游的机械真空泵。按照下式（1）制造钛:

$TiCl_4(g)+2H_2(g)+T>3000℃ \cdots\cdots Ti(S)+2HCl(g)$

用上述台架规模设备制造超细钒金属粉末。将四氯化钒液体（B.P.145℃）加热成蒸气并且与氢载气一道以上述四氯化钛相同的方式注入。按下列等式之一以每小时 0.5 克的速度制造超细钒金属粉末:

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

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

用两种方法制造由钛和钒合金组成的超细粉末。方法 1 使用溶解在液体四氯化钛中的固体三氯化钒的混合物。然后将该混合物加热成蒸气并以与上面对于钛相同的方式注入等离子骤冷反应器。在方法 2 中，将蒸发的液体四氯化钒和蒸发的液体四氯化钛注入等离子骤冷反应器中，所述注入使用位于同轴位置但在反应器的外周上相距 180° 的单独的注入器。所用的化学方程式为:

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

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

通过在特别设计的炉中蒸发（升华）固体三氯化铝并用上面对于钛所述的方式在氢气物流中被带入等离子骤冷反应器中来制造超细铝金属粉末。需要特别注意以确保注入系统的所有段保持在 200℃以上以防止生成固体三氯化铝。该方法利用下列方程式:

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

按照规则，一直用或多或少对实验设备和方法特征来说限定性的语言来描述本发明。然而，应当理解，本发明并不限于所述具体的特征，这是因为这里所公开的装置包括实施本发明的优选形式。从而，本发明要求保护在权利要求的适当范围内的其任何形式或改进方案，所述权利要求按等同原则进行适当的解释。

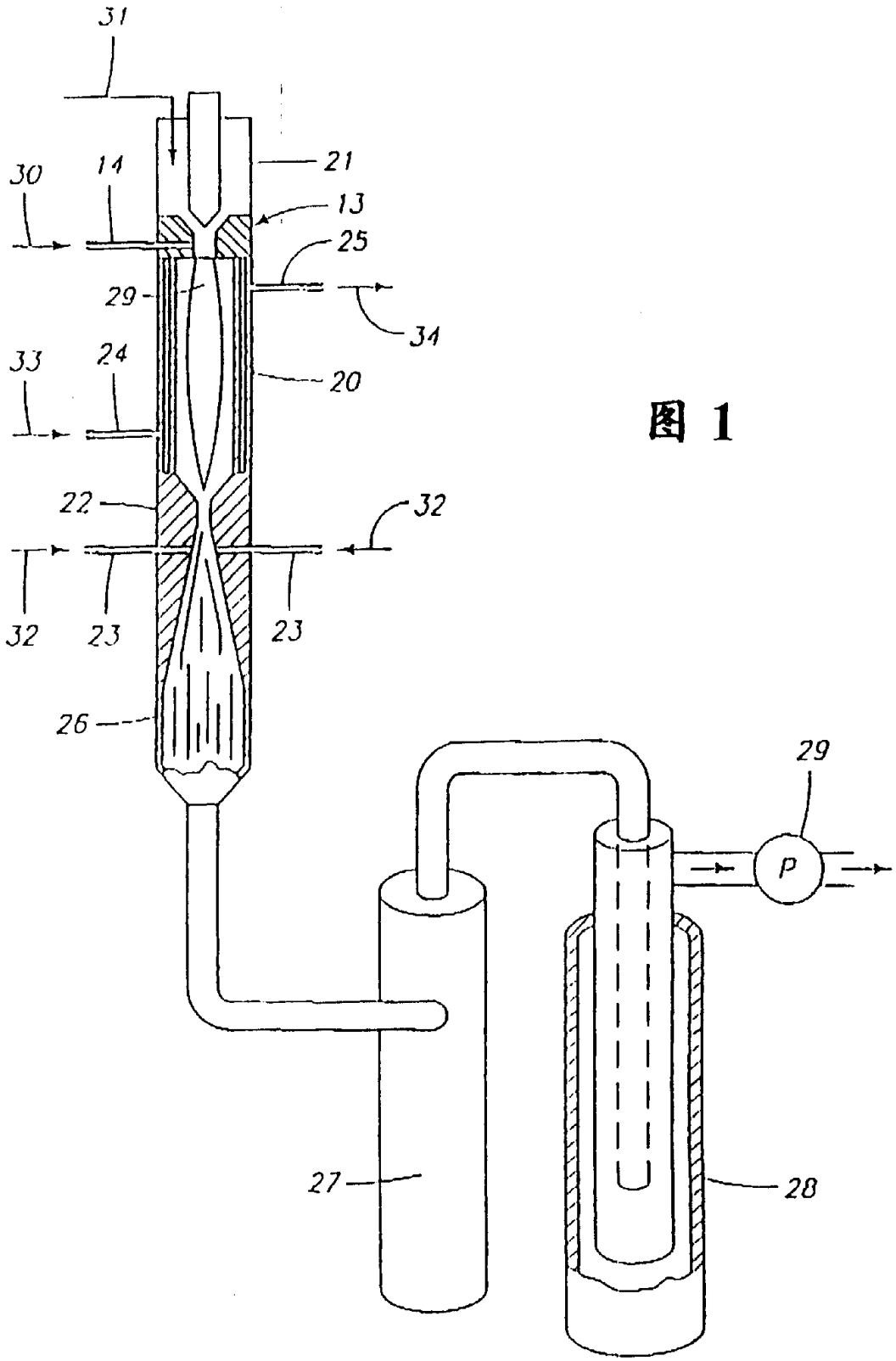


图 1

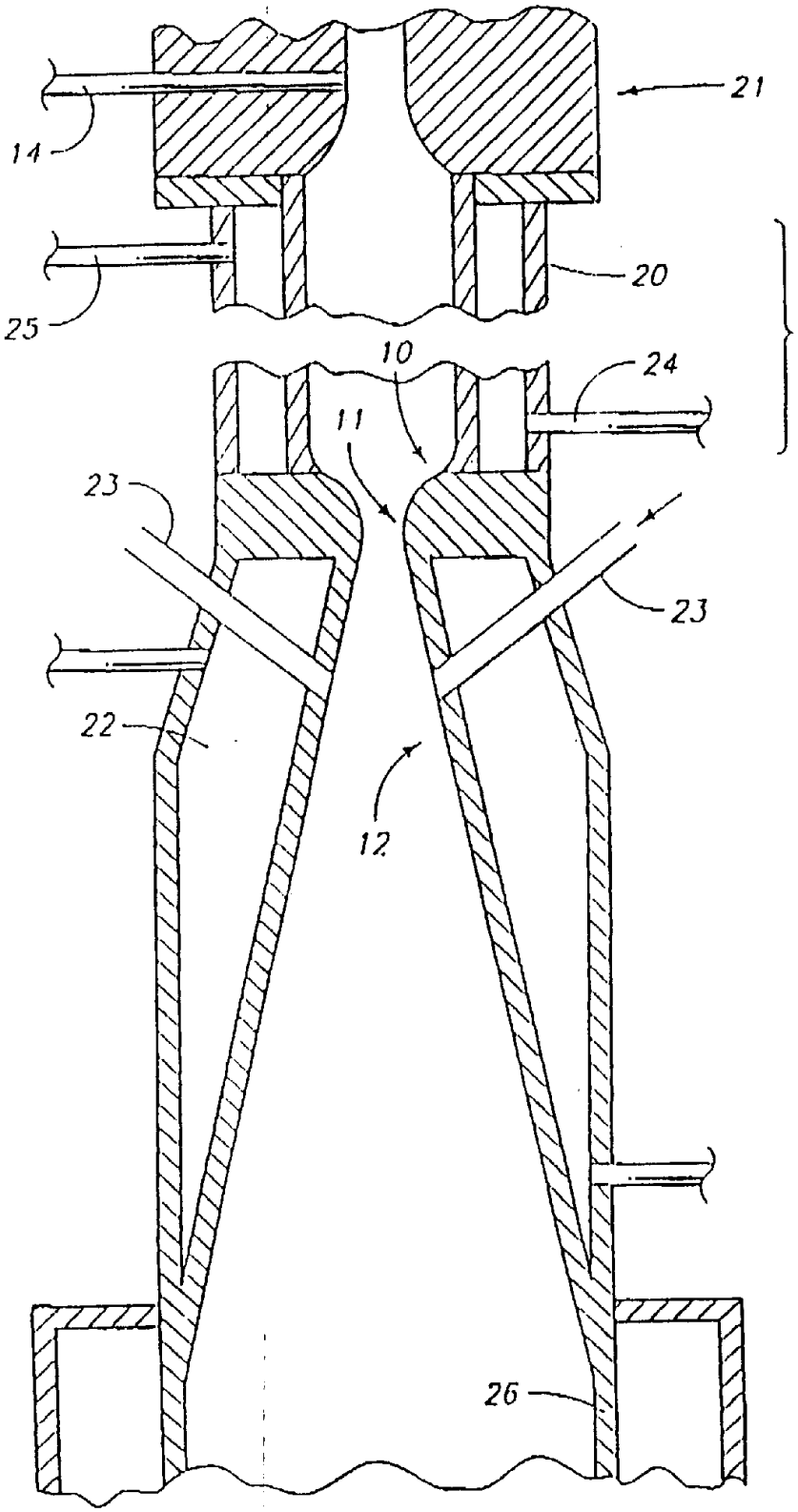


图 2

99.08.17

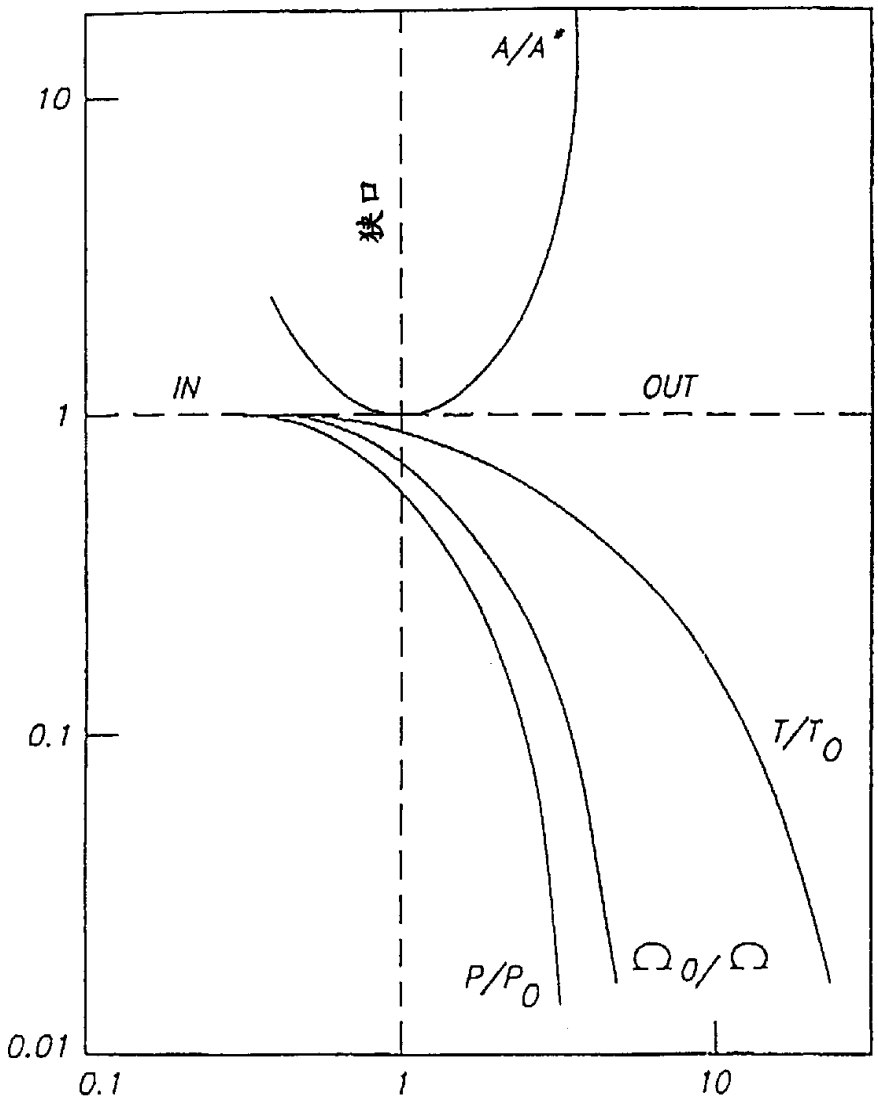


图 3

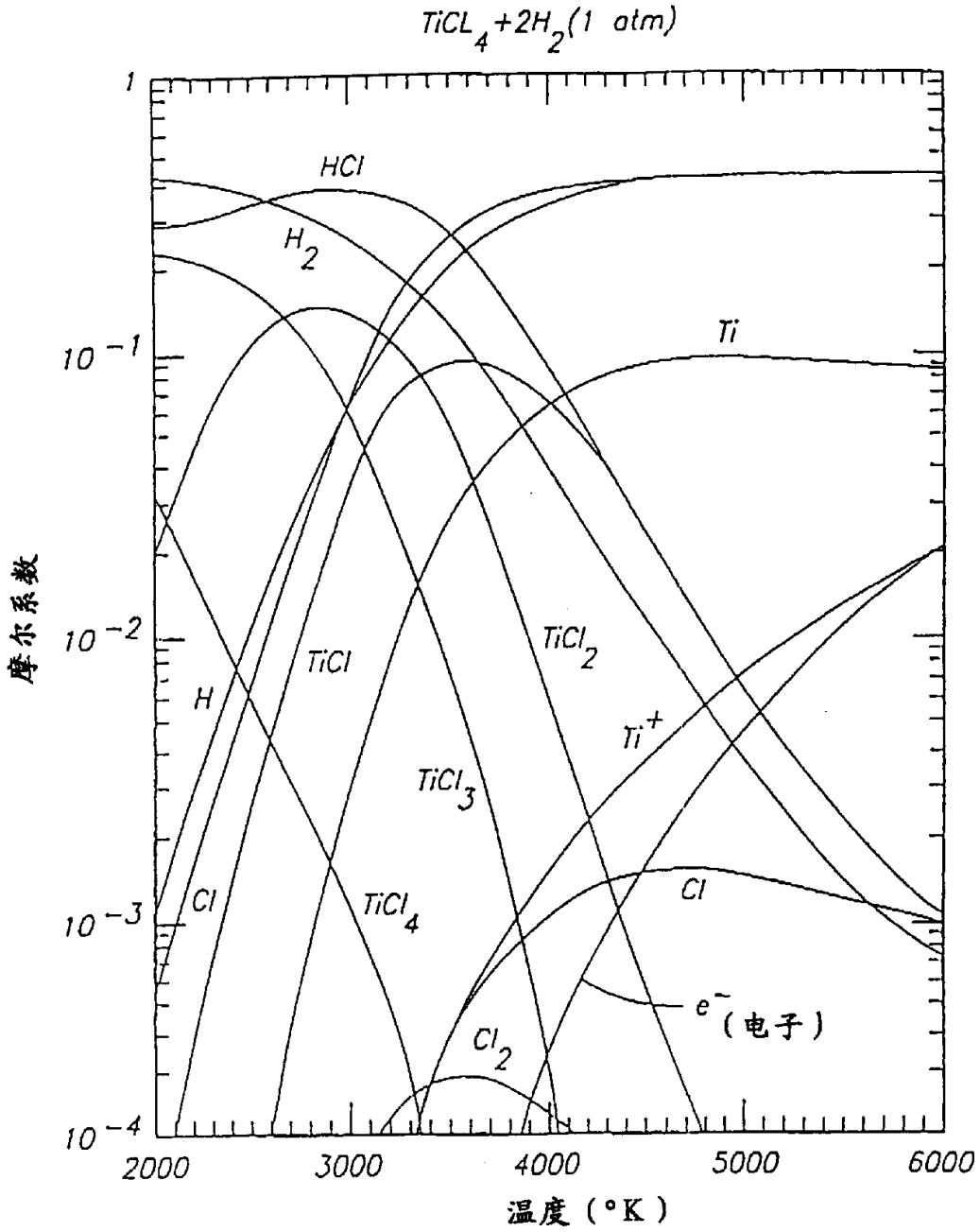

$TiCL_4+2H_2$(1 atm)
1
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
摩尔系数
HCl
H_2
Ti
TiCl
$TiCl_2$
H
Ti^+
$TiCl_3$
Cl
$TiCl_4$
Cl
e^-（电子）
Cl_2
2000
3000
4000
5000
6000
温度（°K）

图 4

29 Dec 17

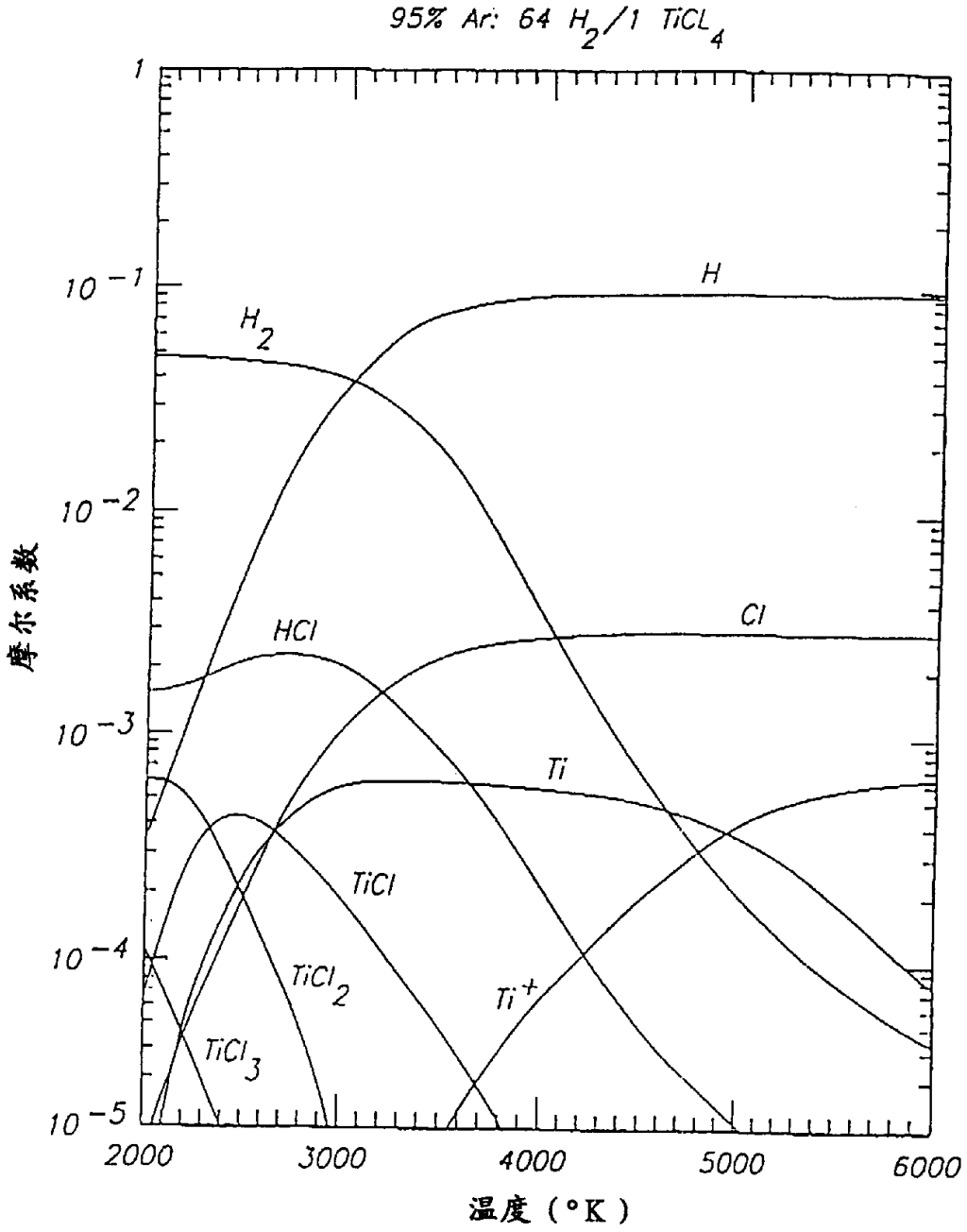

95% Ar: 64 H2/1 TiCL4
1
10 -1
10 -2
10 -3
10 -4
10 -5
摩尔系数
H
H2
HCl
Cl
Ti
TiCl
TiCl2
TiCl3
Ti+
2000
3000
4000
5000
6000
温度（°K）

图 5

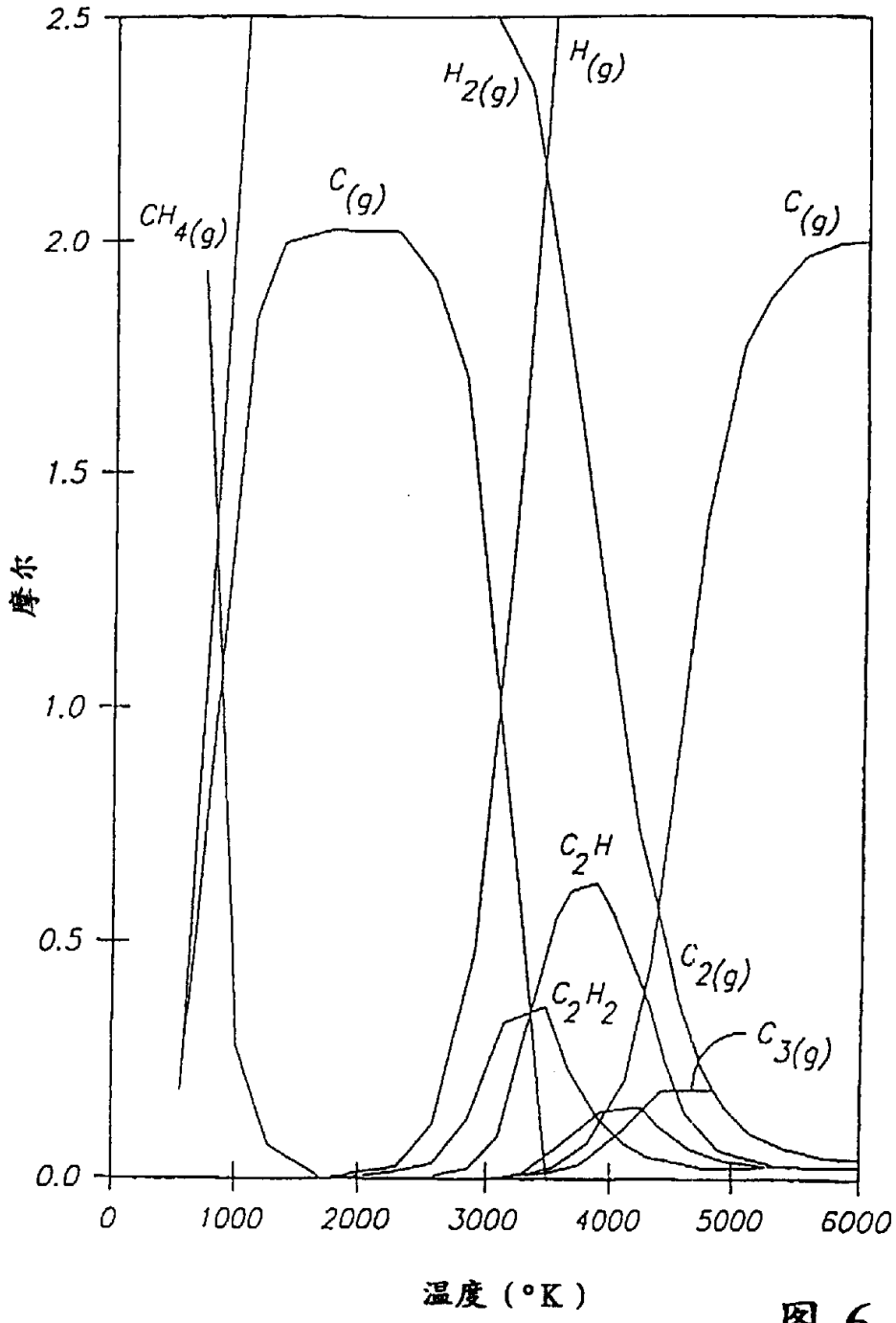

2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
摩尔
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
温度（°K）
$CH_{4(g)}$
$C_{(g)}$
$H_{2(g)}$
$H_{(g)}$
$C_{(g)}$
C_2H
$C_{2(g)}$
C_2H_2
$C_{3(g)}$

图 6

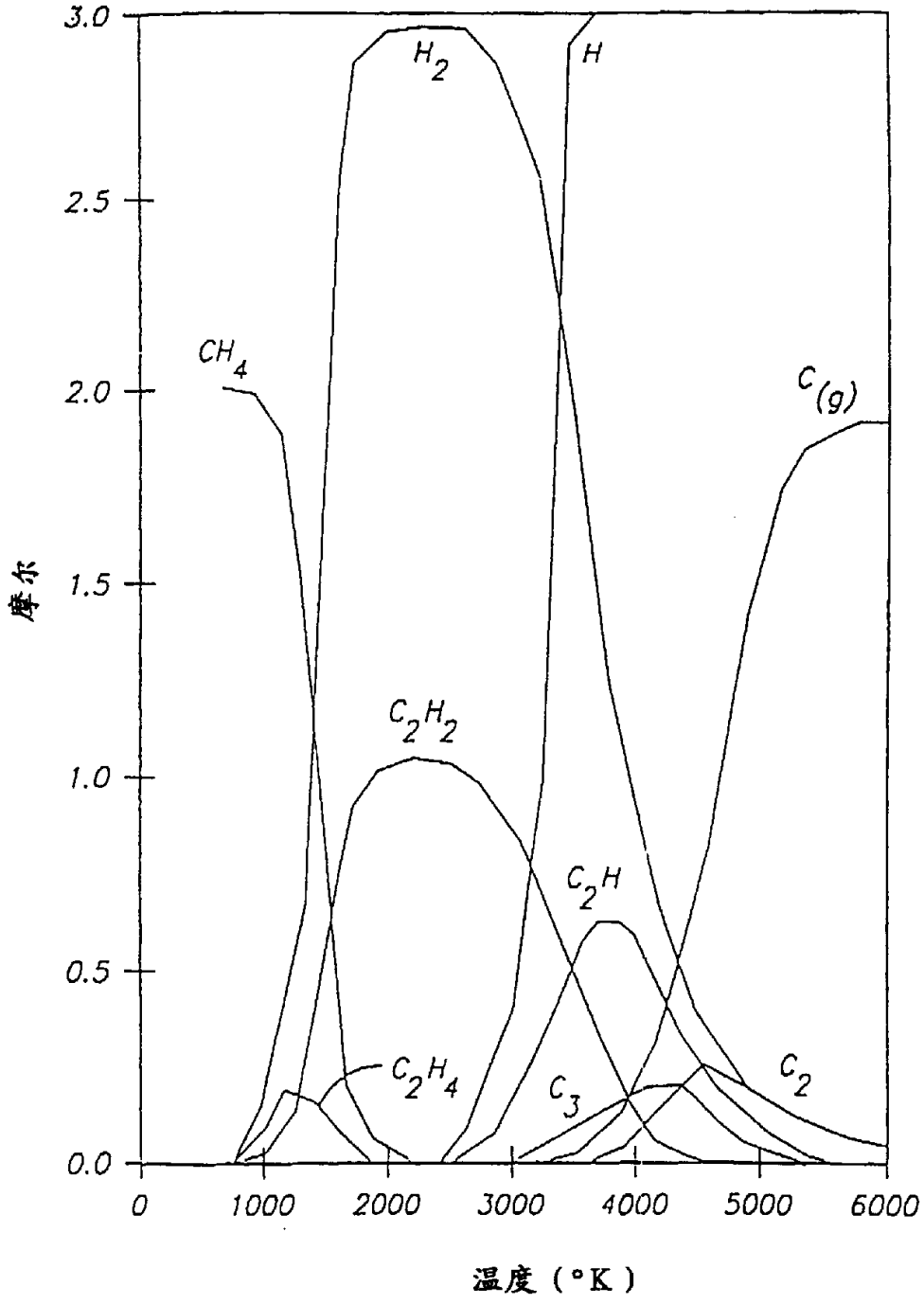

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
摩尔
H_2
H
CH_4
$C_{(g)}$
C_2H_2
C_2H
C_2H_4
C_3
C_2
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
温度（°K）

图 7