

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 19/08

B01J 19/26 B01J 12/02

C22B 34/12 C07C 2/80

C07C 11/24



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02146936.9

[43] 公开日 2004 年 4 月 28 日

[11] 公开号 CN 1491740A

[22] 申请日 2002. 10. 25 [21] 申请号 02146936. 9

[71] 申请人 柏克德 BWXT 爱达荷有限责任公司

地址 美国爱达荷州

[72] 发明人 J·R·芬克 B·A·德特林

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 顾 敏

权利要求书 5 页 说明书 27 页 附图 11 页

[54] 发明名称 热合成的装置和方法

[57] 摘要

一种用于将一种或多种反应物热转变成所需最终产物的装置，它包括绝缘的反应器室，所述反应器室具有在其入口端的高温加热器如等离子炬，装置还可以包括在其出口端的受限缩-扩喷嘴。在热转变法中，在反应器室的前面注入反应物，使其在进入反应器室之前与等离子流彻底地混合。反应器室具有保持基本均匀温度的反应区。使所得的热气流通过喷嘴而快速冷却，这就“冻结”了处于加热平衡反应阶段的一种或多种最终产物，热气流或者在没有缩-扩喷嘴的情况下通过出口管道排出。然后从气流中分离出所需的最终产物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 将一种或多种反应物转变成至少一种所需产物的方法，它包括：
将反应物流与一热气体接触，产生湍流状态，从而将反应物流与热气体基本上彻底地混合；
5 基本上彻底地混合；
让基本上彻底混合的反应物流轴向通过一轴向反应器的反应区，同时使该反应区在其整个长度范围保持基本上均匀的温度，轴向反应器的操作条件应足以将反应物流加热到所选定的反应温度，使包括至少一种所需产物的物流在至少靠近轴向反应器出口端的位置上产生。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的方法，其中反应物流包含甲烷，至少一种所需的产物包含乙炔。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中反应物流包含甲烷或一氧化碳，至少一种所需的产物包含氢。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中反应物流包含钛化合物，至少一种所
15 需的产物包含钛或二氧化钛。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其中反应区的温度保持在约 1500—4000℃。
6. 如权利要求 5 所述的方法，其中反应区的温度保持在约 1700—2000℃。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中热气体包含等离子体，所述方法还包括在包括至少一对位于靠近轴向反应区入口端的电极的等离子炬电极之间通入
20 等离子弧气流，同时使电极接受选定的等离子输入功率，能在与反应区相连的注射通道内产生等离子体。
8. 如权利要求 7 所述的方法，它还包括将至少一种反应物注入注射通道中，使反应物流彻底地混入等离子体中，获得彻底的混合，然后引入反应区，此时保持反应区在其整个长度范围内基本上均匀的温度，使至少一种反应在反
25 应区内达到平衡。
9. 如权利要求 1 所述的方法，它还包括：
在包含至少一种所需产物的物流离开轴向反应区的出口端后将其冷却，其办法是降低该物流的速度，同时以足以防止其动力温度升高的速率除去热能；
将至少一种所需的产物与留在冷却流中的气体分离。
- 30 10. 如权利要求 9 所述的方法，其中在包括所需产物和所残留气体的物流离开轴向反应区时对其冷却并降低其速度的方法是将骤冷气体加到该物流中，其加入流量应能冷凝至少一种所需的产物并在物流离开反应区时抑制其它平衡

产物的形成。

11. 如权利要求 1 所述的方法，它还包括让包含在反应区中产生的至少一种所需产物的物流通过位于接近轴向反应器出口端的一个同轴缩-扩喷嘴，对其快速冷却。

5 12. 如权利要求 1 所述的方法，它还包括选择喷嘴中的受限开口咽喉的尺寸，来控制在轴向反应器中基本上彻底混合的反应物流的停留时间和反应压力。

10 13. 如权利要求 11 所述的方法，它还包括使包含至少一种所需产物的物流的压力超快地下降，其办法是使该物流沿喷嘴的扩张部分平稳地加速并膨胀，从而进一步降低其动力温度并防止不需要的副反应或逆反应进行。

14. 如权利要求 1 所述的方法，它还包括在反应物流反应或热分解之前对该反应物流进行选择，使其包含选自四氯化钛、四氯化钒、三氯化铝、甲烷和天然气中的至少一种反应物。

15. 如权利要求 1 所述的方法，其中：

15 热气体包含等离子体，所述等离子体从包含惰性气体、氢气或其混合物的气体产生；

反应物流包含选定金属的气态或挥发化合物：

20 操作轴向反应器，包括形成一平衡混合物，所述混合物包含至少一种选定金属或其氧化物或合金形式的所需产物，此选定金属、金属氧化物或金属合金在所选定的反应温度下是热力学稳定的；所述方法还包括：

在包含至少一种所需产物的物流离开轴向反应器的出口端时将其冷却，其办法是降低该物流的速度，同时以足以防止其动力温度升高的速率除去热能；

将至少一种所需的产物与留在冷却流中的气体分离。

25 16. 如权利要求 15 所述的方法，其中所述选定金属的气态或挥发化合物是气态和可挥发的卤化物。

17. 如权利要求 15 所述的方法，其中所述选定的金属是钛、钒或铝。

18. 如权利要求 15 所述的方法，其中所述选定金属的化合物是四氯化钛、四氯化钒或三氯化铝。

30 19. 如权利要求 15 所述的方法，其中所述反应物流还包含能在反应温度下反应形成包含选定金属的氧化物或合金的平衡混合物的至少另一种物质。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其中该方法形成钛和第二种金属的合金，所述反应物流包含氯化钛和该第二种金属的气态或可挥发化合物。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其中第二种金属是钒。

22. 如权利要求 19 所述的方法，其中该方法形成选定金属的金属氧化物，所述反应物流还包含氧气。

23. 如权利要求 22 所述的方法，其中该方法形成氧化钛，所述反应物流
5 包含四氯化钛和氧气。

24. 如权利要求 1 所述的方法，其中：

热气体包含等离子体，所述等离子体从包含惰性气体、氢气或其混合物的
气体产生；

所述反应物流包含气态或挥发的烃：

10 操作轴向反应器，包括形成包含至少一种所需产物的平衡混合物，该平衡
混合物在反应温度下是热力学稳定的；所述方法还包括：

在包含至少一种所需产物的物流离开反应器的出口端时将其冷却，其办法
是降低该物流的速度，同时以足以防止其动力温度升高的速率除去热能；

将至少一种所需的最终产物与留在冷却物流中的气体分离。

15 25. 如权利要求 24 所述的方法，其中反应物流包含天然气或甲烷。

26. 如权利要求 24 所述的方法，其中至少一种所需产物包含乙炔。

27. 一种用于将一种或多种反应物热转变成至少一种所需产物的装置，该
装置包括：

20 轴向反应器，它包含入口端、出口端和在它们之间的反应区，将轴向反应
器构造成使反应区在其整个长度范围保持基本上均匀的温度，其中轴向反应器
的操作条件足以将反应物流加热到所选定的反应温度，使包括至少一种所需产
物的物流在至少靠近轴向反应器出口端的位置上产生；

火炬部分，将其构造成能在轴向反应器前面产生热气体；

25 注射器部分，它的位置和构造能将一种或多种反应物送入热气体，产生流
向轴向反应器入口端的物流。

28. 如权利要求 27 所述的装置，它还包括缩-扩喷嘴，该喷嘴与轴向反应
器的出口端相连，并构造成能快速冷却包含至少一种所需产物的物流，其办法
是在热气流轴向流过喷嘴时产生绝热和等熵膨胀将热能转变成动能。

29. 如权利要求 28 所述的装置，其中缩-扩喷嘴具有会聚部分和扩张部分，
30 该会聚部分通向受限开口咽喉，而该扩张部分由受限开口咽喉延伸，该扩张部
分具有沿轴向反应器的轴为中心的圆锥形构造。

30. 如权利要求 29 所述的装置，其中喷嘴扩张部分的圆锥形构造的夹角

小于约 35E。

31. 如权利要求 28 所述的方法，其中缩-扩喷嘴具有长宽比大的会聚部分，其构造能快速将包含至少一种所需产物的物流加速进入喷嘴咽喉，同时保持其层状流动。

5 32. 如权利要求 28 所述的装置，它还包括缩-扩喷嘴后面的冷却部分。

33. 如权利要求 32 所述的装置，其中冷却部分构造成能降低包含至少一种所需产物的物流的速度，同时以足以防止其动力温度升高并在其中保留至少一种所需产物的速率除去热能。

10 34. 如权利要求 27 所述的装置，它还包括与轴向反应器的出口端相连的冷却部分。

35. 如权利要求 34 所述的装置，其中冷却部分构造成能降低包含至少一种所需产物的物流的速度，同时以足以防止其动力温度升高并在其中保留所需产物的速率除去热能。

15 36. 如权利要求 34 所述的装置，它还包括插在轴向反应器出口端和冷却部分之间的会聚部分。

37. 如权利要求 27 所述的装置，它还包括位于注射器部分或火炬部分中的多孔道注射器。

38. 如权利要求 27 所述的装置，其中火炬部分包括阳极注射器。

39. 如权利要求 38 所述的装置，其中阳极注射器包含多孔道注射器。

20 40. 如权利要求 27 所述的装置，其中热气体包含等离子体，火炬部分包括等离子炬，该等离子炬具有将等离子弧气流引入等离子炬的等离子弧入口，从而在延伸至其出口端的轴向反应器中产生等离子体。

41. 如权利要求 40 所述的装置，其中火炬部分包括等离子炬，该等离子炬包括至少一对位于反应区入口端前面的电极。

25 42. 如权利要求 41 所述的装置，其中等离子弧入口位于用于将等离子弧气流以选定的等离子气流量引入电极之间的电极的前面，同时对电极施加选定的等离子输入功率。

43. 如权利要求 27 所述的装置，它还包括至少一个位于入口端前面的反应物入口，用于在反应物流进入反应区之前将其彻底地混入热气体中。

30 44. 如权利要求 43 所述的反应器，其中反应物入口包括位于注射部分中的多孔道注射器和位于火炬部分中的阳极注射器中的至少一个。

45. 如权利要求 43 所述的反应器，其中反应物入口包括靠近火炬部分中

的等离子炬的多孔道注射器。

46. 如权利要求 27 所述的装置，其中火炬部分包括一个或多个激光器或用于从合适燃料产生氧化火焰的结构。

47. 如权利要求 27 所述的装置，其中注射器部分包括直径比反应区直径
5 小的注射通道，注射通道完全位于火炬部分中、部分位于火炬部分中并部分位于火炬部分和轴向反应器的入口端之间、或者位于火炬部分和轴向反应器的入口端之间。

48. 如权利要求 27 所述的装置，它还包括包围在轴向反应器的反应区周围的绝缘层。

10 49. 如权利要求 48 所述的装置，其中绝缘层包含选自碳、氮化硼、氧化锆、碳化硅和其组合的材料。

50. 如权利要求 48 所述的装置，它还包括包围在绝缘层周围的冷却层。

51. 如权利要求 50 所述的装置，其中冷却层包含一个水层。

15 52. 如权利要求 28 所述的装置，其中缩-扩喷嘴构造成能使反应区在大气压力或更高的压力下操作，同时冷却部分保持真空状态。

热合成的装置和方法

5 技术领域

本发明一般涉及一种热合成方法。本发明具体涉及将热力学稳定的高温气流中的反应物热转变成所需的最终产物，如气体或超细固体颗粒的方法和装置。

10 背景技术

在美国，天然气（其中甲烷是主要的烃）的价格低，并且是未得到充分利用的能源。已知天然气的大量储藏存在于美国大陆的偏远地区，但这种能源无法经济而安全地从这些地区运输过来。近几十年来，研究了将天然气转变成价值更高的烃类，但这种研究在现代经济上所取得的成功非常有限。近年来，进行了一些研究来评价将天然气（现在是用于直接燃烧）转变成作为日用化学品原料的乙炔的技术。与油田和廉价劳动力相关的对已有的大量天然气储藏的利用，使得由天然气转变成乙炔的工艺用于制造在这部分世界上尤其吸引人的日用化学品。

乙炔可用作塑料制造或藉已证实的催化反应转变成液体烃燃料用的原料。

20 乙炔作为起始原料的通用性是众所周知并且是公认的。目前塑料用的原料是石油化学基的原料。制造这些石油化学基原料的来自国内和国外石油储藏的供应正在下降，这就对寻找石油化学基原料的替代品构成了压力。因此，目前再次恢复了对乙炔基原料的兴趣。

25 将甲烷热转变成液体烃包括间接法或直接法。常规的甲醇制造汽油（MTG）法和 Fischer-Tropsch（FT）法是这种间接转变法的两个主要例子，它们是将甲烷重整（reforming）成合成气，然后将其转变成最终产物。这些昂贵的吸热法是在高温和高压下操作的。

30 寻求一种将甲烷直接催化转变成轻烯烃（例如 C_2H_4 ），然后转变成液体烃的方法已成为目前天然气转变技术的焦点。氧化偶合、氢氧氯化（oxyhydrochlorination）和部分氧化是直接转变法的例子。这些技术要求在较高压力、中等温度和使用催化剂的条件下操作。开发用于天然气直接转变法的特定催化剂是开发这些技术面临的最大挑战。这种方法的转化率低，与间接

法相比其费用高，并且这些技术还未得到证实。

轻烯烃可以通过在非常高的温度 ($>1800^{\circ}\text{C}$) 从甲烷提取出氢，而后偶合烃自由基制得。甲烷高温转变成乙炔可以用反应式 $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ 表示，这是一个例子。这个过程已知有一段很长的时间。

- 5 甲烷成为乙炔的转变过程，目前是使用冷液体烃猝灭剂来防止逆反应。也许这些过程中最知名的是 Huels 法，这种方法在德国商业应用中已使用了许多年。通过在高温电弧 ($15000-20000\text{K}$) 和甲烷原料之间的“直接”接触，Huels 的电弧反应器就能转移电能。用水和液化丙烷骤冷产物气体，用以防止逆反应。对 Huels 法而言，乙炔的单道产率小于 40%。通过将乙炔和乙烯以外所有的烃
- 10 进行再循环， C_2H_2 的总产率可增至 58%。

尽管在商业上已经使用，但 Huels 法在经济上仅是勉强合算的，因为单道效率较低，并且需要从骤冷气体中分离出产物气体。德国政府的津贴帮助了在生产上仍使用这种方法。

- 使用 9 MW 反应器的类似方法由杜邦公司建立，这种方法在 1963 至 1968
- 15 年操作，它将从液体烃源制得的乙炔送到氯丁橡胶厂。据报道也证实了这种方法使用甲烷原料以中试试验的规模进行。而工厂规模的操作局限于液化石油气或液体烃馏出液。该杜邦中试方法的规模并没有报道。在杜邦法中，用磁性方法使电弧旋转，而在原始的 Huels 法中，电弧是用切向注入的气体“漩涡稳定的”。在杜邦法中，用氢稀释的所有原料都通过电弧柱。在 Huels 法中，是在
- 20 电弧的下游位置注入一部分反应物。

- Westinghouse 使用氢等离子反应器来裂解天然气制造乙炔。在等离子反应器中，将氢送入电弧区，加热到等离子状态。温度高于 5000K 的炽热 H_2 等离子体出口流与天然气在弧区的下方快速混合，电能间接地转移到原料中。与在 Huels 法中一样，用液化丙烷和水骤冷热的产物气体，以防止逆反应。然而，
- 25 与 Huels 法一样，需要从骤冷气体中分离出产物气体。据报道，再循环乙炔和乙烯以外所有的烃可使总产率提高到 67%。用于天然气转变的 H_2 等离子体法业已以小型规模进行了广泛的试验，但还需要以中试规模进行进一步的开发和验证。

- 挪威科学和工业研究基金会 (Scientific and Industrial Research
- 30 Foundation of Norway) 开发了一种由两根同心、耐热石墨管组成的反应器。当温度为 $1900-2100\text{K}$ 时，甲烷的裂解反应发生在两根管之间的狭窄环形空间中。在操作过程中，在环隙中形成的碳会导致明显的操作问题。同样也使用

液化猝灭剂来骤冷反应产物，以防止逆反应。与上述先前两种乙炔制造法一样，需要从骤冷气体中分离出产物气体。从此耐热反应器获得的多道乙炔总产率约为 80%，该方法已经在中试厂中进行了试验。

因此，需要对上述那些方法中观察到的中等的甲烷转化效率、乙炔产率、选择性和能量消耗率作出改进。

钛所具有的高的耐腐蚀性和强度的性能与其较低的密度相结合使钛合金理想地适用于许多高科技用途，尤其是在航空系统中。钛在化工厂和发电厂中的应用也是有吸引力的。

不幸的是，钛的广泛应用由于其费用高而受到严重的限制。这个高费用是用于制造钛金属的常规 Kroll 和 Hunter 法的批量特性及其应用所需的高能量消耗率的直接结果。

许多年来，在钛工业中使用的大规模制造方法相对来说是不变的。它们包括下述主要步骤：(1)氯化不纯的氧化物矿，(2)提纯 $TiCl_4$ ，(3)用钠或镁还原制得海绵钛，(4)除去海绵钛，(5)浸出、蒸馏和真空再熔化，以除去 Cl、Na 和 Mg 杂质。这些过程固有成本的综合效果、与锻造和切削加工钛有关的困难以及近年来在海绵钛利用上的不足，都使得钛的使用较少。

目前正在进行的一种最有希望的为防止钛合金部件高费用而开发的方法是制造接近最后部件形状的粉末冶金法。例如，对于每千克目前在飞机中使用的钛，估计会产生 8 千克废料。粉末冶金法可以大大降低这个废物率。尽管这种技术主要包括制造粉末然后将其密致化成密实制品的简单步骤，但目前仍在对其进行相当大量的研究，使这种方法最佳化，使最终的产品具有与锻制或铸造材料至少等同的性能，并且在费用上比后者更低。

一种制造钛合金部件的可能粉末冶金法途径是将元素金属粉末直接混合，然后压制。目前，使用来自 Kroll 法的海绵钛细粒，但一个主要缺点是其高的剩余杂质含量（主要是氯化物），所述杂质会在最终材料中形成孔隙。其它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压制。

目前在使这种钛合金粉末最佳化的过程中涉及几种方案。结果是非常有希望的，但所有的方案都包括使用 Kroll 钛作为起始原料。使用这种现有的粉末要用到许多如上所述昂贵的提纯和合金化的步骤。

在最近 30 年的文献中，在等离子体条件下制造钛的方法陆续地受到关注。报告通常涉及用氢还原四氯化钛或二氧化钛，某些个别的文献则涉及用钠或镁进行还原。

在电弧炉中研究了使用氢还原四氯化钛。在 2100 K 时只进行了部分还原。更广泛地研究了在等离子体火焰中的相同反应体系，并在低氯化钛（德国专利 1,142,159, 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 No. 3,123,464, 1964 年 3 月 3 日）的制备方法上取得了专利。

尽管早期的热力学计算指出用氢将四氯化钛还原成金属钛应在 2500 K 时开始，但此体系不是一个简单的体系。计算表明，在此温度范围形成低氯化钛在热力学上更为有利。

美国专利 No. 3,123,464 披露了在至低，较好是超过钛沸点（3535 K）的温度下加热反应物（ TiCl_4 和 H_2 ），能成功地将四氯化钛还原成液体钛。在如此高的温度下，披露了尽管四氯化钛蒸气能有效地被原子氢所还原，但 H_2 发生溶解或与 Ti 反应的倾向并不明显，所形成的 HCl 仅有约 10% 离解，并且低氯化钛的形成并不有利。钛蒸气产物然后或者在约 3000 K 的水冷钢冷凝器中冷凝成液体，从中溢出流到模具中，或者用氢急骤冷却成粉末，将其收集在料箱中。由于从气体中冷凝出来的液体钛仅带有气态副产物或杂质，预计其纯度（除氢杂质外）是高的。

日本专利 7408 描述了如下的反应条件：使 TiCl_4 气体和 H_2 （50% 过量）的混合物以 $4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$ 的流量通过内径为 5 mm 的钨电极喷嘴，放电（3720 V 和 533 mA）至距离 15 mm 的另一个电极上。在真空中加热所得的粉末状晶体，制得 99.4% 纯的钛。

在上述专利中没有一个专利清楚地提到能量消耗。曾经使用自凝坩锅熔炉试图开发工业规模的氢还原法，但此努力后来中断了。最近，有人声称在氢等离子体中产生了少量的钛，但是当确认产物确实是碳化钛时，这种说法随后就缩回去了。

总之，试图在氢等离子体中处理 TiCl_4 的历史过程似乎表明，只有部分还原即还原成钛和其低氯化物的混合物是可能的，除非达到非常高的温度（>4000 K）。先前的研究人员作出结论说，需要先行将蒸气相钛冷凝，以克服其体系上的热力学不稳定性。

因此，需要能克服或避免上述问题和限制的方法和装置。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种将热力学稳定的高温气流中的一种或多种反

应物热转变成所需最终产物的方法和装置。

本发明的再一个目的是提供一种将热力学稳定的高温气流中的一种或多种反应物热转变成所需最终产物的改进的过程转化效率和产物产率。

5 本发明还有一个目的是提供一种提高从天然气热转变为乙炔的产率的方法和装置。

10 为了达到上述这些目的，按本文体现和广泛描述的本发明，提供一种将热力学稳定的高温气流中的一种或多种反应物热转变成气体或超细固体颗粒形式的所需最终产物的方法和装置。一般来说，该方法包括下述步骤。首先，在一轴向反应器的一端加入反应物流。接着，在反应物流轴向流过直径相对于轴向反应器来说减小的注射通道以产生湍流时，对反应物流加热，从而将反应物流与热气体彻底地混合。随后，让彻底混合的反应物流轴向通过轴向反应器的反应区，该反应区在其长度范围内保持基本上均匀的温度。轴向反应器具有一定的长度和温度，它在一定条件下操作，所述条件足以将反应物流加热到使所需的产物流在靠近轴向反应器出口端的位置上产生的所选定的反应温度。

15 具体是，本发明的方法包括下述步骤。首先，在包括至少一对位于靠近轴向反应器室入口端的电极的等离子炬电极之间通入等离子弧气流。该等离子弧气流以选定的流量通入，同时使电极接受选定的等离子输入功率（plasma input power level），在直径受限制的注射通道中产生等离子体，该注射通道延伸到反应器室中并朝向反应器室出口端。其次，将至少一种反应物注入注射通道中，使引入的反应物流彻底地混入等离子体中，获得彻底的混合，然后引入反应器室中。反应器室在整个流动场中保持基本上均匀的温度，使反应达到平衡。离开喷嘴的气流在反应器室的出口端冷却，其办法是降低其速度，同时以足以防止其动力温度提高的速率除去热量。然后从冷却气流中保留的气体中分离出所需的最终产物。

25 与已有的常规方法相比，本发明提供方法转化效率和乙炔产率上的提高。这种改进主要是通过通过将反应物更有效的注入并和等离子气体混合，并使反应器中的温度梯度和冷的边界层降至最小实现的。改进的混合和热控制也会增加下述这个特征，即降低乙炔以外烃的产率。在小的反应器中通过壁上的热传递而达到的骤冷速度足以抑制乙炔分解和形成炔。乙烯以外其它烃的形成不受明显提高骤冷速度的影响。

30 本发明的这些和其它目的、特征和优点将由下面描述和所附权利要求书更完整地说明，或者可以通过按照下面所述实施本发明而掌握。

附图说明

为了说明达到本发明上述和其它优点和目的的方式，将参考在附图中说明的一些特定实施方案对上面简述的本发明作更具体的说明。应明白的是，这些附图仅说明本发明典型的实施方案，因此不能认为它们是用来限制其范围的。5 通过使用附图，将以附加的特征和细节来说明本发明。

图 1 是本发明一个实施方案反应器体系的截面示意图；

图 2 是本发明另一个实施方案反应器体系的截面示意图；

图 3 是本发明再一个实施方案反应器体系的截面示意图；

10 图 4 是描绘可以在本发明反应器体系中转化的甲烷理论最大量的图；

图 5 是描绘转化效率与甲烷进料流量关系的图；

图 6 是描绘估算的反应器温度和反应器中停留时间与甲烷注入流量关系的图；

图 7 是描绘甲烷转化效率与反应器压力关系的图；

15 图 8 是描绘乙炔产率与甲烷注入流量关系的图；

图 9 是描绘乙炔产率与甲烷注入流量关系的图；

图 10 是描绘烃产率与甲烷注入流量关系的图；

图 11 是描绘烃（无甲烷）产率与甲烷注入流量关系的图；

图 12 是描绘转化效率与甲烷进料流量关系的图；

20 图 13 是描绘乙炔产率与甲烷进料流量关系的图；

图 14 是描绘产率效率与甲烷进料流量关系的图；

图 15 是描绘烃（无甲烷）产率与甲烷进料流量关系的图；

图 16 是描绘乙炔产率与压力关系的图；

图 17 是描绘烃产率与反应器压力关系的图；

25 图 18 是描绘所产生的乙炔和能量消耗率与甲烷进料流量关系的图。

具体实施方式

本发明一般涉及将反应物热转变成所需的最终产物如气体或超细固体颗粒的方法和装置。本发明的装置通常包括一个多孔道注射器，它用于将反应物在反应器的前面注入一个室中，从而使反应物与等离子流混合。反应器使用例如碳衬里进行绝缘，所述绝缘的反应器能为反应的进行提供停留时间，同时使径向温度梯度降至最小。在反应器的出口端还可以接上一个缩-扩喷嘴，它能产30

生超声波膨胀，从而极大地提高骤冷速度。

存在有用于高温反应的各种反应器和方法，在这些反应器和方法中又需要快速冷却以冻结反应产物以防止逆反应或分解成不想要的产物。例如，Detering 的美国专利 No. 5, 749, 937（下面称为“Detering”）在缩-扩喷嘴中使用气体的绝热和等熵的膨胀来快速骤冷。这种膨胀会使冷却速度超过 1010 K/s，这样就能保存只在高温下平衡的反应产物。

然而，仍然继续需要提高转化效率和产率的值。发现温度梯度和不良的混合会导致温度在反应器中不均匀的分布。产物流的组成随反应的动力学或速度而变，也随温度的不均匀性而变。这些效果会导致产物流的组成有明显的变化。若骤冷过程太慢或延迟，则制得的产物如乙炔会热分解成固体碳氮或者可能主要在热表面上再进一步反应，形成苯和较重的烃。

本发明正是针对这些问题的。温度不均匀的问题可以通过使用有绝缘衬里的“热壁”的反应器结构如有碳衬里的反应器来克服，所述反应器能使径向温度梯度和反应器部分的热损失降至最小。混合不良的问题可以通过采用受限通道注射器的设计得以解决，所述设计能将反应物很好地混入等离子流中。骤冷速度的效果可以通过将超声波骤冷喷嘴放入装置中，使其正好位于反应器部分的后面位置而得以解决。在超声波喷嘴中，来自反应器部分的热气体快速膨胀至较低压力。这样，热能就转变成动能，所以混合物快速冷却。这个过程有时称为气动骤冷。可以达到 $107^{\circ}\text{--}108^{\circ}\text{C/s}$ 的骤冷速度，它比在原来的 Huels 法中报道的骤冷速度大一至二个数量级。在没有此缩-扩喷嘴的情况下，由壁上热传递达到的骤冷速度大约只有 $0.1 \times 10^6 \text{C/s}$ 。

尽管这种反应器的概念最初是在研究从天然气形成乙炔的过程中开发出来的，但本领域的技术熟练者会意识到，本发明的方法和装置可用于其它需要快速骤冷的过程（包括钛的生产）中。

本文所述的快速骤冷反应器和操作方法利用了高温加热装置如热等离子体装置所产生的高温（ $5,000^{\circ}\text{--}20,000^{\circ}\text{C}$ ），制造在此高温下热力学稳定的材料。这些材料包括金属、合金、金属间化合物、复合材料、气体和陶瓷。

本发明的快速骤冷反应器和方法将一个快速加热装置加以描述和说明，所述快速加热装置包括等离子炬和等离子弧气流。然而，应明白的是快速加热装置也可以包括其它的快速加热装置如激光器和合适燃料氧化产生的火焰如氧/氢焰。

应明白的是，下面在各种实施方案中描述的各种特征可以互换，提供本发

明所包括的另一些实施方案。例如，各种实施方案可以包括或不包括缩-扩喷嘴、混合室、下游注射器或阳极注射器。

现在参看附图，图 1 是超速骤冷装置 10 的示意图。装置 10 通常包括火炬部分 12、注射器部分 14、封闭的轴向反应器室 16、缩-扩喷嘴 18 和冷却部分 5 20。

在本发明的一个实施方案中，装置 10 是用于将热力学稳定的高温气流中的一种或多种反应物热转变成气体或超细固体颗粒形式的所需最终产物的快速骤冷轴向反应器。装置 10 包括用于在轴向反应器的入口端或其前面处引入反应物流的装置，所述装置例如是位于注射器部分 14 或火炬部分 12 的多孔道注射器或后面所述的阳极注射器。装置 10 还包括用于在轴向反应器的入口端前
10 面产生热气流的加热装置，该热气流朝着轴向反应器的出口端轴向地流动。这种加热装置可以选自产生等离子体的火炬、激光器、合适燃料氧化产生的火焰如氧/氢焰和它们的等同物。另外，装置 10 还包括使反应物流和热气流通过直径减小的注射通道产生湍流的装置，从而将反应物流与热气流彻底地混合，该
15 注射通道 23 例如位于注射器部分 14 或火炬部分 12 或其等同物中。装置 10 还包括用于将轴向反应器中的径向温度梯度降至最小的装置，例如是在反应器室 16 内部上的绝缘层或其等同物。轴向反应器较好在足以将反应物流加热到使所需的最终产物在靠近轴向反应器出口端的位置上产生的所选定的反应温度的条件下进行操作。下面将进一步详细地说明装置 10 的各个部件。

20 火炬部分 12 包括等离子炬，它用于使进入的气流在通过反应器室的入口送入时在所得的等离子体中进行热分解。

等离子体是一种高温发光气体，它至少部分（1-100%）是电离的。等离子体由气体原子、气体离子和电子组成。在整个相中，等离子体是电中性的。让气体通过在两个电极（阳极和阴极）之间产生的电弧，可以获得热的等离子
25 体。在气体通过电弧的若干微秒时间内，电弧通过电阻热和辐射热将气体快速加热到非常高的温度。等离子体一般在高于 9000 K 的温度发光。

可以按这种方式用任何气体产生等离子体。由于气体可以是中性的（氩气、氦气、氖气）、还原性的（氢气、甲烷、氨气、一氧化碳）或氧化性的（氧气、氮气、二氧化碳），这样就可以对等离子体中的化学反应产生很好的控制。氧
30 气或氧/氩的混合气可用于制造金属氧化物的陶瓷和复合材料。其它的氮化物、硼化物和碳化物陶瓷材料需要诸如氮气、氨气、氢气、甲烷或一氧化碳等气体，以获得用于合成这些材料所需的恰当的化学环境。

产生等离子体的火炬的详细情况是众所周知的，对本领域的技术熟练者来说，要理解本文所披露的内容，对此并不需要进一步详细的说明。

用箭头 31 表示进入的等离子气流。等离子气体也可以是反应物或是惰性的。通常是将一种或多种反应物气流（箭头 30）分开地注入等离子体中，所述
5 等离子体朝着反应器室 16 的出口流动。轴向通过反应器室 16 的气流包括注入等离子弧或在载气中的反应物。

注射器部分 14 包括注射孔 22 和直径受限的注射通道 23，使反应物和等离子体混合，然后反应物料进入反应器室 16。由于让反应物和等离子体在进入反应器 16 之前进行混合，热量损失就较少，体系的效率就可以提高。

10 气体和液体是注入反应物的较好形式。可以注入固体，但它通常蒸发得太慢，以致于在气体冷却之前在快速流动的等离子体中难以发生化学反应。若使用固体作为反应物，则通常在注入等离子体之前将其加热变成气态或液态。

在自由流动的等离子体中，材料的典型停留时间的数量级是毫秒。为了使反应物与等离子气体达到最大程度的混合，在压力下（10—100 个大气压）通过小孔注入反应物（液体或气体），以达到足以穿透等离子体并与之混合的速度。较好是无论何时都使用气态或蒸发的反应物，因为这样就不需要在等离子体中进行相变，从而改进反应器的动力学性能。另外，注入的反应物流较好是与等离子气体流动呈直角（90°角）的方向注入。然而，在某些情况下，与此 90°角呈高达 30°的正或负偏差可能是最佳的。

20 等离子体的高温使注入的液体物料快速蒸发，并使其气态分子物质分裂成其原子成分。各种金属（钛、钒、锆、硅、铝、铀、钨），金属合金（钛/钒、钛/铝、钛/铝/钒），金属间化合物（铝化镍（nickel aluminide）、铝化钛）和陶瓷（金属氧化物、氮化物、硼化物和碳化物），其合成可以是将液态或气态形式的金属卤化物（氯化物、溴化物、碘化物和氟化物）注入来自阳极弧连接部位后面在火炬出口中或沿反应器室长度的合适气体的等离子体中。
25

封闭的轴向反应器室 16 在一个入口端与注射器部分 14 相连，并在一个出口端与喷嘴 18 相连。本发明一个实施方案的反应器室 16 在其内表面上有一个绝缘衬里 34。绝缘的反应器能为反应的进行提供停留时间，同时使径向温度梯度降至最小。一般在反应器室 16 的外面设置一个冷却水夹套（未图示）。

30 反应器室 16 就是化学反应发生的地方。反应器室 16 开始于等离子弧后面的入口，终止于喷嘴咽喉 26 处。反应器室 16 包括形成产物的主要反应器区域和喷嘴 18 一部分的会聚部分 24。

反应器室中的温度要求和其几何尺寸取决于为了达到各所需最终产物含量的平衡状态所要求的温度。

5 由于反应室是炽热而化学活性高的区域，所以必须使制成的反应器室的材料与温度和化学活性相适应，使得来自反应物的化学腐蚀降至最小，并且使由于所得强烈等离子体辐射造成的熔化降解和烧蚀降至最小。反应器室通常用水冷的不锈钢、镍、钛或其它合适的材料制成。反应器室也可以用陶瓷材料制成，以抵御强烈的化学环境和热环境。

10 如上所述，用绝缘体如碳给反应器室的壁加上衬里，以保持反应器室 16 中恒定的温度梯度。绝缘体的目的是提供对传热的阻挡层，以减少过程的热量损失到反应器室外面的冷水夹套中。各种绝缘材料都可以使用，只要所选择的材料不与反应器室中的反应物反应并且具有足够低的膨胀系数，以防反应器室的外壁溶胀和爆裂。这样，诸如碳之类的较好材料是良好的绝缘体，它们对过程反应物是化学惰性的，具有低的膨胀系数，并且经得起例如约 2000°—3000°K 的高温。其它合适的材料例如包括氮化硼、氧化锆、碳化硅等。然而，任何能
15 减少热量从反应器室 16 传导到外壁上的绝缘材料都可以采用，只要符合上述标准。

通过辐射、对流和传导相结合，反应室的壁从内部受到加热。对反应室的壁进行冷却能防止在其表面上发生不应有的熔化和/或腐蚀。用于控制这种冷却的系统应将壁保持在选用的壁材料所能允许的高的温度，所述壁材料在预期的壁温对反应器室 16 中的反应物来说必须是惰性的。这对仅通过对流和传导进行加热的喷嘴壁来说同样也是适用的。
20

对反应器室 16 的尺寸要加以选择，使等离子体和反应物气体的再循环降至最小，以保持足够的热量（焓）进入喷嘴咽喉，防止降解（不需要的逆反应或副反应）。

25 必须首先使用能让使用者达到目标反应阈温度的拉长管，用实验的方法确定反应器室 16 的长度。然后可以让反应器室 16 设计成为足够的长度，使反应物在高反应温度下具有足够的停留时间达到平衡状态，并完全形成所需的最终产物。这种反应温度可以从最低约 1700°C 到 4000°C。

30 通过等离子体和移动气流的流体性能确定反应器室 16 的内径。反应器 16 的内径必须足够大，能让所需的气流通过，但又不宜太大，致使不应有的返流漩涡或停滞区在反应器的壁上形成。这种有害的流动方式会过早地冷却气体，并使不想要的产物如低氯化物或碳发生沉淀。通常，反应器室 16 的内径应在

反应器室 16 入口端处的等离子体直径的大约 100—150% 的范围内。

5 缩-扩喷嘴 18 同轴地位于反应器室 16 的后面。缩-扩喷嘴的作用是使流动气流中的动力温度快速下降。这能有效地“冻结”或停止所有的化学反应。当气体快速冷却时，可以有效地收集所需的最终产物而无需达到平衡条件。由于产生的相转变（气体-固体）或冷却到较低的平衡状态（气体-气体）的稳定化，所以然后就可收集在高温下的等离子体中产生的但在较低温度下是热力学不稳定或无法得到的最终产物。

10 喷嘴 18 的会聚部分即上游部分限制着气体的通过，并控制着热气流在反应器室 16 中的停留时间，使反应器的内含物达到热力学平衡。当通过喷嘴 18 的会聚部分时，发生在气流横截面尺寸上的收缩将气体分子在无规方向上的运动（包括旋转运动和振动运动）改为与反应器室轴平行的直线运动。对反应器室 16 的尺寸和引入的气体流速加以选择，可以在有限的喷嘴咽喉内达到音速。

15 当受限的气流进入喷嘴 18 的扩张部分即下游部分时，由于沿喷嘴出口圆锥形壁的面积逐渐增加，使其压力超速地下降。所产生的压力变化立刻降低了气流的温度达到新的平衡条件。

通过适当地选择喷嘴的尺寸，反应器室 16 可以在大气压下或在加压条件下操作，而处于喷嘴 18 后面的冷却部分 20 通过泵的作用保持在真空压力下。当气流通过喷嘴 18 时压力的突然变化会立刻使气流处于较低的平衡条件下，并防止在时间拖长的冷却条件下可能会发生的不想要的逆反应。

20 喷嘴 18 的会聚部分 24，其目的是将热气体快速压缩进入受限的喷嘴咽喉 26 中，使通过壁的热损失最小，同时保持层状流动和最小的湍流。这要求喷嘴直径的长宽比变化大，以保持平稳地过渡到第一陡峭角度（ $>45^\circ$ ），然后再过渡到较小的角度（ $<45^\circ$ ），进入喷嘴咽喉。

25 喷嘴咽喉 26 的目的是压缩气体，在流动的热气流中达到音速。这个过程将热气体的无规能量转变成气流轴向方向上的平动能（速度）。这样就能有效地降低气体的动力温度并几乎立刻进一步限制化学反应的进行。反应器室 16 和喷嘴 18 的扩张部分 28 下游之间的压力差控制着喷嘴咽喉和喷嘴下游扩张部分中达到的速度。为此目的可以在下游施加负压或在上游施加正压。

30 喷嘴 18 的扩张部分 28 的目的是平稳地膨胀并加速离开喷嘴的气体从音速达到超音速，这能进一步降低气体的动力温度。

在实践中术语“平稳加速”要求使用小于 35° 的较小扩张角来膨胀气体，而不会产生与会聚壁分离和诱发湍流的有害结果。膨胀气体与扩张壁的分离会

使在壁和离开喷嘴咽喉的气体射流之间某些部分的气体发生返流。这种返流又会导致膨胀气体的局部再热和不好的降解反应，从而使所需最终产物的产率降低。

在装置中包括缩-扩喷嘴的本发明实施方案中观察到的超速骤冷现象经下述过程达到，通过缩-扩喷嘴的改进的绝热和等熵的膨胀，使气体的热能快速转变成动能。关于喷嘴物理作用的详细说明可参见 Detering 的专利。

环境温度下的另一种反应物如氢气可以切向地注入喷嘴 18 的扩张部分中，以完成反应或防止气体冷却时的逆反应。

冷却部分 20 同轴地位于喷嘴 18 的后面，它用于进一步冷却气流和对反应进行猝灭。反应器室 16、喷嘴 18 和同轴冷却部分 20 的壁都用冷却水流冷却。

反应的最终产物可以在旋风分离器（未图示）中收集。下游的液体阱如液氮阱可在气流进入真空泵之前用来冷凝收集气流中的反应产物如氯化氢和超细粉末。

现在试看图 2，本发明另一个实施方案的装置 50 一般具有火炬/注射部分 52、注射器部分 54、绝缘反应器室 56 和冷却部分 58。应明白的是，大部分部件如上面装置 10 所述的一样。

对获得本发明此实施方案的积极效果来说，发现上面所述的各种改进使喷嘴 18 是不必要的。因此，没有了喷嘴组件，代替的是与后面管道具有相同内径的冷却直管部分。尽管图中未示，但需要避免固体物料阻塞时，本发明也可以使用与缩-扩喷嘴 18 的会聚部分 24 相类似的会聚部分来代替喷嘴组件 18。若没有此要求，则从反应器室 56 到冷却部分 58 的突然过渡还是合适的。

本发明此实施方案还有的一个特征是有个阳极注射器 64 作为火炬/注射部分 52 的一部分。将阳极注射器 64 放置在较为靠近等离子弧的地方，就可以减少热损失，因而混合效率就较高。然而，此实施方案还说明了也可以在火炬/注射部分后面有一个或多个注射器孔 60，提供与注射通道 62 相连的分开反应物注射孔。

本发明此实施方案的反应器室 56，在其内表面上有绝缘衬里 66。

现在试看图 3，本发明的另一个实施方案的装置 100 一般包括火炬/注射部分 102、绝缘反应器室 104 和冷却部分 106。此实施方案具体取消了上述实施方案中使用的注射器部分。应明白的是，大部分组件仍如装置 10 所述的一样。

装置 100 包括阳极注射器 110，但没有其后面的注射器。这样，阳极注射器 110 就靠近等离子弧，它具有能在进入反应室之前提供彻底混合的空间，并

且它还较为靠近反应室，以免过分冷却。然而，可以看出火炬部分 102 仍包括直径减小的注射通道 112，以产生湍流从而确保反应物进入反应器室 104 之前与等离子体彻底混合。

正是由于在反应器室 104 内壁上有绝缘层 108，有注射通道 112 并且适当地将阳极注射器 110 放置在较为靠近等离子弧的地方，装置 100 就能以高的效率达到所需的反应，即使没有缩-扩喷嘴。

尽管本文所披露的内容主要集中在从甲烷制造乙炔，但本领域的技术熟练者应当明白，也可以采用本发明的方法和装置来制备其它的材料。这些材料包括（仅作为例子）钛、钒、铝和钛/钒合金。

10 给出下面的一些实施例说明本发明，但它们并不限制本发明的范围。

实施例

在试验过程中，除了气相色谱法（GC）外，下述实施例中使用的所有仪器都直接连接到连续记录体系参数的数据获得系统上。一旦达到指定的过程功率、压力和气体流量后，采用气相色谱法连续地对气流进行取样 7 分钟的时间，以便确保获得代表性的样品，然后正式取样进行气相色谱分析。这个 7 分钟的取样时间大致上是完全清洗样品管道所需时间的三倍。用机械真空泵和流动控制阀控制骤冷喷嘴后面的压力。试验压力可以独立地调节为大气压力至约 100 毛之间，视试验条件而异。过了 1 分钟或更短的时间，试验达到稳定的状态。

20 用连续读数的剩余气体分析器（RGA）确定稳定操作状态的到达。对所有的冷却水流量以及入口和出口温度加以监控记录，以便计算整个体系的能量衡算。

所用的等离子气体是 Ar 和 H₂ 的混合物；在受限通道的横向喷射注射器的后面注入甲烷或天然气。所用的 DC 等离子炬若使用纯氢气，就无法长时间操作而不产生严重的阳极腐蚀，所以使用至少含某些量 Ar 的等离子气体来获得所有的试验数据。使用惰性的不参与过程化学反应的 Ar，其优点是它能提供体系内的参照物，用来确认整个过程的物料衡算。通过形成挥发性碳化钨发生的钨阴极严重腐蚀，就避免了甲烷在放电过程中的直接处理。试验的两个最关键方面是产物流的化学分析和整个物料衡算。

进行了两组实施例试验系列，这两组之间的主要区别是用或不用缩-扩骤冷喷嘴。当安装骤冷喷嘴时，下游阀是打开的，真空泵的容量确定了下游压力。这种类型试验的下游压力通常为 100-200 毛。在这种结构中，流动在缩-扩喷嘴咽喉的位置受到限制，反应器的压力决定于喷嘴咽喉直径、反应器温度以及

等离子体气体和反应物气体的质量流量。在这些条件下，在上游与下游的压力比为 4—6 时，反应器压力通常为 600—800 毛。相应的马赫数为 1.6—1.8。假设反应器温度为 2000℃，气动骤冷会将温度快速降至 1100—1300℃。视气体混合物的种类和流量情况，测得的等离子炬的热效率为 80—90%。对等离子炬的功率加以调节，达到进入等离子气体中恒定的 60 kW。由于等离子炬电压主要是由氩气与氢气之比决定的，所以通过调节电流就可以调节功率，以获得进入等离子体所需的 60 kW。注射器环、反应器部分和喷嘴组件的能量衡算表明，在这些部件中损失大约 14.6 kW 的功率给冷却水。这些能量损失的分布列于下表 1 中：

10

表 1

位置	火炬	注射器	反应器	喷嘴
能量损失:	+60 kW 进入等离子体	-7.3 kW 进入冷却水	-3.9 kW 进入冷却水	-3.4 kW 进入冷却水

结果是，大约有 45 kW 的功率可用于天然气向乙炔的转变。对体系再行仔细设计，包括在火炬体内放置注射器功能的部件并使反应器的长度最佳化（缩短），这些损失可能减少 70% 或更多。图 4 是一张在标称操作条件下在目前的结构中可以转变成乙炔的甲烷的理论最大量的图。标称操作条件定义为：对于等离子炬气体是 160 标准升/分钟 (slm) Ar, 100 slm H₂，进入等离子体的功率为 60 kW。反应器的目标温度为 2000℃。在此标称条件下，可以转变成乙炔的甲烷的最大理论量约为 145 slm。

20 纯甲烷注射时，转化效率定义为：

$$CE = 1 - \frac{[CH_4] \dot{Q}_{CH_4}}{\dot{Q}_{CH_4}} = 1 - y_{CH_4}$$

其中 [CH₄] 是由 GC 获得的产物流中甲烷的摩尔分数，Q_{CH₄} 是甲烷的注射流量。

乙炔的产率（对于纯的甲烷注射）定义为：

25

$$y_{C_2H_2} = \frac{2[C_2H_2] \dot{Q}_{STP}}{\dot{Q}_{CH_4}}$$

其中 $[C_2H_2]$ 是由 GC 测得的产物流中乙炔的摩尔分数，转换成标准条件（1 大气压和 0℃）的实际测得的气体流量是 \dot{Q}_{STP} 。

5 实施例 1

在此实施例中，给出的是在缩-扩喷嘴存在下进行试验的结果。转化效率随甲烷注射流量变化的情况示于图 5 中。在获得此组数据的过程中，进入等离子体中的功率保持为恒定的 60 kW，等离子气体的流量恒定为 160 slm 的 Ar 和 100 slm 的 H_2 。测得的反应器压力较为恒定，视甲烷的注射流量情况，该压力在约 670—730 毛之间变化。甲烷的转变基本上完全，即在甲烷的进料流量高达约 100 slm 时，转化效率为 100%。在进料流量高于 100 slm 时，转化效率开始下降，在进料流量约为 120 slm 时，转化效率降至低于约 95%。估算的反应器中的整体气体温度和在反应器中相应的停留时间绘于图 6 中。这种估算是从测得的体系能量衡算，等离子气体和甲烷的流量，并假定乙炔产率为 100% 情况下获得的。在甲烷流量约为 145 slm 时所达到的目标温度约为 2000℃。对于甲烷的注射流量小于 145 slm 的情况，估算的反应器温度高于 2000℃。若反应器的温度不均匀（事实并非如此），并且若过程按图 4 所示图中的平衡图进行，则预计在温度比 2000℃ 低得多（甲烷进料流量大于约 145 slm）时，转化效率将开始下降。

这种情况的另一种图示在图 4 中，其中将理论上可能的对甲烷转化的最大量描绘成与可用能量（功率）的关系。对于进入等离子气体的 60 kW 减去 15 kW 左右在注射器、反应器和喷嘴组件中的损失，净量约为 45 kW 的标称操作条件，可以转化的甲烷的最大量约为 145 slm。对于注射流量超过 145 slm，可用的能量不足以使注入的甲烷分解并以 100% 的效率转变成乙炔，结果使产物流的温度为 2000℃。在注射环和反应器中存在不可避免的冷边界层，也会使某些量的气体通过反应器而不分解。在较低的流量和相应较高的温度时，甲烷几乎完全转变，转化效率达到 100%。在 120 slm（该值略低于 145 slm 的预期值）时，观察到转化效率下降。这可能是由于存在冷边界层流动，或由于分解时的停留时间不够造成的。观察图 6 中的停留时间曲线，可见反应器中的停留时间较为恒定，并且与甲烷注射流量无关。质量流量和预期的速度随甲烷注射流量

增加的增大由于也随着甲烷注射流量提高而发生的气体混合物冷却所抵销。

用与下游管道的内径相匹配的直径截面恒定的直管代替缩-扩喷嘴，来评价停留时间对转化效率可能的影响。拆去了缩-扩喷嘴，可以控制反应器的压力，而与流量无关。而安装了缩-扩喷嘴时，在喷嘴咽喉处流动受到限制（达到音速）。在这种条件下，反应器压力与下游压力无关，它仅由质量流量和温度确定。拆去了缩-扩喷嘴时，反应器压力由下游阀的位置控制。降低反应器压力就提高了反应器中的速度并缩短了停留时间。对于此系列的试验，压力在300—700 毛之间变化，反应器中的停留时间缩短到 2.3 分之一，即从约 3.25 ms 缩短到 1.4 ms。如图 7 所示，在较低压力下，观察到转化效率有略微的降低，降低约 2 个百分点。尽管这表明对停留时间有轻微的依赖性，但这不足以说明图 5 中看到的转化效率的下降。这表明冷边界层的存在实际上对所看到的转化效率下降起主要的作用。在反应器中的停留时间应足以使甲烷分解，并如下文所述，也应足以形成乙炔。

乙炔的产率随甲烷注射流量变化的情况示于图 8 中。观察到的产率数据的变化趋势与图 5 所示的转化效率的变化趋势类似。甲烷注射流量小于约 100 slm 时，乙炔产率约为 95%。甲烷注射流量进一步提高会导致产率下降。当注射流量为 145 slm（即可以使转化效率和产率接近 100% 时进行处理的理论最大进料流量）时，实际测得的产率降至 75%。在图 9 中，对测得的产率进行归一化来说明测得的转化效率的下降。

$$\text{产率}_{\text{归一化}} = \frac{\text{产率}}{\text{转化效率}}$$

这种归一化是简单的。

此归一化的产率是转变成乙炔的选择性的度量。如图 9 所示，这种归一化说明了所观测到的乙炔产率下降的主要部分。提高转化效率会使产率曲线明显变平。这说明，通过改进热设计而使冷边界层减至最薄会导致体系整体性能上的改进，并且乙炔的固有产率在很宽的反应物流量（反应器温度）范围内都提高。

测得的产率下降不能用来说明转化效率的降低，这是由于形成了其它含碳的物质。这些物质包括其它的烃和炔。图 10 和 11 中是所观测到的其它烃的碳基产率随甲烷注射流量而变化的图。给出的产率表示成随甲烷引入体系的碳的百分数。除了图 11 坐标尺度不同并且不存在甲烷外，这两个图是一样的。在图 10 中，在甲烷产率提高的过程中，明显地看到转化效率随甲烷注射流量的

提高而下降。图 11 是以放大的尺度描绘的同样数据。所看到的归一化产率下降是由于其它含碳物质的产率提高。在该图上表示的物质仅仅是那些气相色谱能观察到的物质。足够有趣的是，在烯烃+C₆ 和较重 (C₅=/C₆+) 烃类的产率开始提高后，在甲烷注射流量较高时相对量略有下降。随后采用 GCMS 分析这些较重的烃类，确定其几乎全部都是苯。所看到的其它含碳物质即乙烯、丙二烯和 t-2-丁烯随甲烷注射流量的提高而稳定地增加。将 Ar 与 H₂ 之比减小二分之一后，检测转化率、产率和其它烃类的产率对 Ar 与 H₂ 之比相对量的依赖性。结果对产物流的转化效率或组成没有明显的影响。因为产物流的特征总是富含 H₂，所以存在的 Ar 似乎对动力学很少或没有影响，并且不会改变产物流的平衡。

除了使用甲烷作为反应物气体进行试验外，还使用了管道天然气进行了有限的试验。所观测到的转化效率、乙炔产率和其它烃的产率与先前使用纯甲烷作为原料时的结果相同。对天然气和产物流的分析结果列于表 2 中。

除了有基本上是惰性的 N₂ 和 CO₂ 转变成 CO 外，结果实际上与纯甲烷试验中的相同。在富含碳的体系中，在大约 1000°C 的较中等温度时，CO-CO₂ 的平衡趋向于 CO。

表 2. 以摩尔百分数表示的天然气反应物和产物流的气相色谱分析, 60 kW 等离子功率, 140 slm 的 Ar, 100 slm 的 H₂ 和 98.5 slm 的天然气

	H ₂	C5=/C ₆₊	丙烷 C ₃ H ₈	乙炔 C ₂ H ₂	异丁烷 C ₄ H ₁₀	正丁烷 C ₄ H ₁₀	CO	乙烯 C ₂ H ₄	乙烷 C ₂ H ₆	Ar	N ₂	甲烷 CH ₄	CO	固体碳 产率
天然 气	0	0.04	0.74	0	0.1	0.11	0.5	0	3.79	0	1.18	93.47	0	-
产物 流	53. 5	0.34	0	11.8	0	0	0	0.182	0	33	0.44	0.21	0.2	3.2%

实施例 2

在此实施例中给出的是不使用缩-扩喷嘴时的试验结果。所得出的此方法的产率转化效率 (~100%对 70%) 和选择性 (95%对 51%) 似乎略微优于原来的 Huels 法。这可能是由于混合较好、温度均匀或骤冷更快的缘故。Huels

5 产物流的分析以及实验室规模的结果总结于表 2 中。

为了评价快速气动骤冷的效果,进行了与实施例 1 所述相同的一系列试验,但不使用缩-扩喷嘴。在这些试验中,体系压力保持在 700—900 毛,与实施例 1 系列试验中的反应器压力大致上相同。转化效率、产率和归一化产率的结果总结于图 12—14 中。其它烃的产率总结于图 15 中。

10 在没有缩-扩喷嘴和超声波气动骤冷情况下获得的产率和转化效率结果,事实上与存在喷嘴时获得的先前结果相同。当存在喷嘴时,在较高的甲烷注射流量时在产率上似乎有某些较小的改进,但偏差在不可确定性的估算范围内,并且误差范围明显重叠。如图 15 所示,对其它烃产率的检测结果表明,在不用喷嘴和用喷嘴(图 11)所得的结果之间,乙烯的产率存在统计学上明显的差别。显然,由喷嘴提供的高的骤冷速度具有抑制乙烯形成的效果,将乙烯的产率削减约 30%。乙烯形成的精确机理至今仍然不清楚;然而,CH₂ 自由基的动力学和数目可能起着重要的作用。

20 在不用缩-扩喷嘴的情况下,反应器压力可以用阀独立控制。这种结构能够研究压力对产率的影响。如图 7 所示,先前已经证实了压力和停留时间对转化效率仅有很小的影响。将测得的乙炔产率随反应器压力变化的情况描绘于图 16 中。进入气体的功率恒定在 60 kW,流量保持在 160 slm 的 Ar、100 slm 的 H₂ 和 98.5 slm 的 CH₄。乙炔产率似乎随压力提高略有下降,但这个效果并不大。如图 17 所示,在乙炔产率下降的同时,苯的产率也略有下降,而乙烯的产率提高。通常,在 300—700 毛范围内的压力变化不会有很大的影响。

表 2. 以摩尔百分数表示的产物流分析

	乙炔	丙二烯	二乙炔	乙烯	甲烷	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	苯	H ₂	CO	N ₂	碳产率
Huels														
	C ₂ H ₂	C ₃ H ₄	C ₄ H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₆				
原料	-		-	-	92.3	1.4	0.5	-	0.4	-	-	-	5.4	-
产物	14.5		0.6	0.9	16.3	0.04	0.03	0.01	-	0.3	63.4	0.6	2.7	2.7%
目前方法	-		-	-	93.47	3.79	0.74	0.10	0.11	0.04	-	-	1.18	-
W/骤冷	11.8		-	-	0.21	-	-	-	-	0.34	53.47	0.25	0.44	3.2%

*也包含 33.3 摩尔%的氩气

实施例 3

在下表 3-5 中给出一个试验的全面数据。此试验在没有缩-扩喷嘴的情况下进行。表 3 列出了流量、功率、测得的火炬热效率、喷嘴几何形状以及反应器和出口的压力的总结情况。

5

表 3

试验 SEPT13A-4P	
Ar (slm)	160.4
H ₂ (slm)	100.1
CH ₄ (slm)	75.9
净功率 (kW)	60.2
效率 (%)	85
几何形状	直的
出口压力 (毛)	409
反应器压力 (毛)	550

表 4 列出了此试验中乙炔和氢气的产率、体积流量、能量消耗率 (SER) 和相对产率。纵列和横列的标题通常已足以说明所包括的数据。具体来说，标为产率%的纵列：Qt meas. 提供的是得自甲烷原料的乙炔和氢气的产率以及测得的转化效率。乙炔产率是生成乙炔的甲烷原料中碳的百分数，氢气产率是生成元素氢的甲烷原料中氢的百分数。Qt 代表基于下游涡轮流量计的测量结果。标为产率%的纵列：Qt At std. 提供的是得自甲烷原料的乙炔和氢气的产率以及测得的转化效率。Q Ar std 代表基于氩气输入流量和气相色谱数据的测量结果。

15

标为体积流量 (slm) 的纵列提供的是从甲烷原料产生的乙炔和氢气的体积流量。Qt 代表基于下游涡轮流量计的测量结果。Q Ar std 代表基于氩气输入流量和气相色谱数据的测量结果。

接下来的四个纵列提供的是能量消耗率。Qt 代表基于下游涡轮流量计的测量结果。Q Ar std 代表基于氩气输入流量和气相色谱数据的测量结果。

20

标为 R 产率的纵列提供的是相对产率。该产率数字已对转化效率进行了归一化。

表 4

	产率%		体积流量 (slm)		SER Qt	SER Q Ar	SER Qt	SER Q Ar	R 产 率
	Qt meas	Q Ar std	Qt meas	Q Ar std	meas	std	meas	std	
					kW- hr/kg	kW- hr/kg	kW- hr/Mscf	kW- hr/Mscf	Ar std
C ₂ H ₂	98.2	96.14	37.27	36.48	23.19	23.69	765.60	782.14	0.97
									Qt
得自 CH ₄ 的 H ₂	47.9 0	45.49	72.70	69.1	154.56	162.74	392.49	413.26	0.99
转化 效率 %	99.3	99.30							

表 5 列出了本试验中各种物质的流量和物料衡算数据。对本领域的熟练技术人员来说，纵列和行列的标题通常足以说明其中包括的数据。具体来说，标为 [conc %] 的纵列提供的是用气相色谱法测定的以摩尔百分数表示的浓度。表 5 由于其篇幅很大而分两部分列出。

表 5. 部分 A

物质	[conc %]	Qin slm	mdot in	Qt meas	mt meas	mdot H in	mdot H out
H ₂ (氢气)	45.825	100.1	8.94	377.1	15.43	8.94	15.43
C5=/C6+ (C ₆ H ₆)	0.217	0.0	0.00	377.1	2.85	0.00	0.22
C ₃ H ₈ (丙烷)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₂ (乙炔)	9.884	0.0	0.00	377.1	43.26	0.00	3.33
C ₃ H ₆ (丙烯)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₁₀ (异丁烷)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₄ (丙二烯)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₁₀ (正丁烷)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₈ (1-丁烯)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₈ (异丁烷/异丁烯)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₈ (t-2-丁烯)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.08	0.00	0.01
C ₄ H ₈ (c-2-丁烯)	0.008	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₆ (1,3-丁二烯)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₅ H ₁₂ (异戊烷)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00

C ₅ H ₁₂ (正戊烷)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
CO ₂ (二氧化碳)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄ (乙烯)	0.459	0.0	0.00	377.1	2.16	0.00	0.31
C ₂ H ₆ (乙烷)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
Ar(氩气)	43.454	160.4	286.43	377.1	292.62	0.00	0.00
N ₂ (氮气)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
CH ₄ (甲烷)	0.145	75.9	54.21	377.1	0.39	13.55	0.10
CO(一氧化碳)	0.000	0.0	0.00	377.1	0.00	0.00	0.00
总计 g/min			349.58		356.79	22.49	19.39
%之差					-2.06		13.77
基于碳平衡产生的良%							

表 5. 部分 B

物质	mdot C in	mdot C out	产率 Qt	Q Ar std	mt Ar std	mdot H Ar	mdot C Ar std	产率 Ar std
H ₂ (氢气)	0.00	0.00	0.0	369.13	15.10	15.10	0.00	0.0
C ₅ =/C ₆ + (C ₆ H ₆)	0.00	2.63	6.5	369.13	2.79	0.21	2.58	6.34
C ₃ H ₈ (丙烷)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₂ (乙炔)	0.00	39.93	98.2	369.13	42.35	3.26	39.09	96.14
C ₃ H ₆ (丙烯)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₁₀ (异丁烷)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₄ (丙二烯)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₁₀ (正丁烷)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₈ (1-丁烯)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₈ (异丁烷/异丁烯)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₈ (t-2-丁烯)	0.00	0.07	0.2	369.13	0.08	0.01	0.07	0.16
C ₄ H ₈ (c-2-丁烯)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₆ (1,3-丁二烯)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00

C ₅ H ₁₂ (异戊烷)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₅ H ₁₂ (正戊烷)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂ (二氧化碳)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄ (乙烯)	0.00	1.85	4.6	369.13	2.12	0.30	1.82	4.47
C ₂ H ₆ (乙烷)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
Ar(氩气)	0.00	0.00	0.0	369.13	286.43	0.00	0.00	0.00
N ₂ (氮气)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
CH ₄ (甲烷)	40.66	0.29	0.7	369.13	0.38	0.10	0.29	0.70
CO(一氧化碳)	0.00	0.00	0.0	369.13	0.00	0.00	0.00	0.00
总计 g/min	40.66	44.78	110.1		349.25	18.98	43.84	107.8
%之差		-10.14			0.09	15.59	-7.81	
基于碳平衡产生的氮 %		-10.14					-7.81	

在此实施例 1 和 2 中所述的实验室反应器体系中测得的转化效率和乙炔产率通常比文献中报道的略微更好；证实转化效率 (CE) 接近 100%，产率在 90—95% 的范围内，所产生的氮为 2—4%。这似乎比 Huels 法 (CE=70.5%，C₂H₂ 产率=51.4%，碳氮 2.7%) 和 DuPont 法 (CE—未报道，C₂H₂ 产率=70%) 有些改进。在此报道的方法似乎对乙炔也具有略微更好的专一性。在转化效率、

产率和专一性上的改进主要是由于注射器设计和混合（较好的“搅拌式”反应器）上的改进和使温度梯度和冷边界层降至最小的缘故。通过壁上热传递所致的冷却速度似乎足以猝灭产物流，防止乙炔进一步分解成炔或防止进一步反应生成较重的烃产物。通过缩-扩喷嘴快速膨胀产物流而明显提高骤冷速度，仅在产物流的组成上勉强有所改进，主要是降低了乙烯的产率。

单位数量（kg）产生的乙炔所消耗的能量（kW-hr）最终决定了该方法的经济效益。据报道 Huels 法消耗了 12.1 kW-hr/kg 产生的 C_2H_2 。尽管没有测量，但估计 DuPont 法的能量消耗率为 8.8 kW-hr/kg 产生的 C_2H_2 。后一数值比在 2000 °C 的温度、转化效率和产率为 100% 并且没有电损失或热损失时制得的产物流的理论最小值约 7.9 kW-hr/kg- C_2H_2 较好。将在此研究的实验室规模的方法中测得的能量消耗率描绘于图 18 中。测得的最小能量消耗率约为 16 kW-hr/kg 产生的 C_2H_2 。估计通过改进热设计可将此数值改进到大约 13 kW-hr/kg- C_2H_2 。这个改进包括将注射移入火炬体中，就能避免注射器环中的热损失并降低反应器部分中的热损失。过程热量的回收可将能量消耗率再进一步减少 20% 左右，达到大约 10 kW-hr/kg- C_2H_2 的范围。这些数值比 Huels 和 DuPont 法报道的能量消耗率较好，而同时转化效率和产率也较高。

在不偏离其精髓或主要特征的情况下，本发明可以以其它具体的方式表现出来。应当认为所描述的实施方案在所有的方面仅是说明性的，而非限制性的。因此，本发明的范围由所附的权利要求书而非前面的描述所指明。在权利要求书等同内容的含义和范围内作出的所有改变都包括在其范围内。

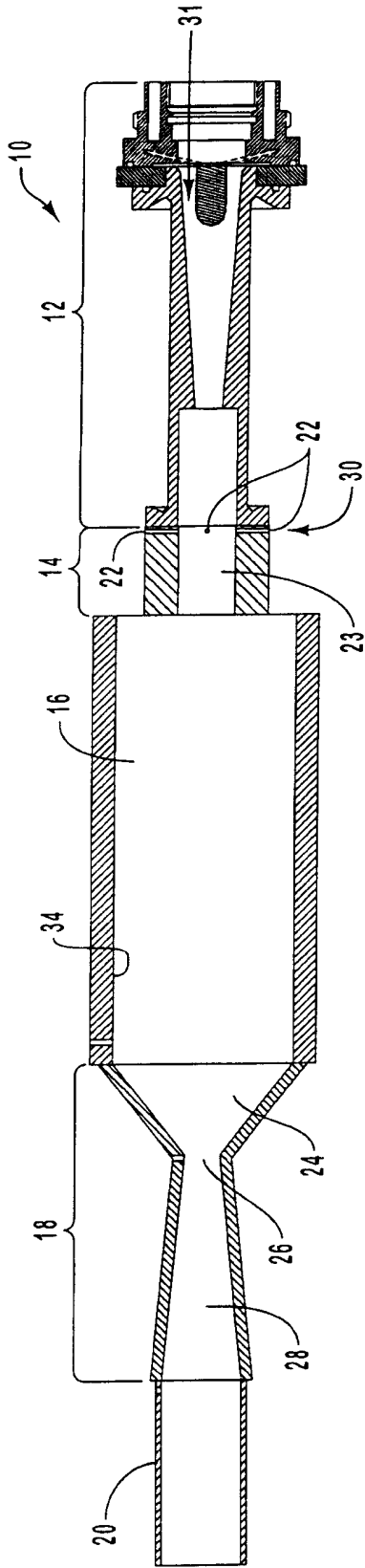


图 1

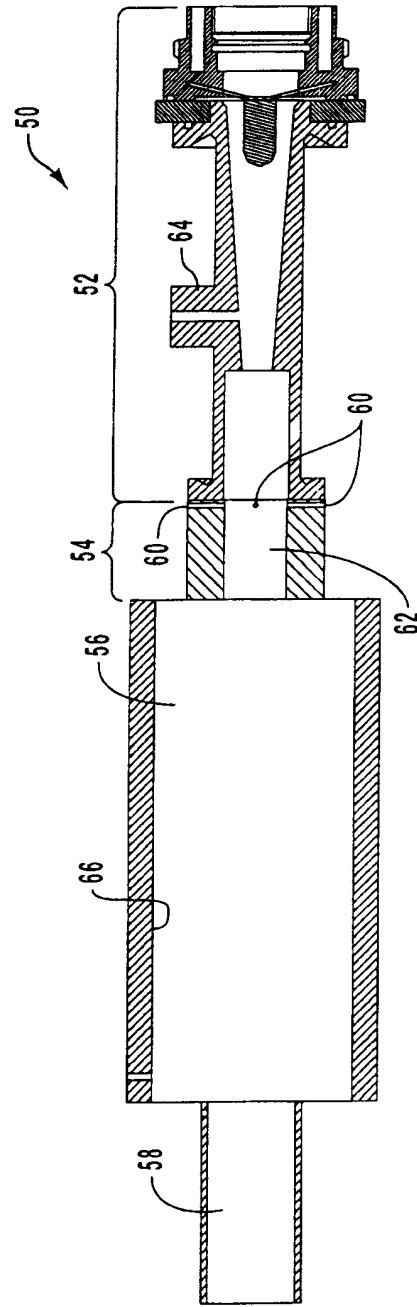


图 2

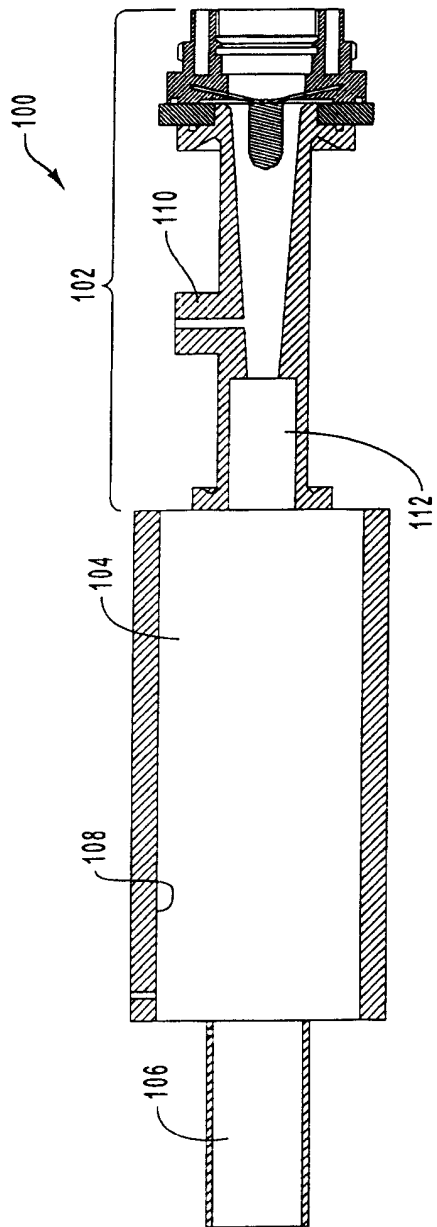


图 3

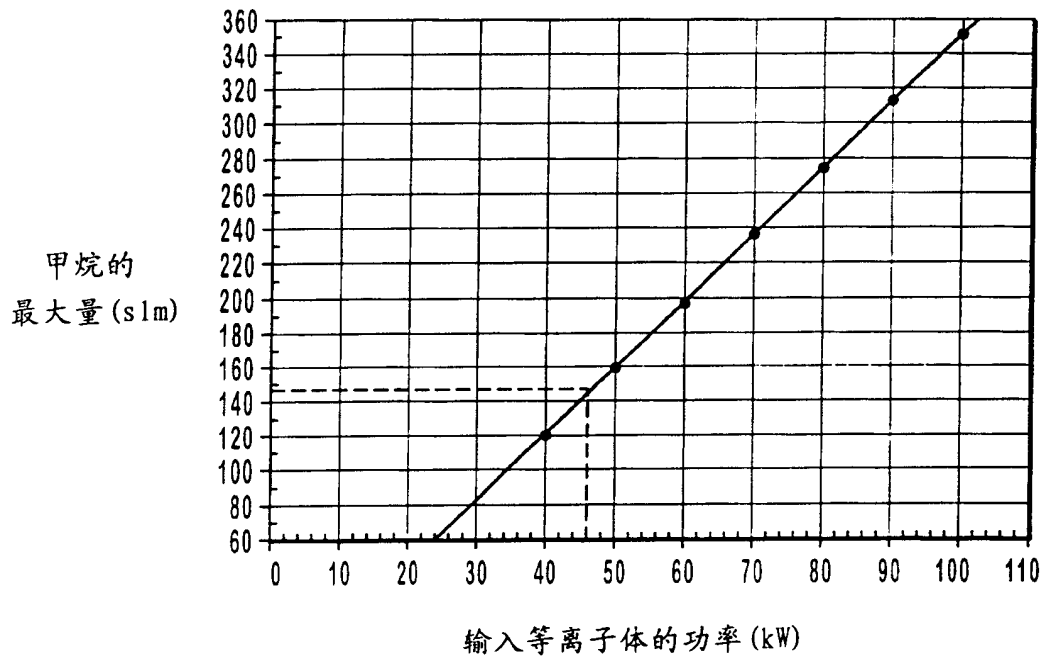


图 4

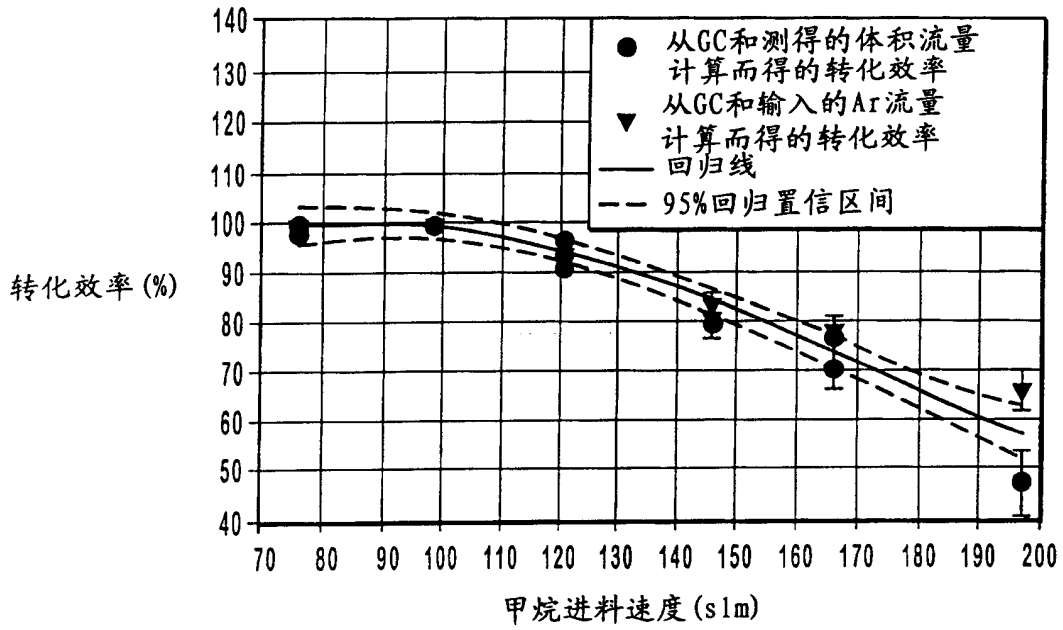


图 5

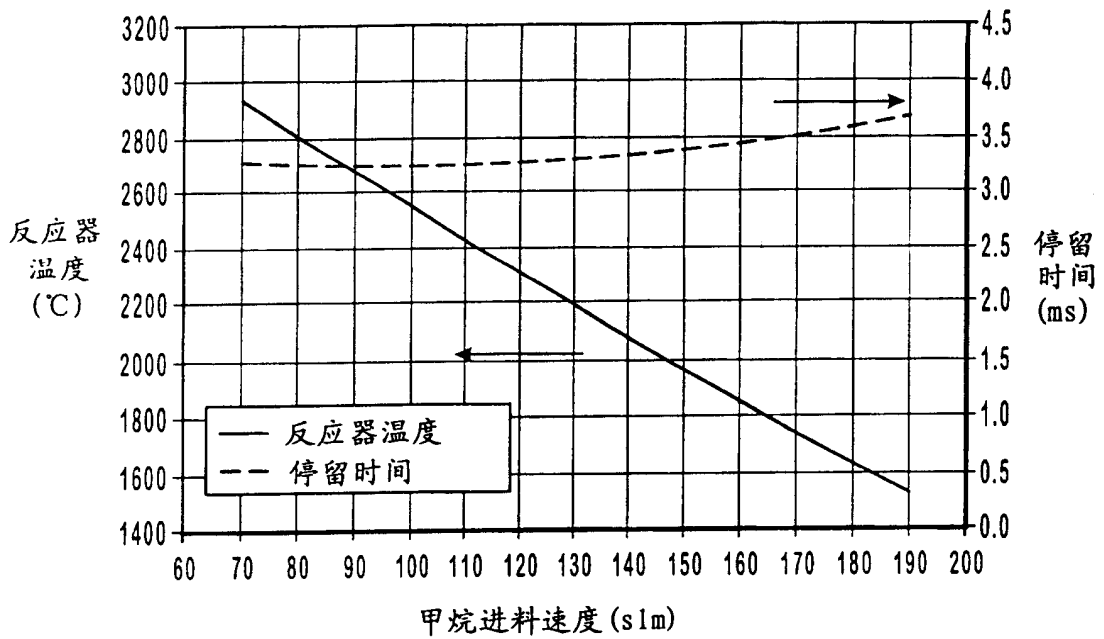


图 6

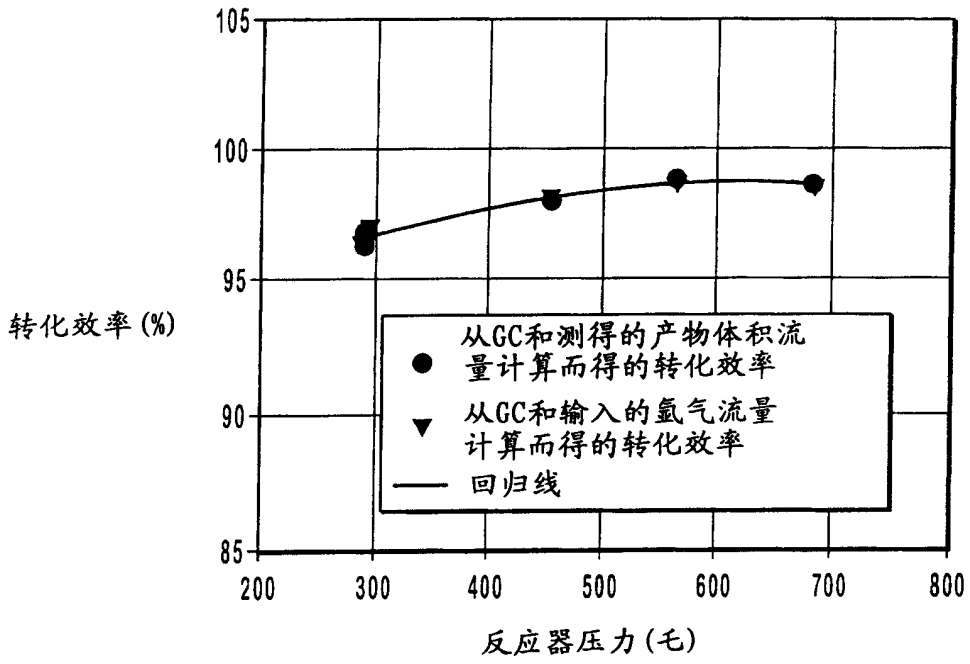


图 7

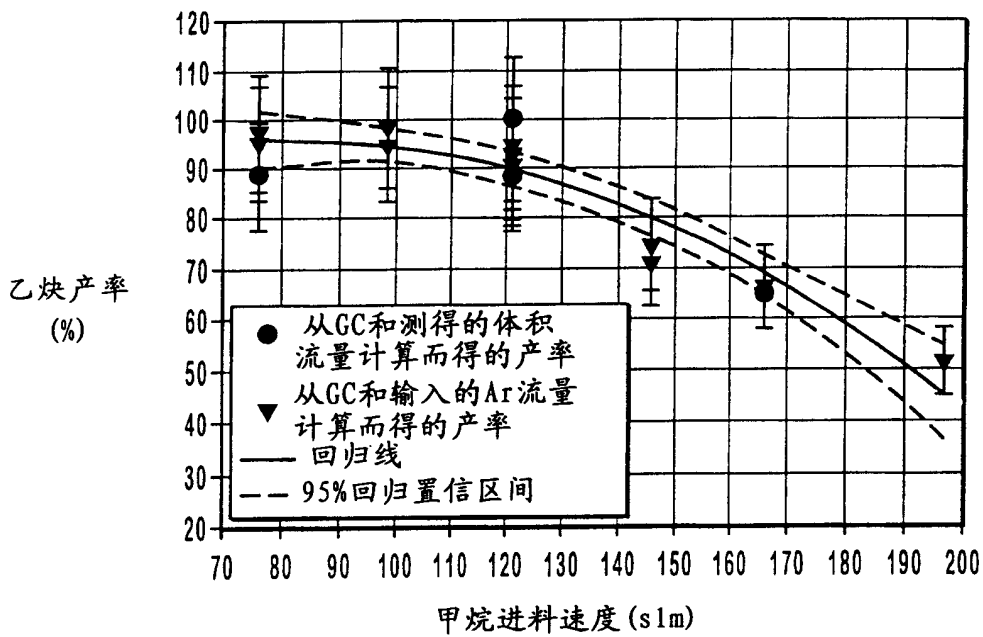


图 8

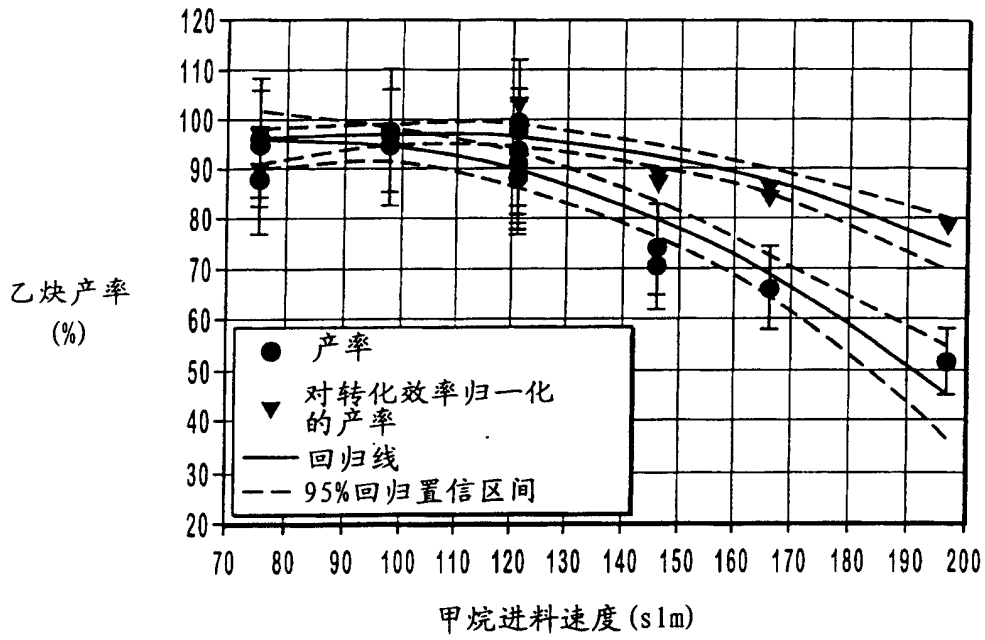


图 9

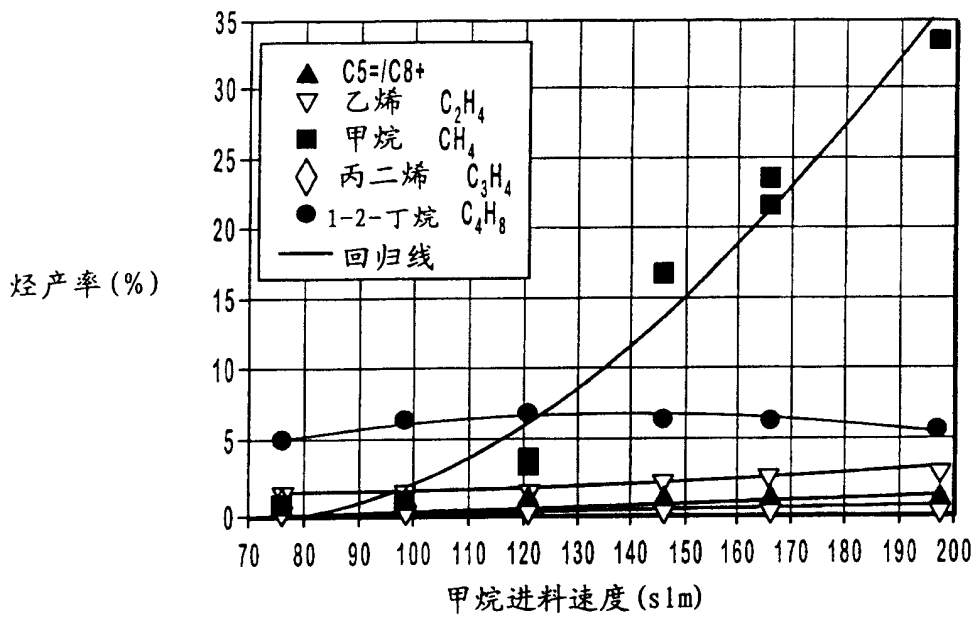


图 10

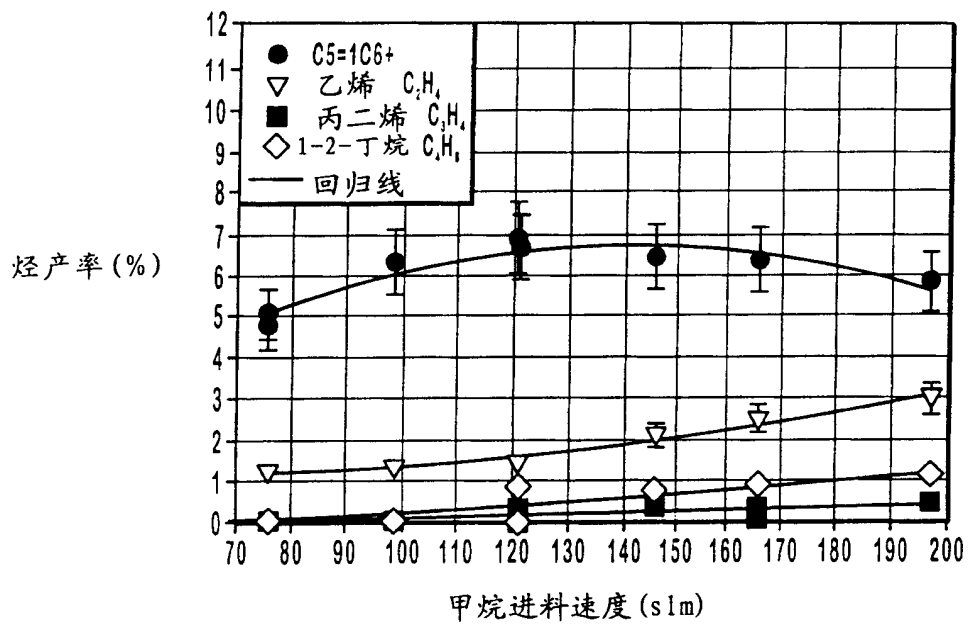


图 11

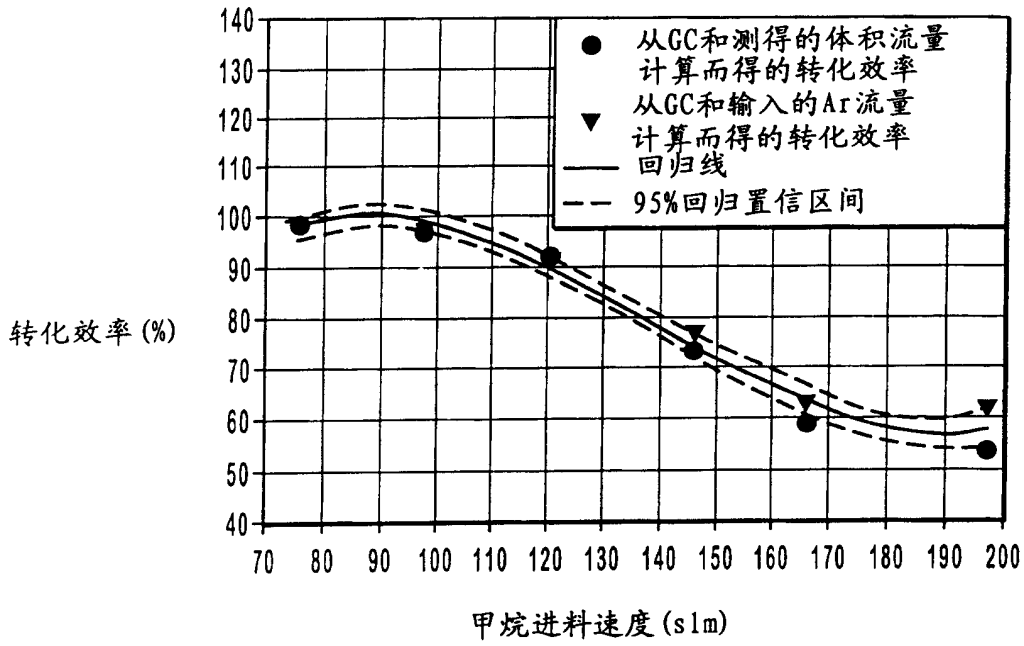


图 12

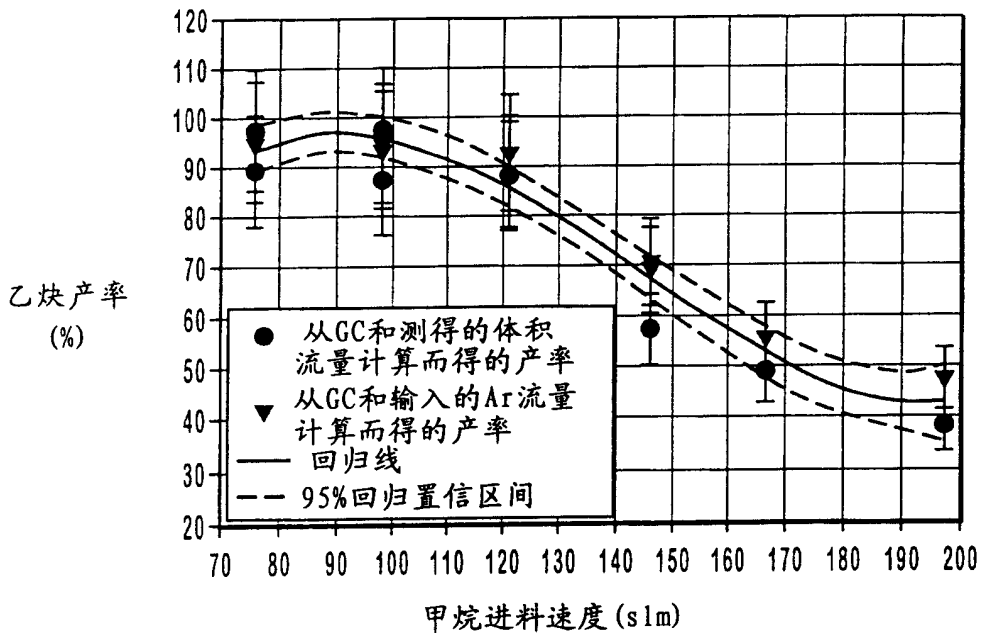


图 13

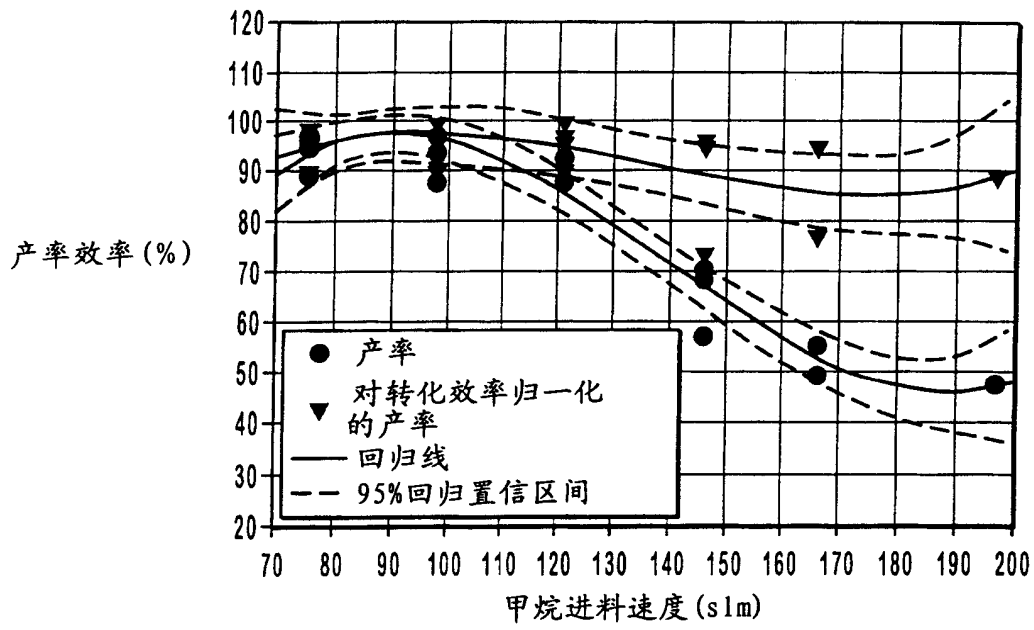


图 14

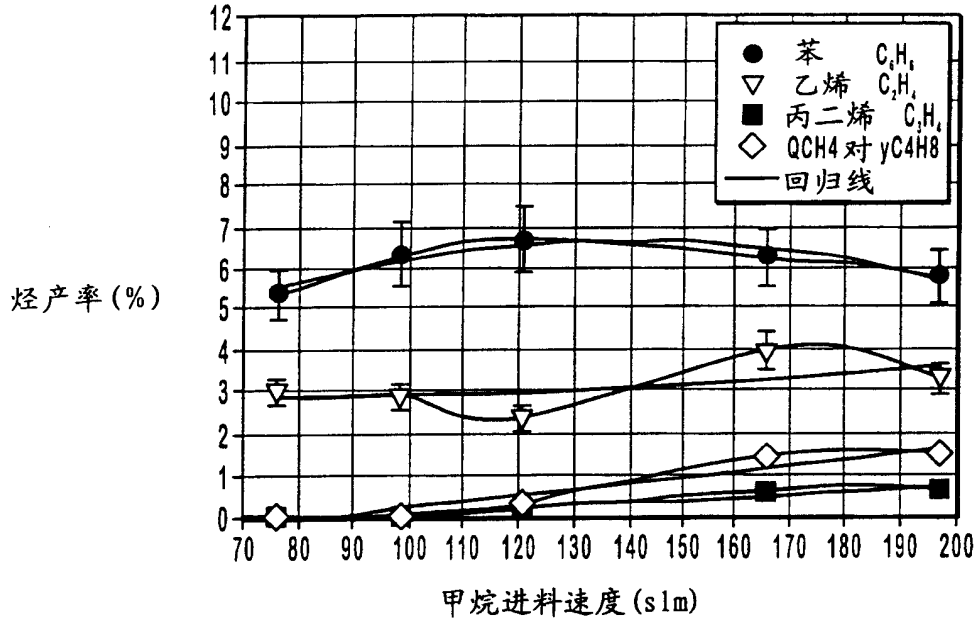


图 15

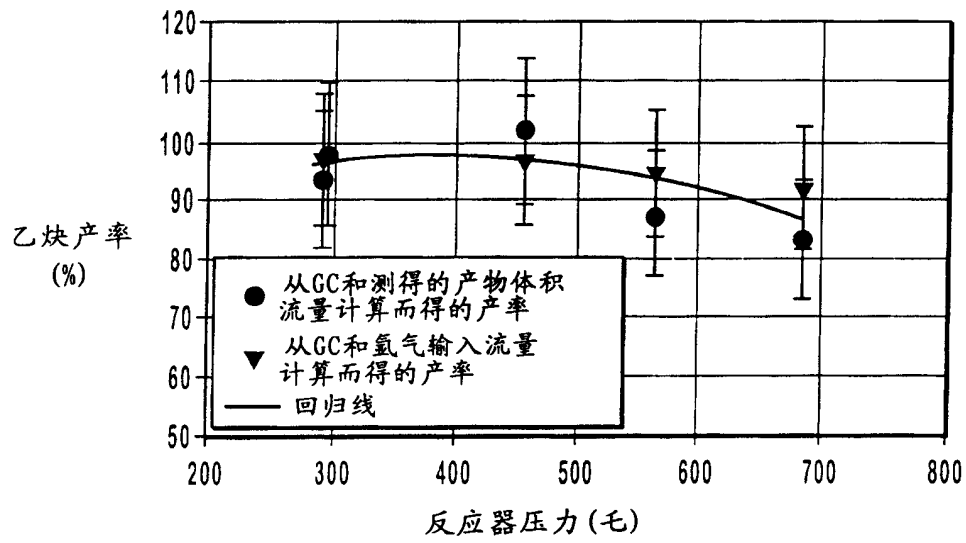


图 16

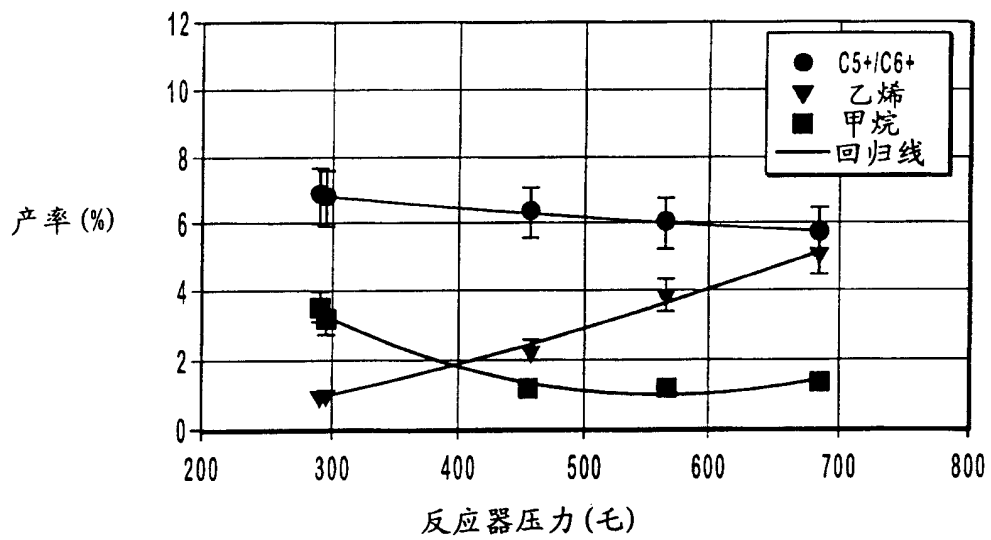


图 17

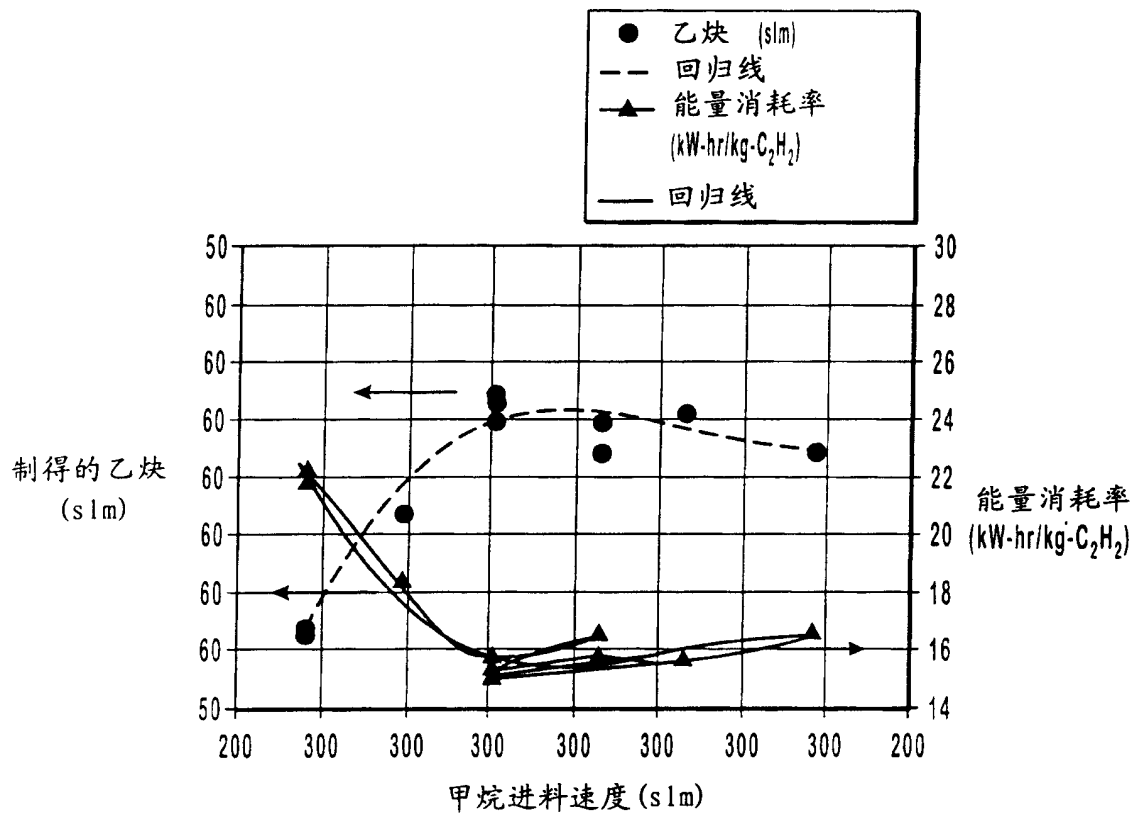


图 18