

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成19年3月22日(2007.3.22)

【公開番号】特開2000-264625(P2000-264625A)

【公開日】平成12年9月26日(2000.9.26)

【出願番号】特願2000-68347(P2000-68347)

【国際特許分類】

C 0 1 C 1/04 (2006.01)

B 0 1 J 27/24 (2006.01)

【F I】

C 0 1 C 1/04 E

B 0 1 J 27/24 M

【手続補正書】

【提出日】平成19年2月6日(2007.2.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

【実施例】

例1

前駆体のCoMo酸化物の製造

Co(NO₃)₂(0.1 mol)を含む水溶液を、(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂Oの形でMoを1 mol含む水溶液に滴下する。この添加作業の完了後、得られた反応混合物を蒸発乾固しそして110 で乾燥する。得られた生成物を空气中600 で4時間か燃し、そしてXRPDで分析したところ純粋なCoMoO₄であることが確認された。

例2

前駆体のNiMo酸化物の製造

例1に準じて行うが、但しCo(NO₃)₂の代わりにNi(NO₃)₂を用いてNiMoO₄を製造した。

例3

前駆体のNiMo酸化物の製造

例2に準じて行うが、0.1molのNi(NO₃)₂の代わりに0.066molのNi(NO₃)₂を用いてNi₂Mo₃O₁₁を製造した。

例4

前駆体のCoMo酸化物の製造

例1に準じて行うが、0.1molのCo(NO₃)₂の代わりに0.4molのCo(NO₃)₂を用いてCo₄MoO₇を製造した。

例5

前駆体のFeMo酸化物の製造

例3に準じて行うが、0.066molのNi(NO₃)₂の代わりに0.066molのFe(NO₃)₃を用いてFe₂Mo₃O₁₂を製造した。

例6

前駆体のNiW酸化物の製造

例2に準じて行うが、(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂Oとしての0.1molのMoの代わりに、(NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₀]・7H₂Oとしての0.1molのWを用いてNiWO₄を製造した。

例7

Csで助触された前駆体のCoMo酸化物の製造

例 1 に準じて行うが、0.10mol の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ の代わりに 0.095mol の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 及び 0.010mol の CsNO_3 を用いて $\text{Co}_{0.95}\text{Cs}_{0.10}\text{MoO}_4$ を製造した。

例 8

バリウムで助触された前駆体の CoMo 酸化物の製造

例 1 に準じて行うが、0.10mol の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ の代わりに 0.09mol の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 及び 0.010mol の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を用いて $\text{Co}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MoO}_4$ を製造した。

例 9

ランタンで助触された前駆体の NiMo 酸化物の製造

例 1 に準じて行うが、0.10mol の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ の代わりに、0.085mol の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 及び 0.005mol の $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ を用いて $\text{Ni}_{0.85}\text{La}_{0.05}\text{MoO}_4$ を製造した。

例 10

純粋なアンモニア中での前駆体の CoMo 酸化物の窒素化

例 1 の CoMoO_4 を圧縮成形してペレットにし、これを粉砕しそして篩分けして 0.3 ~ 0.8mm の粒度とする。この材料 5.0 g を、A. Nielsen 著の An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia, Gjellerup 1968 に記載の反応器に投入した。この触媒を、50L/h のアンモニアガス流中で、0.1 / 分の昇温速度で 650 °C まで加熱した。これを 650 °C で 24 時間維持し、そして室温まで冷却した。

例 11

希釈したアンモニア中での前駆体の CoMo 酸化物の窒素化

この実験は、71.6% の割合の水素及び 23.9% の割合の窒素中で 4.5 % の割合のアンモニアの 50L/h の量の流れ中で窒素化を行うことを除いては、上記の例 10 のように行った。

例 12

希釈したアンモニア中での前駆体の NiMo 酸化物の窒素化

この実験は、原料として例 2 の NiMoO_4 を 3.1 g 使用することを除いては、例 11 に記載のように行った。

例 13

希釈したアンモニア中での非酸化物の前駆体 CoMo の窒素化

この実験は、原料として $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Mo}(\text{CN})_8$ を 4.3 g 使用することを除いては、例 11 に記載のように行った。

例 14

CoMo 窒化物触媒の Cs による助触

例 10 の生成物 2.5 g を、水中の CsNO_3 の溶液で初期湿潤状態まで含浸した。得られた物を 110 °C で乾燥した。これは、化学分析により Cs を 6.2 % 含むことが確認された。

例 15

NiMo 窒化物触媒の Ba による助触

例 12 の生成物 1.4 g を、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の水溶液で初期湿潤状態まで含浸した。得られた物は、110 °C で乾燥した後に、化学分析により Ba を 5.4 % 含むことが確認された。

例 16

担持された CoMo 酸化物触媒

スピネル担体 $\text{MgO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ (このスピネルは、1998 年 12 月 22 日に依頼された米国特許出願第 60/113,544 号 (= 特願平 11-363049 号) に記載の、温度 T_c [°C] で焼することによって得られた $400 \cdot \exp(-T_c/400)$ より高い比表面積 A_{sp} [m^2/g] を有する) を 700 °C で焼しそして含浸処理し、次いで更に 500 °C で焼して、この担体が Co を 10.5 重量% 及び Mo を 16.2 重量% 含むようにする。この含浸作業は、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて複数回、初期湿潤で含浸することによって行った。

例 17

Cs で助触された CoMo 担持型触媒

例 16 のように含浸処理を行うが、但し、CsOH 水溶液で最終の含浸処理を行い、触媒前駆体上に 4.1 % の Cs を得た。

例 18

アンモニア合成に対する触媒活性度の試験

この試験は、例 10 で述べた窒素化実験で使った装置中で行った。全ての実験において、3 ~ 8 g の触媒を反応器に入れた。試験を行う前に、全ての触媒を例 10 ~ 12 の手順を用いて窒素化した。これらの触媒を 400 及び 100bar の全圧下に試験した。入口のガスは、3 : 1 の比率の水素 - 窒素混合物中に 4.5 % の割合でアンモニアを含む。流速は出口で 12 % のアンモニアが得られるように調節した。典型的な流速は 2000mL/h と 50L/h の間である。