

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4030410号
(P4030410)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 B 34/34 (2006.01)

C 2 2 B 34/34

B 2 2 F 1/00 (2006.01)

B 2 2 F 1/00

P

B 2 2 F 9/22 (2006.01)

B 2 2 F 9/22

H

C 2 2 B 5/12 (2006.01)

C 2 2 B 5/12

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-319688 (P2002-319688)
 (22) 出願日 平成14年11月1日(2002.11.1)
 (65) 公開番号 特開2003-193152 (P2003-193152A)
 (43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)
 審査請求日 平成16年4月5日(2004.4.5)
 (31) 優先権主張番号 10/045637
 (32) 優先日 平成13年11月6日(2001.11.6)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500565755
 サイプラス・アマックス・ミネラルズ・カンパニー
 アメリカ合衆国アリゾナ州85004, フェニックス, ノース・セントラル・アベニュー 1
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モリブデン金属及びそれらの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モリブデン金属(12)を製造する方法であって：

酸化モリブデン(VI)(MoO_3)のナノ粒子である前駆物質(14)を第一の加熱ゾーン(20)に提供し、ここで該第一の加熱ゾーンは第一の温度であり；

該第一の加熱ゾーン(20)中の該前駆物質(14)を還元性ガス(64)の存在下において加熱し；

該前駆物質(14)を第二の加熱ゾーン(22)に移動させ、ここで該第二の加熱ゾーンは980～1050に維持された第二の温度であり、該第二の温度は該第一の温度よりも高く；

該第二の加熱ゾーン(22)中の該前駆物質(14)を還元性ガス(64)の存在下において更に加熱して、モリブデン金属(12)を形成し；

該モリブデン金属(12)を冷却ゾーン(23)に移動させ；そして

該冷却ゾーン(23)中の該モリブデン金属(12)を冷却し、ここで前記冷却は実質的に一定の圧力で行うことを含む、前記方法。

【請求項2】

前駆物質(14)を第二加熱ゾーン(22)に移動させる前に中間加熱ゾーン(21)に移動させ、ここで該中間加熱ゾーン(21)は中間温度であり、前記中間温度は第一温度と第二温度の間であり；そして

該中間加熱ゾーン(21)中の該前駆物質(14)を還元性ガス(64)の存在下において更に加熱すること

を更に含む、請求項1記載の方法。

【請求項3】

加熱を実質的に一定の圧力で行う、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前駆物質(14)を実質的に連続的に第一加熱ゾーン(20)に提供する、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

実質的に一定の圧力が8 . 9 ~ 14 cm水圧(ゲージ)である、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。 10

【請求項6】

冷却を還元性ガス(64)の存在下において行う、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

BET分析にしたがって表面積対質量の比が少なくとも2 . 5 m² / gである、請求項1記載の方法にしたがって製造されるモリブデン金属。

【請求項8】

酸化モリブデン(VI)(MoO₃)のナノ粒子からモリブデン金属(12)を製造するための装置であって： 20

第一の加熱ゾーン(20)及び第二の加熱ゾーン(22)を規定する炉(16)、ここで該第一加熱ゾーン及び第二加熱ゾーンは同じ長さである；

近端及び遠端を有するプロセス管(34)、ここで前記プロセス管(34)は、前記炉(16)によって規定された第一加熱ゾーン(20)及び第二加熱ゾーン(22)を貫通し、前記プロセス管(34)の遠端は該第二加熱ゾーン(22)を越えて伸び、そして冷却ゾーン(23)を貫通する；

前記プロセス管(34)の近端と操作可能な状態で連結している供給系(36)、ここで前記供給系(36)は前駆物質(14)を前記プロセス管(34)の近端に連続的に供給する；

前記プロセス管(34)の遠端と操作可能な状態で連結している排出ホッパー(38)、ここで前記放出ホッパー(38)は該モリブデン金属(12)を集める；

前記プロセス管(34)の遠端と操作可能な状態で連結している還元性ガス(64)の供給源； 30 及び

前記プロセス管(34)と操作可能な状態で連結している圧力調節器、ここで前記圧力調節器は前記プロセス管(34)の内部領域を実質的に一定の圧力に維持する、を含む前記装置。

【請求項9】

炉(16)が第一加熱ゾーン(20)及び第二加熱ゾーン(22)の間に中間温度ゾーン(21)を規定する、請求項8記載の装置。

【請求項10】

還元された形態の酸化モリブデン(VI)(MoO₃)のナノ粒子を含むモリブデン金属であって、走査型電子顕微鏡により検出して実質的に均一なサイズであり、BET分析により表面積対質量の比が実質的に2 . 5 m² / gであることを特徴とする、前記金属。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般にモリブデンに関するものであり、更に詳しくは、モリブデン金属及びその製造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

モリブデン(Mo)は、硬質で、展性、延性であって、且つ他の望ましい特性の中では、高い融点を有する銀色又は白金色の金属化学元素である。したがって、モリブデンは、金属合 50

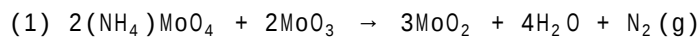
金のための添加剤として広く用いられ、金属合金に対して種々の特性を付与し、金属合金の特性を向上させる。例えば、モリブデンは、特に高温用途のための硬化剤として用いることができる。しかしながら、モリブデンは、純粋な形態では天然に産出しない。その代わりに、モリブデンは化合物の状態で産出する。例えば、モリブデンは、典型的には、輝水鉛鉱(二硫化モリブデン, MoS_2)として存在する。輝水鉛鉱をばい焼することにより加工して、酸化モリブデン(VI), MoO_3 を形成させることができる。

【0003】

酸化モリブデン(VI)は、他の金属、例えば鋼及び鉄と直接組み合わせさせて、それらの合金を形成することができる。又は更に、酸化モリブデン(VI)を加工して、純粋なモリブデンを形成させることができる。その純粋な状態では、モリブデン金属は、強靱であって且つ延性があり、また中程度の硬度、高い伝熱性、高度の耐腐蝕性、及び低い熱膨張率を特徴としている。したがって、モリブデン金属は、電氣的に加熱されたガラス炉における電極用に、核エネルギー用途のために、並びにミサイル、ロケット及び航空機で用いられる鑄造部材のために用いることができる。また、モリブデン金属は、X線管、電子管及び電気炉等の高温に暴露される種々の電氣的用途におけるフィラメント材料として用いることもできる。更に、他の使用又は用途としては、モリブデン金属は、しばしば、(例えば、石油精製において)触媒としても用いられる。

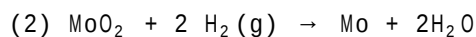
【0004】

その純粋な状態のモリブデン金属を製造する方法が開発されてきた。かかる方法は二段法を含む。第一の工程では、三酸化モリブデンと二モリブデン酸アンモニウムとの混合物を、第一炉(例えば、ロータリーキルン又は流動床式炉)に導入して、次式：



によって表されるように、二酸化モリブデンを生成させる。

第二の工程では、二酸化モリブデンを第二炉(例えば、ブッシャー式炉)へと移し、水素と反応させて、例えば次式：



によって表されるように、モリブデン粉末を形成させる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、モリブデン金属を製造するこの方法では複数のバッチ工程が必要となるので、労働集約的で、生産速度が遅く、製造コストが増加する。更に、この方法は、各々の工程で別々の加工装置(例えば、炉)が必要となるので、資本コスト及び維持費が増加する。そのうえこれらの方法によっては、1gあたり約0.8平方メートル(m^2/g)以下の表面積を有するモリブデン金属が製造されるだけであり、サイズが広く変化する可能性がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

モリブデン金属の新規な形態は、BET分析によると、実質的に $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積によって特徴付けられる。モリブデン金属の他の新規な形態は、走査電子顕微鏡によって認められるように、実質的に均一なサイズによって特徴付けられる。

【0007】

また、モリブデン金属を製造するための装置及び方法も開示する。前駆物質からモリブデン金属を製造する装置は、少なくとも2つの加熱ゾーンを有する炉と、その炉を貫通するプロセス管とを含むことができる。前駆物質を、プロセス管へと導入し、炉の少なくとも2つの加熱ゾーンの各々の中を移動させることができる。次に、プロセスガスをプロセス管へと導入し、前駆物質とプロセスガスとを反応させて、モリブデン金属を形成させることができる。

【0008】

前駆物質からモリブデン金属を製造する方法は：還元性ガスの存在下で、前駆物質を第一温度まで加熱する工程、及び第一温度を少なくとも一回上昇させて、前駆物質を還元し、モリブデン金属を形成させる工程を含むことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の例示的及び現時点での好ましい態様を添付の図面で説明する。

モリブデン金属12を製造するために用いることができる装置10(図1)を、図示し、説明する。簡単に言えば、モリブデン金属は、天然には産出しないが、例えば鉬石のような化合物の状態で産出する。モリブデン鉬を加工して、酸化モリブデン(VI)(MoO_3)を形成させることができ、更にそれを、二モリブデン酸アンモニウム及び水素の存在下で加工して、純粋なモリブデン金属を形成させることができる。モリブデン金属を製造するための慣用的なバッチ法は、時間がかかり比較的費用がかかる。その代わりに、特に工業用途又は商業用途については、連続プロセスでモリブデン金属を製造することが望ましいであろう。種々の用途については、慣用的な方法で製造されるモリブデン金属に比べて、比較的均一なサイズ及び/又はより大きな表面積対質量比を有するモリブデン金属を製造することも望ましいであろう。

10

【 0 0 1 0 】

本発明の教示にしたがえば、モリブデン金属12の新規な形態は、BET分析によると、実質的に $2.5\text{m}^2/\text{g}$ の表面積対質量比を有することを特徴としうる。また、本発明の教示にしたがえば、モリブデン金属12の新規な形態は、サイズが実質的に均一であることを特徴としうる(図4参照のこと)。

【 0 0 1 1 】

本発明の態様にしたがって特徴付けられるモリブデン金属の新規な形態は、種々の使用又は用途について本質的且つ自然に有利である。例えば、比較的高い表面積対質量比を特徴とするモリブデン金属は、触媒として用いる場合には特に有利である。すなわち、触媒として用いて同様な又ははるかに良い結果を達成する場合には、より小さい表面積対質量比を特徴とするモリブデン金属を同じ反応で触媒として用いる場合より、必要とするモリブデン金属は質量基準でより少なくすむ。また、例えば、比較的大きな表面積対質量比及び/又は比較的均一なサイズを特徴とするモリブデン金属は、焼結剤として用いるのに有利であろう。すなわち、かかるモリブデン焼結剤は、慣用的なモリブデン焼結剤に比べてより大きな結合面積を有しているので、得られる焼結が増強される。また、モリブデン金属のこれらの新規な形態は、本明細書では詳述しないが、他の使用又は用途にとっても特に有利であろう。

20

30

【 0 0 1 2 】

また、本発明の教示にしたがえば、モリブデン金属12を製造するための装置10の態様が開示される。装置10は、少なくとも2つの、好ましくは3つの加熱ゾーン20, 21及び22を有する炉16を含むことができる。好ましくは、図1に矢印26で図示するように、プロセス管34は、炉16を貫通しており、それにより、前駆物質14(例えば、 MoO_3)をプロセス管34へと導入して、炉16の加熱ゾーンへと移動させることができる。また、好ましくは、図1に矢印28で図示するように、プロセスガス62をプロセス管34へと導入することもできる。結果的に、前駆物質14を還元して、モリブデン金属12を形成又は製造する。

【 0 0 1 3 】

前駆物質14(例えば、酸化モリブデン(VI) MoO_3)からモリブデン金属12を製造するためには、装置10を次のようにして操作すればよい。方法の1工程として、前駆物質を(例えば、炉16の加熱ゾーン1において)還元性ガス62の存在下で第一温度まで加熱する。第一温度を(例えば、加熱ゾーン3において、また好ましくは加熱ゾーン2において)少なくとも一回上昇させて、前駆物質14を還元し、モリブデン金属12を形成させる。

40

【 0 0 1 4 】

したがって、モリブデン金属12を連続法で製造することができる。好ましくは、モリブデン金属生成物12の製造の間に中間体を扱わなくてすむ。すなわち、好ましくは、前駆物質14を炉16の生成物投入端15へと供給し、モリブデン金属生成物12を炉16の生成物排出端17から取り出す。したがって、例えば、中間生成物30(図2)を、一方の炉又はバッチプロセスから取り出して、別の炉又はバッチプロセスへと移す必要は無い。その結果、本発明の

50

態様にしたがったモリブデン金属12の製造は、労働集約性がより低いので、モリブデン金属を製造するための慣用的な方法に比べて、製造コストはより低くなりうる。また、より効率的に大規模製造プラントを設計することができる。例えば、慣用的なバッチプロセスについて必要とされうる装置に比べて、本発明の態様にしたがってモリブデン金属12を製造するために必要とされる装置はより少なくてもよい。また、例えば、中間体準備領域は、本発明の態様にしたがえば必要が無い。

【0015】

モリブデン金属の新規な形態と、それらを製造するための装置及び方法、ならびに本発明の重要な特徴及び利点のいくつかを概説してきたが、以下では、本発明の種々の態様を更に詳細に説明する。

10

【0016】

モリブデン金属を製造するための装置

本発明の態様にしたがうモリブデン金属12を製造するための装置10の態様を図1に示す。概要としては、装置10には、通常、炉16、移送系32及びプロセスガス62が含まれるが、その各々については以下で更に詳細に説明する。移送系32は、前駆物質14を炉16へと導入し、炉16内を例えば矢印26で示す方向に移動させるのに用いることができる。また、プロセスガス62は、例えば矢印28で示す方向に炉16へと導入すればよい。したがって、本発明方法の態様に関して以下で更に詳細に説明するように、プロセスガス62は炉16内で前駆物質14と反応してモリブデン金属生成物12を形成する。

【0017】

20

装置10の好ましい態様を図1に示し、これについて説明する。装置10には、好ましくは、回転式管状炉16が含まれる。従って、移送系32には、炉16の3つの加熱ゾーン20, 21及び22と冷却ゾーン23とを貫通する少なくとも1つのプロセス管34が含まれる。また、移送系32は、前駆物質14をプロセス管34へと供給するための供給系36と、プロセス管34で製造されるモリブデン金属生成物12を回収するための、プロセス管34の遠端に位置する排出ホッパー38を含んでいてもよい。

【0018】

しかしながら、装置10の好ましい態様を更に詳細に説明する前に、炉16及び移送系32の他の態様が本発明の範囲内に含まれるとする点を明らかにすべきである。炉は、任意の適切な炉又はその設計であればよく、図1に示した回転式管状炉16に限定されない。例えば、本発明の他の態様にしたがえば、炉16は、これに限定されないが、(例えば、耐火性障壁46及び47によって規定される別々の加熱ゾーン20, 21, 22を有する単一炉16の代わりに) 2つ以上の別個の炉からなることもできる。同様に、以下に詳述する図1の移送系32は、前駆物質14を炉16へと導入するための手段、前駆物質14を炉16内を移動させるための手段、及び/又はモリブデン金属生成物12を炉16から回収するための手段等種々の他の手段を含むことができる。例えば、他の態様においては、移送系32は、前駆物質14を手動で炉16へ導入するほか(図示せず)、前駆物質14を炉16内を移動させるためのコンベヤベルト(図示せず)、及び/又はモリブデン金属生成物12を炉16から移動させるための機械式回収アーム(図示せず)を含むことができる。現在公知の又は今後開発される炉16及び移送系32の他の態様も、装置10の好ましい態様に関する以下の詳細な説明から容易に理解されるように、本発明の範囲内に含まれるものとする。

30

40

【0019】

ここで装置10の好ましい態様の説明に戻るが、供給系36はプロセス管34と操作可能な状態で連結すればよい。供給系36は、前駆物質14を炉16へ連続して導入することができる。また、供給系36は、前駆物質14を炉16へ一定の速度で導入することもできる。例えば、供給系36は、前駆物質14をプロセス管34の一端へ一定の速度で連続して導入する減量式(ロス・イン・ウエイト)供給系を含むことができる。

【0020】

本発明の他の態様にしたがえば、前駆物質14を別の方法で炉16へ導入してもよいことを理解されたい。例えば、供給系36は、前駆物質14を炉16へ断続的に又はバッチで供給する

50

こともできる。供給系36についての他の設計も本発明の範囲内に含まれるものとして、これらの設計は、モリブデン金属生成物12の所望の製造速度等、設計上の考慮事項及びプロセスパラメーターに応じて異なってもよい。

【0021】

いずれにしても、好ましくは、前駆物質14は、プロセス管34へ供給することによって炉16へ導入する。プロセス管34は、好ましくは、炉16内に形成されたチャンバー44を貫通する。プロセス管34をチャンバー44内に配置して、炉16の加熱ゾーン20、21及び22の各々を実質的に貫通するようにしてもよい。好ましくは、プロセス管34は、ほぼ等分ずつ加熱ゾーン20、21及び22の各々を貫通するが、それは必須ではない。また、プロセス管34は更に炉16の加熱ゾーン20、21及び22と、冷却ゾーン23と貫通してもよい。

10

【0022】

本発明の好ましい態様にしたがえば、プロセス管34は、気密性高温(HT)合金プロセス管である。また、プロセス管34は、好ましくは、公称外径が約16.5センチメートル(cm)(約6.5インチ(in))、公称内径が約15.2cm(約6in)、及び長さが約305cm(約120in)の長さを有する。好ましくは、プロセス管34は、約50.8cm(約20in)ずつ炉16の3つの加熱ゾーン20、21及び22の各々を貫通し、残りの約152.4cm(60in)が冷却ゾーン23を貫通する。

【0023】

しかしながら、本発明の他の態様では、プロセス管34は、任意の適切な材料から製造することができる。また、プロセス管34は、加熱ゾーン20、21及び22の各々、及び/又は冷却ゾーン23を均等に貫通する必要もない。同様に、プロセス管34は、任意の適切な長さ及び直径であってよい。プロセス管34の厳密な設計はむしろ、本発明の教示に基づいて当業者に容易に明らかな他の設計上の考慮事項のうち、前駆物質14の供給速度、モリブデン金属生成物12の所望の製造速度、各加熱ゾーン20、21及び22の温度といった設計上の考慮事項に左右される。

20

【0024】

プロセス管34は、好ましくは、炉16のチャンバー44内で回転する。例えば、移送系32には、プロセス管34に操作可能な状態で連結した適切な駆動アセンブリーが含まれていてもよい。図1の矢印42で示すように、駆動アセンブリーを操作してプロセス管34を時計回り又は反時計回りのいずれかの方向に回転させることができる。好ましくは、プロセス管34を一定の速度で回転させる。速度は、好ましくは、一回転あたり約18秒から100秒の範囲で選択される。例えば、プロセス管34を一回転あたり18秒の一定速度で回転させればよい。しかしながら、本発明の教示を理解した後では当業者にとって明らかなように、設計上の考慮事項、所望の生成物サイズ、及び他のプロセス変数の設定値に応じて必要であれば、プロセス管34をより高速、より低速、及び/又は回転速度を変えながら回転させてもよい。

30

【0025】

プロセス管34の回転42によって、前駆物質14及び中間物質30(図2)は炉16の加熱ゾーン20、21及び22並びに冷却ゾーン23を容易に通過することができる。また、プロセス管34の回転42によって、前駆物質14と中間物質30との混合を促進することができる。このように、前駆物質14及び中間物質30の未反応部分を連続的に露出させ、プロセスガス62と接触させる。従って、混合によって、前駆物質14と中間物質30とプロセスガス62との間の反応をより一層促進することが可能である。

40

【0026】

また、プロセス管34は好ましくは、炉16のチャンバー44内に傾斜40させて配置する。プロセス管34を傾斜させた一つの態様を図1に示す。本発明のこの態様にしたがえば、プロセス管34をプラットフォーム55上に組み立て、プラットフォーム55を基礎56へ蝶番式に取り付けてプラットフォーム55が軸54を中心にピボット回転するようにしてもよい。また、リフトアセンブリー58をプラットフォーム55に連動させてもよい。リフトアセンブリー58を操作して、基礎56に対してプラットフォーム55の一端を上げたり下げたりすることができる。プラットフォーム55の上下に伴い、プラットフォーム55は軸54を中心に回転又はピボット回転する。

50

これに応じて、プラットホーム55、従ってプロセス管34をグレード60に対して所望の傾斜40となるよう調節することができる。

【0027】

本明細書中では、プロセス管34の傾斜40を調節する好ましい態様を図1の装置10について説明しているが、任意の適切な方法にしたがってプロセス管34を所望の傾斜40に調節することを理解されたい。例えば、プロセス管34を所望の傾斜40に固定してもよく、こうすることで、傾斜を調節する必要がなくなる。別の例としては、プロセス管34を炉16及び/又は装置10の他の構成要素(例えば、供給系36)とは独立して傾斜させてもよい。プロセス管34を傾斜させる他の態様も本発明の範囲内に含まれるものとし、当業者にとっては本発明の解釈に基づけば容易に明らかになるであろう。

10

【0028】

いずれにしても、プロセス管34の傾斜40によっても、前駆物質14及び中間物質30は炉16の加熱ゾーン20、21及び22並びに冷却ゾーン23を容易に通過することができる。また、プロセス管34の傾斜40によって、前駆物質14及び中間物質30のプロセス管34内での混合を促進することもでき、これらを露出させてプロセスガス62と接触させ、前駆物質14及び/又は中間物質30とプロセスガス62との間の反応を促進することも可能である。事実、プロセス管34の回転42と傾斜40を組合せることで、モリブデン金属生成物12を形成する反応をより一層促進することができる。

【0029】

既に述べたように、炉16は、好ましくはチャンバー44がその内部に形成されている。チャンバー44は、炉16内でプロセス管34を包囲する複数の制御温度ゾーンを規定する。一の態様では、3つの温度ゾーン20、21及び22が耐火性障壁46及び47によって規定される。耐火性障壁46及び47は、好ましくはプロセス管34の近くまで配置して、温度ゾーン間の対流の形成を防ぐ。一の態様では、例えば、耐火性障壁46及び47をプロセス管34との間隔が約1.3cmから1.9cm(0.5inから0.75in)以内になるようにして、炉16内の3つの加熱ゾーン20、21及び22を規定する。いずれにしても、3つの加熱ゾーンの各々を、好ましくは、炉16のチャンバー44内で所望の温度にそれぞれ維持する。従って、後述の図2により詳細に示すように、プロセス管34の各部分が所望の温度に維持される。

20

【0030】

好ましくは、炉16のチャンバー44は、本明細書中では図1に関して説明した3つの加熱ゾーン20、21及び22を規定する。従って、プロセス管34内の加熱ゾーン20、21及び22の各々を通過するのに伴って、前駆物質14に異なる反応温度を加えることができる。すなわち、前駆物質14がプロセス管34内を移動して第一加熱ゾーン20へ到達すると、前駆物質14には第一加熱ゾーン内で維持されている温度が加わる。同様に、前駆物質14がプロセス管34内を第一加熱ゾーン20から第二加熱ゾーン21へ移動すると、第二加熱ゾーン内で維持されている温度が加わる。

30

【0031】

加熱ゾーン20、21及び22を任意の適切な方法で規定できることを理解されたい。例えば、加熱ゾーン20、21及び22をバッフル(図示せず)、複数の独立チャンバー(図示せず)等によって規定してもよい。事実、加熱ゾーン20、21及び22は、耐火性障壁46、47等によって必ずしも規定される必要はない。一例として、プロセス管34は独立した一連の炉(図示せず)を貫通するものであってもよい。別の例としては、炉16のチャンバー44を打ち抜き、チャンバーの長手方向に沿って配置された別々の加熱素子を用いてチャンバー44内の一端からその反対側の端へ向かって温度勾配を発生させてもよい。

40

【0032】

また、4つ以上の加熱ゾーン(図示せず)を炉16内に規定することも理解されたい。本発明のさらに他の態様にしたがえば、2つ以下の加熱ゾーン(図示せず)を炉16に規定してもよい。更に他の態様は、当業者にとっては本発明の教示に基づけば明らかであり、また本発明の範囲に含まれるものとする。

【0033】

50

炉16は、適切な温度制御手段を用いて所望の温度に維持することができる。好ましい態様では、炉16の加熱ゾーン20, 21及び22の各々を、適切な熱源、温度制御及び過熱防止を用いて所望の温度にそれぞれ維持する。例えば、熱源は独立制御式の加熱素子50, 51及び52から構成されていてもよく、これらは炉16の加熱ゾーン20, 21及び22の各々の内部に配置され、適切な制御回路に接続している。

【0034】

一の好ましい態様では、炉16の3つの加熱ゾーン20, 21及び22内で、28個の炭化ケイ素製抵抗加熱素子によって温度を調節する。加熱素子は、温度を設定し制御するための3つのHoneywell UDC3000マイクロプロセッサ温度制御装置(すなわち、3つの加熱ゾーン20, 21及び22の各々につき1つの制御装置)に接続している。また、3つのHoneywell UDC2000マ
10
マイクロプロセッサ温度リミッタ(すなわち、3つの加熱ゾーン20, 21及び22の各々につき1つの制御装置)が過熱防止のために備えられている。しかしながら、任意の適切な温度調節手段を用いて炉16の所望の温度を設定し維持してもよいことを理解されたい。例えば、加熱素子は必ずしも電子的に制御する必要はなく、代わりに手動で制御してもよい。

【0035】

加熱ゾーンの各々は、好ましくは比較的均一な温度にそれぞれ維持されるが、熱の伝導及び対流によって加熱ゾーン20, 21及び22の1つ以上に温度勾配を発生させてしまう可能性があることも明らかである。例えば、耐火性障壁46, 47をプロセス管34との間隔がおおよそ1.3から1.9cm(0.5から0.75in)となるように設置して加熱ゾーン20, 21及び22間の熱の伝
20
達又は交換を軽減又は最少限に抑えているものの、いくらかの熱交換は依然として発生する可能性がある。また、例えば、プロセス管34及び/又は前駆物質及び/又は中間物質も、加熱ゾーン20, 21及び22の間で熱を伝導する可能性がある。したがって、加熱ゾーン20, 21及び22の各々の内部の各ポイントで測定した温度は、加熱ゾーン20, 21及び22の中央よりも数度低いか又は数度高いことがある(例えば、約50 から100 の差)。例えばプロセス管34の周囲で耐火性障壁46, 47を封止するなどの他の設計も、これらの温度勾配の発生を更に軽減しようとするものである。いずれにしても、加熱ゾーン20, 21及び22の各々の温度設定値を、好ましくは、加熱ゾーン20, 21及び22の各々の中央で測定し、所望の温度をより正確に維持する。

【0036】

好ましくは、冷却ゾーン(図1の略図23で表示)は、大気中に開放されたプロセス管34の一
30
部分を構成する。従って、モリブデン金属生成物12は回収ホッパー38で回収される前に冷却される。しかしながら、本発明の他の態様によれば、冷却ゾーン23は装置10の1つ以上の密閉部分であってもよい。同様に、適切な温度調節手段を用いて、密閉冷却ゾーン23内で所望の温度を設定し維持してもよい。例えば、放熱器によって、冷却ゾーン23内でプロセス管34の周囲に流体を循環させてもよい。あるいは、例えば、ファン又は送風機によって、冷却ゾーン23内でプロセス管34の周囲に冷却ガスを循環させてもよい。

【0037】

プロセスガス62は、好ましくは、前駆物質14及び中間物質30と反応させるため炉16へ導入する。本発明の好ましい態様したがえば、プロセスガス62には、還元性ガス64及び不活性キャリアガス65が含まれる。還元性ガス64及び不活性キャリアガス65は、図1に示すよう
40
に、プロセス管34の遠端付近で別々のガスボンベに貯蔵しうることを理解されたい。図1に示す個々のガスラインは、個別のガスボンベからプロセス管34の遠端に位置するガス入口25まで誘導することができる。適切なガス調節装置(図示せず)を備えて、それぞれのガスボンベからプロセス管34へ所望の比率、所望の速度で還元性ガス64及び不活性キャリアガス65を導入することができる。

【0038】

本発明の態様したがえば、還元性ガス64は水素ガスであり、不活性キャリアガス65は窒素ガスであってよい。しかしながら、任意の適切な還元性ガス64、又はそれらの混合物を本発明の教示にしたがって用いてもよいことを理解されたい。同様に、不活性キャリアガス65は任意の適切な不活性ガス又はガスの混合物であってもよい。プロセスガス62の組成は
50

、設計上の考慮事項、例えばガスの価格や入手可能性、安全上の問題、及び所望の製造速度などに左右される。

【 0 0 3 9 】

好ましくは、プロセスガス62をプロセス管34へ導入し、前駆物質14が炉16の加熱ゾーン20、21及び22の各々並びに冷却ゾーン23を通過する方向とは逆方向(すなわち、矢印28で示すような向流方向)に冷却ゾーン23並びに加熱ゾーン20、21及び22の各々を通過させる。前駆物質14が炉16内を移動する方向26とは逆方向又は向流方向28にプロセスガス62が炉16内を通過することにより、前駆物質14及び中間物質30(図2)と還元性ガス64との反応速度が上昇する。すなわち、プロセスガス62は、プロセス管34へ最初に導入する際にはより高濃度の還元性ガス64を含むことで、プロセス管34の遠端において、前駆物質14及び/又は中間物質30の残存又は未反応部分とより容易に反応するようになる。

10

【 0 0 4 0 】

プロセス管34の入口へ向かって上流方向へ流れる未反応のプロセスガス62では、したがって、還元性ガス64の濃度が低下している。しかしながら、プロセス管34の入口又は入口付近では、おそらく広い表面積の未反応前駆物質14が有効である。このように、プロセス管34の入口又は入口付近で前駆物質14と反応するには、より低い濃度の還元性ガス64で十分である。また、このような方法でプロセスガス62を導入することにより、まさに説明したような理由と同様の理由で、還元性ガス64の反応による消費効率を上げることができる。

【 0 0 4 1 】

本発明の他の態様では、プロセスガス62を任意の他の適切な方法で導入しうることを理解されたい。例えば、プロセスガス62を、プロセス管34の長手方向に沿って複数の注入部位(図示せず)を介して導入してもよい。あるいは、例えば、プロセスガス62を予め混合して混合状態で1つ以上のガスボンベに貯蔵し、炉16へ導入してもよい。これらは例示的な態様にすぎず、さらに他の態様も本発明の範囲内に含まれるものとする。

20

【 0 0 4 2 】

プロセスガス62は、本発明の好ましい態様にしたがって望まれるのであれば、プロセス管34の内部又は反応部を実質的に一定の陽圧に維持するのに使用してもよい。事実、本発明の一の好ましい態様にしたがえば、プロセス管34を約8.9cmから14cm(約3.5inから5.5in)の水圧(ゲージ)に維持する。プロセス管34は、本発明の一の態様にしたがえば、プロセスガス62を所定の速度又は圧力でプロセス管34へ導入し、未反応プロセスガス62を所定の速度又は圧力で排出することにより、プロセス管34内に所望の平衡圧力を確立することで一定の圧力に維持することができる。

30

【 0 0 4 3 】

好ましくは、プロセスガス62(すなわち、不活性キャリアガス65及び未反応の還元性ガス64)をプロセス管34から、プロセス管34の入口又は入口付近に位置するスクラバー66を経由して排出して、プロセス管34を実質的に一定の圧力に維持する。スクラバー66には乾式ポット67、湿式ポット68、及び発火装置69が含まれる。乾式ポット67は、好ましくは、プロセス管34から排出される可能性のある乾燥物質を全て回収するため湿式ポット68の上流に取り付け、湿式ポット68の汚染を最少限に抑える。プロセスガス62は乾式ポット67を経由し、湿式ポット68に含まれる水の中へ排出される。プロセスガス62が排出される湿式ポット68内の水の深さによって、プロセス管34の圧力を制御する。過剰なガスは全て発火装置69で燃焼させればよい。

40

【 0 0 4 4 】

プロセス管34を実質的に一定の圧力に維持する他の態様も、本発明の範囲内に含まれるものとする。例えば、排出口(図示せず)を、プロセス管34の壁74(図2)内に形成し、未反応プロセスガス62をプロセス管34から排出して所望の圧力を維持することもできる。あるいは、例えば、1つ以上のバルブ(図示せず)をプロセス管34の壁74(図2)へ装着し、未反応のプロセスガス62を管から調節しながら放出又は排出してもよい。プロセス管34内で圧力を維持する更に他の態様も、本発明の範囲内に含まれるものとする。

【 0 0 4 5 】

50

これまで説明したような図1に示す装置10の種々の構成要素は市販されている。例えば、Harper回転式管状炉(モデルNo. HOU-6D60-RTA-28-F)は、Harper International Corporation(Lancaster, New York)から市販されており、本発明の教示にしたがって使用することで少なくともモリブデン金属生成物12を製造することができる。

【0046】

Harper回転式管状炉は、最大温度定格1450 を有する高熱チャンバーを特徴としている。複数の耐火性障壁により高熱チャンバーは3つの独立した温度制御ゾーンに分割されている。3つの温度制御ゾーンは、28個の炭化ケイ素性抵抗加熱素子を用いた不連続な温度制御を特徴としている。熱電対が各々の制御ゾーンの中心に炉の屋根の中心線に沿って配置されている。温度制御ゾーンは、3つのHoneywell UDC3000マイクロプロセッサ温度制御装置及び3つのHoneywell UDC2000マイクロプロセッサ温度リミッタによって調節される(いずれもHoneywell International Inc.(Morristown, New Jersey)から市販されている)。

10

【0047】

Harper回転式管状炉はまた、最大定格1100 を有する気密性高温合金プロセス管34も特徴としている。プロセス管は、公称内径が15.2cm(6.0in)、公称外端径が16.5cm(6.5in)であり、全長が305cm(120in)である。プロセス管は、50.8cm(20in)ずつ均等に温度制御ゾーンの各々を貫通し、残りの152cm(60in)が冷却ゾーンを貫通する。

【0048】

Harper回転式管状炉に備えられたプロセス管は、0°から5°の範囲で傾斜させることができる。また、デジタル速度制御を有する可変式直流(DC)駆動装置をHarper回転式管状炉に装備し、毎分1から5回転(rpm)の回転速度でプロセス管を回転させることもできる。

20

【0049】

Harper回転式管状炉はまた、不活性ガスパージや放出ホッパーを備えた316リットルのステンレス鋼製機密設備を特徴とする。また、Harper回転式管状炉は、一定圧力をプロセス管内に維持するための炉内プロセスガス制御系を特徴とする。また、炉の加熱と、プロセス管の駆動用に45キロワット(kW)の電源を備えることもできる。また、Harper回転式管状炉は、C.W. Brabender Instruments, Inc.(South Hackensack, New Jersey)から市販されているBrabender減量式供給系(モデルNo. H31-FW33/50)を装備してもよい。

【0050】

30

装置10の好ましい態様を図1に示し、且つ上述してきたが、装置10の他の態様も本発明の範囲内に含まれることを理解されたい。また、装置10には、種々の製造業者から販売されている任意の適切な構成要素が含まれていてもよく、本明細書に示したものに限定されないことも理解されたい。事実、大規模又は工業規模の製造のために装置10を設計する場合、種々の構成要素を特注することが考えられ、仕様は種々の設計上の考察、例えば、これに限定するものではないがそれらの規模に左右される。

モリブデン金属を製造する方法

本発明にしたがってモリブデン金属生成物12を製造するために用いることができる装置10及びその好ましい態様を説明してきたが、次に、モリブデン金属生成物12を製造するための方法に関する態様を説明する。概要としては、図1を参照されたい。好ましくは、前駆物質14を炉16へ導入し、加熱ゾーン20、21及び22並びに冷却ゾーン23を通過させる。好ましくは、プロセスガス62を炉16へ導入し、前駆物質14及び中間物質30と反応させる。本方法の好ましい態様に関して以下に詳述するように、前駆物質14及び中間物質30はプロセスガス62と反応してモリブデン金属生成物12を生成する。

40

【0051】

好ましい態様にしたがえば、前駆物質14には酸化モリブデン(VI)(MoO_3)のナノ粒子が含まれる。酸化モリブデン(VI)のナノ粒子の典型的な表面積対質量比は、好ましくは、約25~35 m^2/g である。これらの酸化モリブデン(VI)のナノ粒子を前駆物質14として用いると、本発明方法の好ましい態様にしたがって製造されるモリブデン金属生成物12は、約2.5 m^2/g の表面積対質量比を有することを特徴としうる。また、モリブデン金属生成物12はサイズ

50

が均一であることを特徴としうる。

【 0 0 5 2 】

上述した酸化モリブデン(VI)ナノ粒子は、本発明者らの同時係属米国特許出願第09/709,838号(2000年11月9日出願、Khanらの「酸化モリブデンナノ粒子を製造するための方法及び装置」、その開示内容は全て本明細書に援用される)に開示された発明の態様にしたがって製造することができる。酸化モリブデン(VI)ナノ粒子は、Climax Molybdenum Company(Fort Madison, Iowa)によって製造・販売されている。

【 0 0 5 3 】

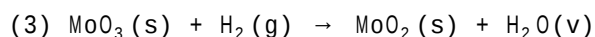
しかしながら、本発明の他の態様にしたがえば、前駆物質14には任意の適切な等級又は形態の酸化モリブデン(VI)(MoO_3)が含まれていてもよいことを理解されたい。例えば、前駆物質14のサイズは、 0.5 から $80\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であればよい。前駆物質14の選択は、これに限定されないが、モリブデン金属生成物12の所望の特性(例えば、表面積対質量比、サイズ、純度など)を含む種々の設計上の考慮事項に依存する。一般的に、モリブデン金属生成物12の表面積対質量比は、前駆物質14の表面積対質量比に比例し、典型的には 1.5 から $4.5\text{m}^2/\text{g}$ である。

【 0 0 5 4 】

ここで図2を参照されたい。プロセス管34(その壁74を図示)に関してその3つの横断面を示している。図2の各横断面はそれぞれ、炉16の3つの加熱ゾーン20, 21及び22の各々に由来する。本方法の好ましい態様にしたがえば、前駆物質14をプロセス管34へ導入し、炉16の3つの加熱ゾーン20, 21及び22(すなわち、図2の加熱ゾーン1, 加熱ゾーン2及び加熱ゾーン3)の各々を通過させる。装置10の態様に関して先に詳細に説明したように、プロセス管34を回転及び/又は傾斜させて、前駆物質14移動と混合を促進することもできる。また、プロセスガス62も同様にプロセス管34へ導入する。好ましくは、プロセスガス62は、前駆物質14がプロセス管34を移動する方向26とは逆又は向流の方向28にプロセス管34内を流過するが、これは、例えば、先に詳細に説明した装置10の態様にしたがって達成しうる。

【 0 0 5 5 】

前駆物質14は、第一加熱ゾーン20を通過するのに伴って、プロセスガス62と混合され、それらの間で反応して中間生成物30を形成する。この反応を、図2の加熱ゾーン20(加熱ゾーン1)において矢印70で示す。より特定のには、第一加熱ゾーン20(加熱ゾーン1)における反応は、固体酸化モリブデン(VI)(MoO_3)がプロセスガス62中の還元性ガス64(例えば、水素ガス)によって還元されて、固体二酸化モリブデン(MoO_2)(すなわち、図2における中間生成物30)と、例えば還元性ガス64が水素ガスの場合には水蒸気とを形成すると説明することができる。前駆物質14と還元性ガス64との反応は、以下の化学式：



によって表すことができる。

【 0 0 5 6 】

第一加熱ゾーン20の温度は、好ましくは、プロセス管34内の圧力に対して、前駆物質14の気化温度未満かつ第一加熱ゾーン20(加熱ゾーン1)で形成される全ての中間物質30の気化温度未満に維持する。前駆物質14及び/又は中間物質30の過熱は、それらの表面にしか反応を起こさない場合がある。その表面反応によってモリブデン金属のピーズが形成され、その中に未反応前駆物質14及び/又は中間物質30を封止してしまう可能性がある。これらのピーズを純粋なモリブデン金属生成物12へと転化させるためには、より長期の処理時間及び/又はより高温の処理温度が必要となり、その結果、製造効率が低下し、製造コストが上昇する可能性がある。

【 0 0 5 7 】

第一加熱ゾーン20(加熱ゾーン1)における前駆物質14と還元性ガス64との間の反応は発熱反応であるので、第一加熱ゾーン20の温度は、好ましくは、他の2つの加熱ゾーン21及び22に比べて低い温度に維持する。すなわち、第一加熱ゾーン20では反応時に熱が放出される。

10

20

30

40

50

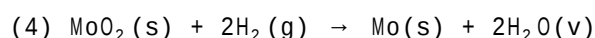
【 0 0 5 8 】

第二加熱ゾーン21(加熱ゾーン2)は、好ましくは、第一加熱ゾーン20(加熱ゾーン1)と第三加熱ゾーン22(加熱ゾーン3)との間の移行ゾーンとして提供する。すなわち、第二加熱ゾーン21における温度は、第一加熱ゾーン20に比べて高い温度に維持するが、好ましくは、第三加熱ゾーン22に比べて低い温度に維持する。その結果、中間物質30及び未反応の前駆物質14の温度は、第三加熱ゾーン22へ導入されるため次第に上昇する。第二加熱ゾーン22が存在しない場合、中間物質30及び未反応の前駆物質14が、第一加熱ゾーン20(加熱ゾーン1)の低い温度から第三加熱ゾーン22(加熱ゾーン3)の高い温度へ直接移動することにより、未反応物質のピーズが形成される可能性がある。これらのピーズの短所は既に説明してある。また、モリブデン金属生成物12が凝集して、望ましくない生成物「チャंक」を生成する可能性がある。

10

【 0 0 5 9 】

中間物質30が第三加熱ゾーン22(加熱ゾーン3)へと移動すると、図2において矢印72で示すように、中間物質30はプロセスガス62と混合・反応し続けて、モリブデン金属生成物12を形成する。より特定のには、第三加熱ゾーン22(加熱ゾーン3)での反応は、固体二酸化モリブデン(MoO_2)が、プロセスガス62中の還元性ガス64(例えば、水素ガス)によって還元されて、固体モリブデン金属生成物12(Mo)と、例えば、還元性ガス64が水素ガスである場合には水蒸気とを形成するものと説明できる。中間物質30とプロセスガス62の反応は、以下の化学式：



20

によって表すことができる。

【 0 0 6 0 】

第三加熱ゾーン22(加熱ゾーン3)における中間物質30と還元性ガス64との間の反応は吸熱反応である。すなわち、この反応時には熱が消費される。したがって、好ましくは、第三加熱ゾーン22のエネルギー投入を相応に調節して、第三加熱ゾーン22における吸熱反応に必要な熱を補充する。

【 0 0 6 1 】

上述の反応によって生成したモリブデン金属生成物12をまだ熱いうちに直接大気環境に送り出す場合には(例えば、第三加熱ゾーン22を出るとき)、大気を構成する1種以上の成分と反応してしまう可能性がある。例えば、熱いモリブデン金属12は、酸素環境に暴露されると再酸化される。従って、モリブデン金属生成物12は、好ましくは、冷却ゾーン23へ移動させる。また、好ましくは、プロセスガス62を冷却ゾーンへと流して、熱モリブデン金属生成物12を還元性環境下で冷却するようにし、モリブデン金属生成物12の再酸化(例えば、 MoO_2 及び/又は MoO_3 の形成)の発生を少なくするか又は排除する。また、冷却ゾーン23を提供して、扱いやすくする目的でモリブデン金属生成物12を冷却してもよい。

30

【 0 0 6 2 】

これまで説明したように、第一加熱ゾーン20(加熱ゾーン1)における反応は、主として、前駆物質14が還元されて中間物質30が形成される反応である。またこれまで説明したように、第二加熱ゾーン21(加熱ゾーン2)は、主として、第三加熱ゾーン22(加熱ゾーン3)へ導入する前の、第一加熱ゾーン20で製造された中間物質30のための移行ゾーンとして提供される。同じくこれまで説明したように、第三加熱ゾーン22における反応は、主として、中間物質30が更に還元されてモリブデン金属生成物12を形成する反応である。しかしながら、図2に示す加熱ゾーン20、21及び22の各々での反応に関するこれまでの説明は、本発明の方法に関する例示にすぎない。

40

【 0 0 6 3 】

当業者には容易に明らかなように、これらの反応は、矢印70、71及び72で表されるように、3つの加熱ゾーン20、21及び22の各々において起こってもよいことを理解されたい。すなわち、モリブデン金属生成物12の一部は、第一加熱ゾーン20及び/又は第二加熱ゾーン21で形成されてもよい。同様に、未反応の前駆物質14の一部を、第二加熱ゾーン21及び/又は第三加熱ゾーン22へと導入してもよい。また、一部の反応は冷却ゾーン23でも依然と

50

して生じる可能性がある。

【0064】

同じく当業者には容易に明らかなように、未反応の還元性ガス64及び不活性ガス65は全て廃水中へ排出される。同様に、水素以外の還元性ガス64を用いる場合、酸化モリブデン(VI)から遊離した酸素と結合した還元剤も廃水中に放出することもできる。

【0065】

図2に示す炉16の種々の部分における反応を説明してきたが、プロセスパラメーターを表1に示す範囲の値に設定したときに、前駆物質14のモリブデン金属生成物12への最適な転化が観察されたことに注目すべきである。

【0066】

【表1】

表1

パラメータ	設定値
プロセス管の傾斜	0.5° ~1.2°
プロセス管の回転速度	18~100秒/回転
温度	
-ゾーン1	540°C~600°C
-ゾーン2	760°C~820°C
-ゾーン3	980°C~1050°C
プロセスガス流量	1.7~3.4m ³ /時間 (60~120立方フィート/時間)

当業者であれば本発明の教示に基づいて容易に判断できると思うが、プロセスパラメーターを表1に掲げた範囲外に調節した場合でも、モリブデン金属生成物12を生成しうることを理解されたい。

【0067】

本発明の好ましい態様にしたがえば、モリブデン金属生成物12を選別して前駆物質14、中間物質30及び/又は他の夾雑物質(図示せず)を生成物から除去する必要はない。すなわち、好ましくは、前駆物質14の100%が純粋なモリブデン金属生成物12へと完全に転化される。しかしながら、本発明の態様にしたがえば、モリブデン金属生成物12を選別し、プロセス中に凝集した可能性のある過粗粒子を生成物から除去してもよい。モリブデン金属生成物12を選別するか否かは、設計上の考慮事項、例えば、これらに限定するものではないが、モリブデン金属生成物12の最終的な用途、前駆物質14の純度及び/又は粒径などによって決定される。

【0068】

本発明の教示にしたがってモリブデン金属12を製造するための方法に関する態様を、図3に示すフローチャートにおいて工程として説明する。工程80では、前駆物質14を炉16へ導入することができる。上述したように、前駆物質14は、好ましくは、炉16を貫通するプロセス管34へ供給することによって、炉16へ導入する。工程82では、前駆物質14を炉16へ移動させる。上述したように、前駆物質14は、好ましくは、(例えば、プロセス管34内において)炉16の3つの加熱ゾーン20、21及び22並びに冷却ゾーン23の中を移動させる。工程84では、還元性ガス64を炉16へ導入することができる。また、上述したように、還元性ガス64は、好ましくはプロセス管34へ導入し、さらに好ましくは、前駆物質14が炉16内を移動する方向26とは逆又は向流の方向28にプロセス管34を通して流す。従って、工程86に示すように、また図2に関してこれまで詳述するように、前駆物質14が還元されてモリブデン金属12が製造される。

【0069】

図3に図示し説明する工程は、モリブデン金属12を製造する方法に関する態様の単なる例示にすぎないことを理解されたい。また、本方法の別の態様も本発明の範囲内に含まれる

10

20

30

40

50

ものとする。また本方法の別の態様は、炉16へ前駆物質14を供給するためにプロセス管34を傾斜させる工程を含むこともできる。同様に、本方法の別の態様は、装置10に関してより詳細に上述するように、前駆物質14のプロセス管34への移動を容易にしそれらの反応を増強させるために、前駆物質14を回転させる工程42を含むこともできる。本方法の更に別の態様は、炉16を一定の圧力に維持する工程を含むことができる。例えば、そのような本方法の態様は、プロセスガス62を炉16からスクラパー29を通して排出して炉16を一定の圧力に維持する工程を含むことができる。

【0070】

更に他の態様も、本発明の範囲内に含まれるものとする。モリブデン金属生成物を製造する方法に関する更に他の態様は、本発明の教示に基づけば当業者には容易に明らかになるものと期待する。

10

モリブデン金属の特徴

本発明にしたがってモリブデン金属を製造するための方法及び装置10を説明してきたが、以下ではモリブデン金属の特徴を更に詳細に示し説明する。

従来技術

図4に、従来技術の方法にしたがって製造することができるモリブデン金属を示す。図4は、広く走査型電子顕微鏡検査法と呼ばれる方法において走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて得られた顕微鏡像である。図4で容易に認められるように、モリブデン金属の個々の粒子はサイズと形状が互いに大きく異なっている。モリブデン金属のサイズは、粒子の平均長さ又は平均直径(例えば、電子顕微鏡で検出する)で表すことができるが、サイズと表面積との間には相関関係があるので、モリブデン金属のサイズを単位質量あたりの表面積で表すのが一般的により有用である。

20

【0071】

単位重量あたりの粒子表面積はBET分析によって測定できる。公知のように、BET分析は、Brunauer, Emmett及びTeller(すなわちBET)によって開発された多分子層吸収を用いるラングミュア等温式の拡張を伴うものである。BET分析は、高度に正確で確定的な結果を提供する確立された分析法である。

【0072】

図4に示す、従来技術の方法にしたがって製造されたモリブデン金属は、BET分析法にしたがって測定した場合に、約0.8平方メートル/グラム(m^2/g)の表面積によって特徴付けられる。別法として、他のタイプの測定法を用いて粒子の特徴を測定することができる。

30

モリブデン金属生成物の新規な形態

図5は、本発明の態様にしたがって製造されたモリブデン金属生成物12の走査型電子顕微鏡像である。図5において容易に認めることができるように、モリブデン金属12の個々の粒子は、一般的には、細長い円柱状の構造からなり、その平均直径に比べて大きい平均長さを有する。また、モリブデン金属12はサイズと形状が実質的に均一である。例えば、図5に示す選別されていないモリブデン金属生成物12のうち50%は、平均サイズが24.8マイクロメートル(μm)未満であり、図5に示す選別されていないモリブデン金属生成物12のうち99%は、平均サイズが194 μm 未満である。粉碎して生成物の凝集をばらばらにした後では、選別されていないモリブデン金属生成物12の全体の平均サイズは1.302 μm であり、未選別のモリブデン金属生成物12のうち50%は平均サイズが1.214 μm 未満であり、未選別のモリブデン金属生成物12のうち99%は平均サイズが4.656 μm 未満である。

40

【0073】

また、モリブデン金属生成物12のサイズは(例えば、走査型電子顕微鏡によって検出される)粒子の平均長さ又は平均直径で表すことができるが、サイズと表面積との間には相関関係があるので、モリブデン金属のサイズは、一般的には単位質量あたりの表面積で表すのがより有用である。

【0074】

図5に示し説明したモリブデン金属生成物12は、本発明の方法及び装置の態様にしたがって製造された。モリブデン金属生成物12は、BET分析法にしたがって測定した場合に約2.5

50

m^2/g の表面積によって特徴付けられる。また、他のタイプの測定法を用いて粒子の特徴を測定することもできる。

【0075】

【実施例】

この実施例では、前駆物質は、約25から $35\text{m}^2/\text{g}$ の典型的なサイズを有する酸化モリブデン(VI)(MoO_3)のナノ粒子を含むものとした。このような酸化モリブデン(VI)ナノ粒子は、本発明者らの同時係属米国特許出願「酸化モリブデンナノ粒子を製造するための方法及び装置」に開示された発明の態様にしたがって製造することができる。この実施例で前駆物質として用いる酸化モリブデン(VI)ナノ粒子は、Climax Molybdenum Company(Fort Madison, Iowa)によって製造・販売されている。

10

【0076】

以下の設備を本実施例に使用した：C.W. Brabender Instruments, Inc.(South Hackensack, New Jersey)から市販されているBrabender減量式供給系(モデルNo. H31-FW33/50)及びHarper International Corporation(Lancaster, New York)から市販されているHarper回転式管状炉(モデルNo. HOU-6D60-RTA-28-F)。Harper回転式管状炉は、長さ50.8cm(20in)の独立制御式加熱ゾーン3つに、その加熱ゾーンの各々を貫通する305cm(120in)のHT合金チューブを装備したものである。従ってこの実施例では、合計152cm(60in)にわたって加熱を行い、152cm(60in)にわたって冷却を行った。

【0077】

この実施例では、Brabender減量式供給系を用いて、前駆物質をHarper回転式管状炉のHT合金チューブへ供給した。HT合金チューブを回転させ、さらに傾斜させて(以下の表2を参照のこと)前駆物質のHarper回転式管状炉内の移動を促進し、前駆物質とプロセスガスとの混合を促進した。プロセスガスは、前駆物質がHT合金チューブ内を移動する方向とは逆方向又は向流方向にHT合金チューブ内へ導入した。この実施例では、プロセスガスは、還元性ガスとして水素ガスを、不活性キャリアガスとして窒素ガスを含むものとした。排出ガスを水洗式スクラバーへバブリングし、炉の内部をほぼ11.4cm(4.5in)の水圧(ゲージ)に維持した。

20

【0078】

パラメーターを表2に示す値に設定したときに、前駆物質のモリブデン金属生成物への最適な転化が観察された。

30

【0079】

【表2】

表2

パラメータ	設定値
前駆物質の供給量	5~7g/分
プロセス管の傾斜	1°
プロセス管の回転速度	20秒/回転
温度	
ーゾーン1	555°C
ーゾーン2	800°C
ーゾーン3	1000°C
プロセスガス流量	2.3 m^3 /時間 (80平方フィート/時間)

40

この実施例にしたがって製造されたモリブデン金属12を図5に示し、これについては既に説明するものである。具体的には、この実施例にしたがって製造されたモリブデン金属生成物12は、 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ の表面積対質量比を有することを特徴とする。また、この実施例にしたがって製造されたモリブデン金属生成物12は、均一なサイズであるということも特徴とする。すなわち、図5に示す選別されていないモリブデン金属生成物12のうち50%は平均

50

サイズが $24.8\mu\text{m}$ 未満であり、また図5に示す選別されていないモリブデン金属生成物12のうち99%は平均サイズが $194\mu\text{m}$ 未満であった。

【0080】

【発明の効果】

本明細書中に説明するように、モリブデン金属の新規な形態は、表面積対質量比が比較的大きく、サイズが比較的均一であることは容易に理解される。同様に、本明細書中に説明するモリブデン金属を製造するための装置及び方法を用いて、モリブデン金属を連続的かつ1段階で製造しうることは容易に明らかである。結果として、特許請求の範囲に記載の発明は、モリブデン金属技術において重要な進展に該当する。本明細書では本発明の種々の好ましい態様を説明してきたが、これらの態様に適切な改変を加えてもなお本発明の範囲内に留まるものと期待する。従って、本発明は、本明細書中に示した態様に限定されるものと認識すべきではなく、特許請求の範囲は、従来技術によって制限される範囲を除き、本発明の更に他の態様を含むものとする。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明にしたがってモリブデン金属を製造する装置の一態様に関する横断面概略図である。

【図2】 図2は、モリブデン金属の製造を示すプロセス管の3つの部分に関する横断面図である。

【図3】 図3は、本発明にしたがってモリブデン金属を製造する方法に関する態様を示す流れ図である。

20

【図4】 図4は、従来技術の方法にしたがって製造することができるモリブデン金属に関する走査型電子顕微鏡像である。

【図5】 図5は、本発明の一の態様にしたがって製造できるモリブデン金属の新規な形態に関する走査型電子顕微鏡像である。

【符号の説明】

10・・・装置

12・・・モリブデン金属(生成物)

14・・・前駆物質

15・・・生成物投入端

16・・・炉

30

17・・・生成物排出端

20、21、22・・・加熱ゾーン

23・・・冷却ゾーン

25・・・ガス入口

26・・・前駆物質の導入方向

28・・・プロセスガスの導入方向

30・・・中間物質

32・・・移送系

34・・・プロセス管

36・・・供給系

40

38・・・排出ホッパー

40・・・傾斜角度

42・・・プロセスチャンバーの回転方向

44・・・チャンバー

46、47・・・耐火性障壁

50、51、52・・・加熱素子

54・・・回転軸

55・・・プラットホーム

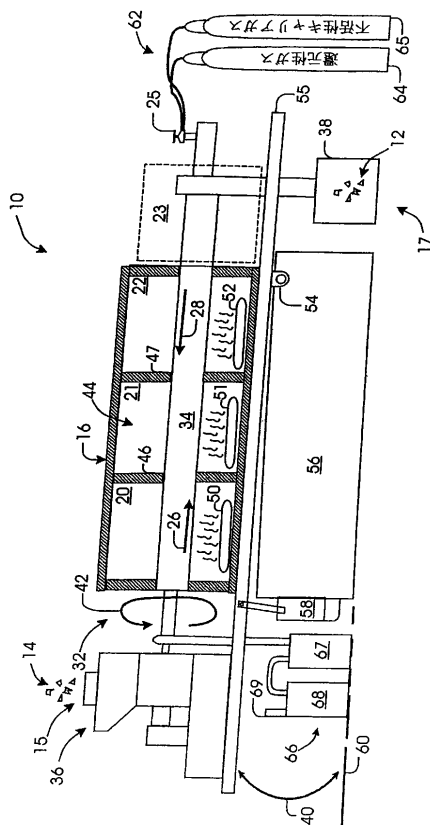
56・・・基礎

58・・・リフトアセンブリー

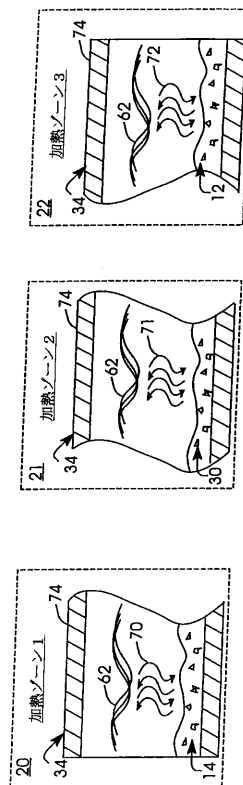
50

- 60・・・グレード
- 62・・・プロセスガス
- 64・・・還元性ガス
- 65・・・不活性キャリアガス
- 66・・・スクラバー
- 67・・・乾式ポット
- 68・・・湿式ポット
- 69・・・発火装置
- 70、71、72・・・反応
- 74・・・チャンバー壁

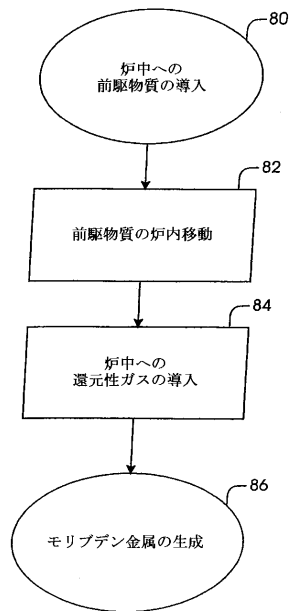
【図1】



【図2】

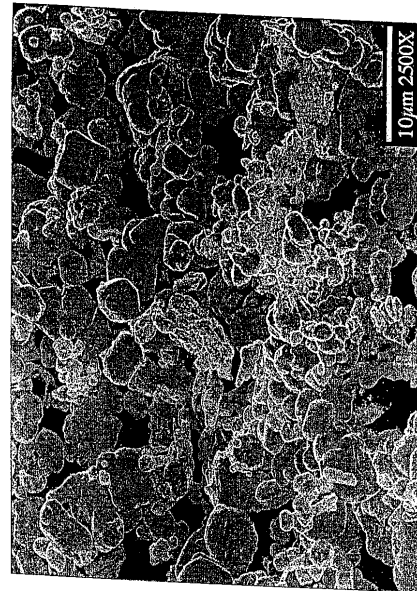


【図 3】

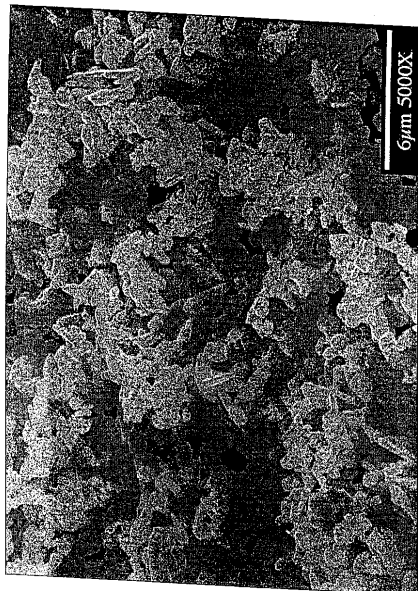


【図 4】

従来技術



【図 5】



フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100092015

弁理士 桜井 周矩

(72)発明者 モハメド・エイチ・カーン

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 0 7 5 0 , トゥーソン , ノース・ヴィア・ジラソール 5 5 2 1

(72)発明者 ジョエル・エイ・トーベ

アメリカ合衆国アイオワ州 5 2 6 2 5 , ドンネルソン , ワンハンドレッドアンドフォーティサード
・アベニュー 1 9 6 1

審査官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開平 0 6 - 3 3 0 1 9 7 (J P , A)

特開昭 5 8 - 1 4 4 4 3 4 (J P , A)

特開昭 5 0 - 0 1 6 6 0 7 (J P , A)

特開昭 5 1 - 1 4 3 5 0 8 (J P , A)

実開昭 5 8 - 1 0 5 4 7 1 (J P , U)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C22B 34/34

B22F 1/00

B22F 9/22

C22B 5/12