

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5307335号
(P5307335)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int. Cl.		F I	
B 2 2 F	9/22	(2006.01)	B 2 2 F 9/22 H
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F 1/00 P
C 2 2 B	5/12	(2006.01)	C 2 2 B 5/12
C 2 2 B	34/34	(2006.01)	C 2 2 B 34/34
F 2 7 B	7/06	(2006.01)	F 2 7 B 7/06

請求項の数 2 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-541548 (P2006-541548)	(73) 特許権者	500565755
(86) (22) 出願日	平成16年11月19日(2004.11.19)		サイプラス・アマックス・ミネラルズ・カンパニー
(65) 公表番号	特表2007-512438 (P2007-512438A)		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 333
(43) 公表日	平成19年5月17日(2007.5.17)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/038963		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02005/051580	(74) 代理人	100075270
(87) 国際公開日	平成17年6月9日(2005.6.9)		弁理士 小林 泰
審査請求日	平成19年10月12日(2007.10.12)	(74) 代理人	100096013
審判番号	不服2012-2208 (P2012-2208/J1)		弁理士 富田 博行
審判請求日	平成24年2月6日(2012.2.6)	(74) 代理人	100092967
(31) 優先権主張番号	10/719, 234		弁理士 星野 修
(32) 優先日	平成15年11月20日(2003.11.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モリブデン金属粉末及びモリブデン金属粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1. 0.05 μm ~ 1.019 μm の範囲の平均寸法、BET分析にしたがって 2.5 m² / g より大きい表面積対質量比、及び、2.088 ~ 2.375 の範囲の D₉₀ / D₁₀ 粒子寸法分布比を有するモリブデン金属粒子を含む、モリブデン金属粉末。

【請求項2】

モリブデン金属粉末を製造するための方法であって、
三つの加熱ゾーンを有する炉と、該炉内に出口方向に 0.3° の傾きで配置された、回転駆動する一つのプロセス管と、を有する装置を用いて、

酸化モリブデン前駆体材料を該プロセス管に導入し、

還元性ガスの存在下で、該前駆体材料を第一の加熱ゾーンで 600 の第一の温度に加熱し、第二の加熱ゾーンで該第一の温度を 750 ~ 800 の第二の温度まで上昇させ、第三の加熱ゾーンで該第二の温度を 850 ~ 1000 の第三の温度まで上昇させて、該前駆体材料を還元しモリブデン金属を形成し、

該モリブデン金属を還元性ガスの存在下で一定の圧力にて冷却して、1.005 μm ~ 1.019 μm の範囲の平均寸法、BET分析にしたがって 2.5 m² / g より大きい表面積対質量比、及び、2.088 ~ 2.375 の範囲の D₉₀ / D₁₀ 粒子寸法分布比を有するモリブデン金属を生成すること、
を含む方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

技術分野

本発明は、一般に、モリブデンに関し、より具体的には、モリブデン金属及びその製造に関する。

【0002】

背景技術

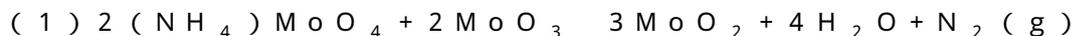
モリブデン(Mo)は、銀色又は白金色の金属化学元素であり、硬質であり、展性、延性があり、他の所望な特性のなかでも、高い融点を有する。したがって、モリブデンは、金属合金に種々の特性を付与するため、また、その諸特性を向上するために、金属合金の添加剤として広く使用されている。例えば、モリブデンは、特に高温用途に関して、硬化剤として使用することができる。しかし、モリブデンは、天然では純粋な形態で存在しない。その代わりに、モリブデンは複合状態で存在する。例えば、モリブデン鉱石は、典型的には、モリブデン鉱(二硫化モリブデン, MoS_2)として存在する。モリブデン鉱石は、焙焼することにより処理して、酸化モリブデン, MoO_3 を形成することができる。

【0003】

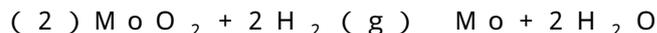
酸化モリブデンは、直接、鋼鉄又は鉄のような他の金属と組み合わせて、その合金を形成することができ、あるいは、酸化モリブデンを更に処理して、純粋なモリブデンを形成することができる。その純粋な状態では、モリブデン金属は、強靱であり、延性があり、中程度の硬さ、高い熱伝導性、高い耐腐食性、及び低い膨張係数により特徴付けられる。したがって、モリブデン金属は、電氣的に加熱されたガラス炉の電極、核エネルギー用途に使用することができ、また、ミサイル、ロケット、及び航空機に使用される部品を鑄造するために使用することができる。更に、モリブデン金属は、X線管、電子管、及び電気炉などの高温に曝される種々の電氣的用途においてフィラメント材料として使用することもできる。また、モリブデン金属は、他の使用又は用途の中では、多くの場合(例えば、石油精製において)触媒として使用される。

【0004】

モリブデン金属をその純粋な状態で製造するための方法が開発されてきた。かかる方法は、二工程の処理を必要とする。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の混合物を第一の炉(例えば、回転炉又は流動床炉)に導入して、次式に表されるように、二酸化モリブデンを産する：



第二の工程では、二酸化モリブデンを第二の炉(例えば、プッシャー(pusher)炉)に移し、例えば、次式に表されるように、水素と反応させて、モリブデン粉末を形成する：



しかし、このモリブデン金属を製造するための方法は、多数のバッチ工程を必要とするので、労働集約的であり、製造を遅らせ、製造コストを高くする。更に、この方法は、各々の工程について別々の処理装置(例えば、炉)を必要とするので、資本コストと維持コストを高くする。そのうえ、これらの方法は、1グラム当たり約0.8平方メートル(m^2/g)の表面積を有するモリブデン金属を製造するだけであり、寸法は広く変動し得る。

【0005】

発明の開示

モリブデンの新規な形態は、BET分析にしたがって実質的に約 $2.1 m^2/g$ ~実質的に約 $4.1 m^2/g$ の表面積により特徴付けることができる。モリブデン金属の他の新規な形態は、走査型電子顕微鏡により測定して実質的に均一な寸法により特徴付けることができる。

【0006】

発明を実施するための最良の形態

10

20

30

40

50

モリブデン金属12を製造するために使用することができるので、装置10(図1)を示し、本明細書中に説明する。簡単には、モリブデン金属は、天然には存在しないが、鉬石などの組み合わせられた状態で存在する。モリブデン鉬石を処理して、酸化モリブデン(MoO_3)を形成することができ、更に、酸化モリブデンを二モリブデン酸アンモニウム及び水素の存在下で処理して、純粋なモリブデン金属を形成することができる。モリブデン金属を製造するための慣用的なバッチ方法は、時間がかかり、比較的費用もかかる。その代わりとして、連続的に、特に工業的用途又は商業的用途のために、モリブデン金属を製造することが望ましいであろう。また、種々の用途について、相対的に均一な寸法を有する、及び/又は、慣用的に製造されるモリブデン金属より大きい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が望ましいであろう。

10

【0007】

本発明の教示にしたがえば、新規な形態のモリブデン金属12は、BET分析にしたがって実質的に $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積対質量比を有するものとして特徴付けることができる。また、本発明の教示にしたがえば、新規な形態のモリブデン金属12は、寸法が実質的に均一であるものとして特徴付けることができる(図5を参照されたい)。

【0008】

本発明の態様にしたがって特徴付けられる新規な形態のモリブデン金属は、それ自体、種々の使用又は用途について有利である。例えば、比較的高い表面積対質量比により特徴付けられるモリブデン金属は、触媒として使用する場合に特に有利である。すなわち、触媒として使用する場合に、より小さい表面積対質量比により特徴付けられるモリブデン金属を同じ反応において触媒として使用する場合と同等か又は更によい結果を達成するために、必要とされるモリブデン金属は少なくすむ。また、例えば、比較的大きい表面積対質量比及び/又は比較均一な寸法により特徴付けられるモリブデン金属は、焼結剤として使用するのに有利である。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よりも大きい結合面積を有し、それにより、得られる焼結物は多くなる。また、これらの新規な形態のモリブデン金属は、本明細書中に具体的に表記しない他の使用又は用途についても特に有利である。

20

【0009】

更に、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の諸態様が開示される。装置10は、少なくとも2つ、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。プロセス管34は、好ましくは、炉16を通過して伸張し、その結果、前駆体材料14(例えば、 MoO_3)をプロセス管34内に導入して、図1に示す矢印26で説明するように、炉16の加熱ゾーンを通して移動させることができる。また、好ましくは、図1に示す矢印28で説明するように、プロセスガス62をプロセス管34内に導入してもよい。結果的に、前駆体材料34は還元されて、モリブデン金属12が形成又は生成される。

30

【0010】

装置10は、前駆体材料14(例えば、酸化モリブデン(MoO_3))からモリブデン金属12を生成させるために、以下のとおりに運転することができる。方法の一つの工程として、前駆体材料を還元性ガス64の存在下で第一の温度まで加熱する(例えば、炉16の加熱ゾーン1において)。この第一の温度を少なくとも1回上昇させて(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)、前駆体材料14を還元させてモリブデン金属12を形成する。

40

【0011】

結果的に、モリブデン金属12は連続的な様式で生成させることができる。好ましくは、モリブデン金属生成物12の生成の間に、中間の取扱いをまったく必要としない。すなわち、前駆体材料14を、好ましくは、炉16の生成物入口端部15へと供給し、モリブデン金属生成物12を炉16の生成物取出端部15から取り出す。このように、例えば、中間生成物30(図2)を、一つの炉又はバッチプロセスから取り出し、別の炉又はバッチプロセスへと移す必要がない。かくして、本発明の態様にしたがったモリブデン金属1

50

2の製造は労働集約的ではなく、製造コストは、モリブデン金属を製造するための慣用的な方法よりも低くなりうる。更に、大規模製造工場をより効率的に設計することができる。例えば、本発明の態様にしたがってモリブデン金属12を製造するためには、慣用的なバッチプロセスについて必要とされるよりも、必要とされる装置が少なくすむ。また例えば、本発明の態様にしたがえば、中間の準備のための場所は必要ではない。新規な形態のモリブデン金属とその製造のための装置及び方法、ならびに本発明のより有意な特徴と利点のいくつかを一般的に説明してきたが、ここで、本発明の種々の態様を更に詳細に説明する。

【0012】

モリブデン金属を製造するための装置

10

図1は、本発明の態様にしたがった、モリブデン金属12を製造するための装置10の概略図である。概観として、装置10は、一般的には、炉16、移送系32、及びプロセスガス62を含むことができる。各々については以下に更に詳細に説明する。移送系32は、前駆体材料14を炉16内に導入して、例えば矢印26で示す方向に、炉16を通して移動させるために使用することができる。更に、プロセスガス62は、例えば矢印28で示す方向に、炉16内に導入することができる。本発明の方法の態様に関して以下により詳細に説明するように、結果的に、プロセスガス62は炉16中で前駆体材料14と反応して、モリブデン金属生成物12が形成される。

【0013】

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は、好ましくは、回転式管型炉16を含む。したがって、移送系32は、少なくとも、炉16の3つの加熱ゾーン20、21及び22を通り、更に冷却ゾーン23を通過して伸張するプロセス管34を含むことができる。更に、移送系32は、前駆体材料14をプロセス管34内に供給するための供給系36、及び、プロセス管34中で製造されるモリブデン金属生成物12を収集するためのプロセス管34の遠位端にある排出ホッパー38も含むことができる。

20

【0014】

しかし、装置10の好ましい態様のより詳細な説明を始める前に、炉16及び移送系32の他の態様は、本発明の範囲内にあるものと企図されていることは明らかである。炉は、任意の適する炉又はその設計を含んでもよく、図1に示し、以下により詳細に説明する回転式管型炉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、(例えば、耐熱性の障壁46及び47により画定された独立した加熱ゾーン20、21、22を有する単一の炉16の代わりに)これに限定されないが、1つより多い別個の炉を含んでもよい。同様に、図1に示し、以下により詳細に説明する移送系32は、前駆体材料14を炉16内に導入するため、前駆体材料14を炉16を通過して移動させるため、及び/又は、モリブデン金属生成物12を炉16から収集するための種々の他の手段を含んでもよい。例えば、他の態様においては、移送系32は、前駆体材料14の炉16内への手動による導入(図示せず)、前駆体材料14を炉16を通過して移動させるためのコンベヤーベルト(図示せず)、及び/又は、モリブデン金属生成物12を炉16から取り出すための機械的収集アーム(図示せず)を含んでもよい。以下の装置10の好ましい態様の具体的な説明から容易に明らかとなるように、現在知られている、又は後に開発される、炉16及び移送系32の他の態様も、本発明の範囲内にあるものと企図される。

30

40

【0015】

ここで装置10の好ましい態様の具体的な説明に戻ると、供給系36は、プロセス管34に機能的に結合することができる。供給系36は、前駆体材料14を炉16内に連続的に導入することができる。また、供給系36は、前駆体材料14を炉16内に一定の速度で導入することもできる。例えば、供給系36は、前駆体材料14をプロセス管34の一端に一定の速度で連続的に導入するためのロスインウェイト式供給系を含むことができる。

【0016】

50

本発明の他の態様にしたがえば、前駆体材料 1 4 は他のやり方で炉内に導入してもよいことは理解すべきである。例えば、供給系 3 6 は、前駆体材料 1 4 を炉 1 6 内に間欠的に、又はバッチで導入することができる。また、供給系 3 6 に関する他の設計も本発明の範囲内のものとして企図され、モリブデン金属生成物 1 2 の所望な製造速度などの設計考慮事項及びプロセスパラメータに依存して、異なることができる。

【 0 0 1 7 】

とにかく、前駆体材料 1 4 は、好ましくは、プロセス管 3 4 へと供給することにより、炉 1 6 内に導入する。プロセス管 3 4 は、好ましくは、炉 1 6 の内部に形成されているチャンパーを通して伸張する。プロセス管 3 4 は、炉 1 6 の加熱ゾーン 2 0 , 2 1 及び 2 2 の各々を実質的に通って伸張するように、チャンパー 4 4 の内部に位置していてもよい。好ましくは、プロセス管 3 4 は、およそ等しい位置で加熱ゾーン 2 0 , 2 1 及び 2 2 の各々を通して伸張するが、これは要求されない。また、プロセス管 3 4 は、更に、炉 1 6 の加熱ゾーン 2 0 , 2 1 及び 2 2 と、冷却ゾーン 2 3 とを越えて伸張してもよい。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の好ましい態様にしたがえば、プロセス管 3 4 は、気密性の高温 (H T) 合金製プロセス管である。また、プロセス管 3 4 は、好ましくは、約 1 6 . 5 センチメートル (c m) (約 6 . 5 インチ (i n)) の呼び外径、約 1 5 . 2 c m (約 6 i n) の呼び内径を有し、長さは約 3 0 5 c m (約 1 2 0 i n) である。好ましくは、プロセス管のうち約 5 0 . 8 c m (約 2 0 i n) のセグメントが、それぞれ、炉 1 6 の三つの加熱ゾーン 2 0 , 2 1 及び 2 2 の各々を通して伸張し、プロセス管 3 4 の残りのおよそ 1 5 2 . 4 c m (6 0 i n) が冷却ゾーン 2 3 を通って伸張する。

20

【 0 0 1 9 】

しかし、本発明の他の態様においては、プロセス管 3 4 は、任意の適する材料から製造されていてもよい。また、プロセス管 3 4 は、加熱ゾーン 2 0 , 2 1 及び 2 2 及び / 又は冷却ゾーン 2 3 の各々を等しく通って伸張する必要はない。同様に、プロセス管 3 4 は、任意の適する長さ及び径であってもよい。プロセス管 3 4 の正確な設計は、代わりに、本発明の教示に基づいて当業者にとって容易に明らかである他の設計考慮事項の中で、前駆体材料 1 4 の供給速度、モリブデン金属生成物 1 2 の所望の製造速度、各加熱ゾーン 2 0 , 2 1 及び 2 2 の温度などの設計考慮事項に依存するであろう。

【 0 0 2 0 】

プロセス管 3 4 は、好ましくは、炉 1 6 のチャンパー 4 4 内部で回転させる。例えば、移送系 3 2 は、プロセス管 3 4 と機能的に結合された適する駆動アセンブリ含んでいてもよい。駆動アセンブリは、図 1 において矢印 4 2 により説明するように、時計回り又は反時計回りのいずれかの方向にプロセス管 3 4 を回転させるように運転することができる。好ましくは、プロセス管 3 4 は、一定の速度で回転させる。この速度は、好ましくは、1 回転あたりおよそ 1 8 ~ 1 0 0 秒の範囲から選択する。例えば、プロセス管 3 4 は、1 回転あたり 1 8 秒の一定の速度で回転させてもよい。しかし、プロセス管 3 4 は、本発明の教示に精通するようになった後で当業者にとって明らかであるように、設計考慮事項、所望の生成物寸法、他のプロセス変数の設定点に依存して必要とされる、より速い、より遅い、及び / 又は、可変の回転速度にて回転させてもよい。

30

40

【 0 0 2 1 】

プロセス管 3 4 の回転 4 2 は、加熱ゾーン 2 0 , 2 1 及び 2 2 と冷却ゾーンとを通る前駆体材料 1 4 及び中間材料 3 0 (図 2) の動きを促進させることができる。また、プロセス管 3 4 の回転 4 2 は、前駆体材料 1 4 と中間材料 3 0 の混合を促進させることができる。かくして、前駆体材料 1 4 と中間材料 3 0 の未反応部分は、プロセスガス 6 2 との接触のために連続的に暴露される。このように、混合により、前駆体材料 1 4 及び中間材料 3 0 とプロセスガス 6 2 との反応は更に高められる。

【 0 0 2 2 】

また、プロセス管 3 4 は、好ましくは、炉 1 6 のチャンパー 4 4 内部で傾斜面 4 0 にて配置する。プロセス管 3 4 を傾斜させるための態様の一つを図 1 に説明する。本発明のこ

50

の態様にしたがえば、プロセス管 3 4 は、プラットフォーム 5 5 上に組み立ててることができ、プラットフォーム 5 5 は、軸 5 4 まわりに旋回できるように、基礎 5 6 に蝶番にて取り付けることができる。また、リフトアセンブリ 5 8 をプラットフォーム 5 5 に咬合させてもよい。リフトアセンブリ 5 8 は、プラットフォーム 5 5 の一端を基礎 5 6 に関して上昇させるか又は低下させるように運転することができる。プラットフォーム 5 5 を上昇又は低下させて、軸 5 4 のまわりを回転又は旋回させる。したがって、プラットフォーム 5 5 とこれによりプロセス管 3 4 とは、地面 6 0 に関して所望の傾斜面 4 0 まで調節することができる。

【 0 0 2 3 】

プロセス管 3 4 の傾斜面 4 0 を調節するための好ましい態様は、本明細書中で図 1 において装置 1 0 に関して示し、説明するが、プロセス管 3 4 は、任意の適する様式で所望の傾斜面 4 0 に調節してもよいことは理解すべきである。例えば、プロセス管 3 4 を所望の傾斜面 4 0 に固定してもよく、そうすると調節可能なように傾斜させる必要がない。別の例としては、プロセス管 3 4 を、炉 1 6、及び / 又は装置 1 0 の他の構成要素（例えば、供給系 3 6）と独立して傾斜させてもよい。また、プロセス管 3 4 を傾斜させるための他の態様も、本発明の精神の範囲内にあるものとして企図されており、本発明の理解に基づいて当業者にとっては容易に明らかとなるだろう。

【 0 0 2 4 】

とにかく、プロセス管 3 4 の傾斜面 4 0 もまた、炉 1 6 の加熱ゾーン 2 0、2 1 及び 2 2 と冷却ゾーンとを通る前駆体材料 1 4 及び中間材料 3 0 の動きを促進させることができる。また、プロセス管 3 4 の傾斜面 4 0 もまた、プロセス管 3 4 内部の前駆体材料 1 4 と中間材料 3 0 の混合を促進させ、プロセスガス 6 2 との接触のために前駆体材料 1 4 と中間材料 3 0 を暴露させて、前駆体材料 1 4 及び / 又は中間材料 3 0 とプロセスガス 6 2 との反応を高めることができる。実際に、プロセス管 3 4 の回転 4 2 と傾斜面 4 0 の組み合わせにより、更に、モリブデン金属生成物 1 2 を形成するための反応を高めることができる。

【 0 0 2 5 】

これまでに説明したように、炉 1 6 は、好ましくは、炉内に形成されるチャンバー 4 4 を含む。チャンバー 4 4 は、炉 1 6 内部のプロセス管 3 4 を取り囲む、数多くの制御された温度ゾーンを規定する。一の態様においては、三つの温度ゾーン 2 0、2 1 及び 2 2 が、耐熱性の障壁 4 6 及び 4 7 により規定される。耐熱性の障壁 4 6 及び 4 7 は、好ましくは、温度ゾーンの間に対流流れが形成されるのを防ぐように、プロセス管 3 4 に対して近くに間隔をあけて配置される。一の態様においては、例えば、耐熱性の障壁 4 6 及び 4 7 は、プロセス管 3 4 からおよそ 1.3 ~ 1.9 cm (0.5 ~ 0.75 in) の範囲内に達し、炉 1 6 中に三つの加熱ゾーン 2 0、2 1 及び 2 2 を規定する。とにかく、三つのゾーンの各々は、好ましくは、炉 1 6 のチャンバー 4 4 内部でそれぞれ所望の温度に維持される。これにより、プロセス管 3 4 の各々のセグメントも、以下に説明する図 2 により詳細に示すように、所望の温度に維持される。

【 0 0 2 6 】

好ましくは、炉 1 6 のチャンバー 4 4 は、図 1 に関して本明細書中に示し説明する三つの加熱ゾーン 2 0、2 1 及び 2 2 を規定する。したがって、前駆体材料 1 4 は、プロセス管 3 4 中で加熱ゾーン 2 0、2 1 及び 2 2 の各々を通して移動しながら、異なる反応温度に供されることができる。すなわち、前駆体材料 1 4 は、プロセス管 3 4 を通って第一の加熱ゾーン 2 0 へと移動すると、第一の加熱ゾーン内部で維持された温度に供される。同様に、前駆体材料 1 4 は、プロセス管 3 4 を通って第一の加熱ゾーン 2 0 から第二の加熱ゾーン 2 1 へと移動すると、第二の加熱ゾーン内部で維持された温度に供される。

【 0 0 2 7 】

加熱ゾーン 2 0、2 1 及び 2 2 は、任意の適する様式で規定してもよいことは理解すべきである。例えば、加熱ゾーン 2 0、2 1 及び 2 2 は、バッフル（図示せず）、数多くの独立したチャンバー（図示せず）等により規定してもよい。実際に、加熱ゾーン 2 0、2

10

20

30

40

50

1及び22は、必ずしも耐熱性の障壁46, 47等により規定する必要がない。一例として、プロセス管34は、独立した連続する複数の炉(図示せず)を通して伸張してもよい。別の例として、炉16のチャンバー44は開放していてもよく、その長さに沿って空間をあけて配置された独立した複数の加熱部材を用いて、チャンバー44の一端部からチャンバー44の反対の端部まで伸張するように、チャンバー44の内部で温度勾配を発生させてもよい。

【0028】

また、三つより多い加熱ゾーン(図示せず)を炉16の内部に規定してもよいことは理解すべきである。本発明の更に他の態様にしたがえば、三つより少ない加熱ゾーン(これも図示せず)を炉16中に規定してもよい。更に他の態様は、本発明の教示に基づいて当業者が見出すだろうが、これらもまた本発明の精神の範囲内にあるものと企図されている。

10

【0029】

炉16は、適する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。好ましい態様においては、炉16の加熱ゾーン20, 21及び22の各々は、適する熱源、温度制御、及び過温保護を用いて、それぞれ、所望の温度に維持される。例えば、熱源は、炉16の加熱ゾーン20, 21及び22の各々の内部に配置され、適する制御回路に連結された、独立して制御される加熱部材50, 51及び52を含むことができる。

【0030】

一の好ましい態様においては、温度は、炉16の三つの加熱ゾーン20, 21及び22の内部で、28個の炭化ケイ素電気抵抗加熱部材により調整する。加熱部材は、その温度を設定し制御するために、三つのHoneywell UDC3000 マイクロプロセッサ温度コントローラ(すなわち、三つの加熱ゾーン20, 21及び22の各々について一つのコントローラ)に連結される。また、三つのHoneywell UDC3000 マイクロプロセッサ温度リミッタ(すなわち、同様に、三つの加熱ゾーン20, 21及び22の各々について一つのコントローラ)が、過温保護のために提供される。しかし、炉16内部の所望の温度を設定し維持するために、任意の適する温度調整手段を使用してもよいことは理解すべきである。例えば、加熱部材は、必ずしも電氣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。

20

【0031】

各々の加熱ゾーンは、好ましくは、それぞれ比較的均一な温度に維持されるが、熱の伝導及び対流により、加熱ゾーン20, 21及び22のうち一つ又はそれより多いゾーンの内部で温度勾配ができる原因となりうることは明らかである。例えば、耐熱性の障壁46, 47は、プロセス管34からおよそ1.3~1.9cm(0.5~0.75in)間隔をあけて配置されて、加熱ゾーン20, 21及び22の間での熱の移動又は交換を低減又は最小にするが、一部の熱交換は依然としてそれらの間で起こりうる。また、例えば、プロセス管34及びノ又は前駆体材料及びノ又は中間材料は、加熱ゾーン20, 21及び22の間で熱を伝導しうる。したがって、加熱ゾーン20, 21及び22の各々の内部で種々の地点において測定される温度は、加熱ゾーン20, 21及び22の中心よりも数度冷たいか又は数度温かいことがありうる(例えば、約50~100)。また、プロセス管34のまわりで耐熱性の障壁46, 47を密封することなど、温度勾配の発生を更に提言するのための他の設計も企図される。とにかく、加熱ゾーン20, 21及び22の各々についての温度設定は、好ましくは、その中の所望の温度をより正確に維持するために、加熱ゾーン20, 21及び22の各々の中心で維持される。

30

40

【0032】

好ましくは、冷却ゾーン(図1において輪郭23により示す)は、大気に開放しているプロセス管34の部分を含む。したがって、モリブデン金属生成物12を、収集ホッパー38中に集める前に冷やすことができる。しかし、本発明の他の態様にしたがえば、冷却ゾーン23は、装置10の一又はそれより多い閉鎖された部分であることができる。同様に、適する温度調整手段を使用して、閉鎖された冷却ゾーン23内部の所望の温度を設定し維持してもよい。例えば、ラジエータにより冷却ゾーン23中においてプロセス管34

50

の周りの流体を循環させてもよい。あるいは、例えば、ファン又はブロウにより、冷却ガスを冷却ゾーン23中においてプロセス管34の周りに循環させてもよい。

プロセスガス62は、好ましくは、前駆体物質14及び中間生成物30との反応のために炉16内に導入する。本発明の好ましい態様にしたがえば、プロセスガス62は、還元性ガス64及び不活性キャリアガス65を含むことができる。還元性ガス64及び不活性キャリアガス65は、図1に示すように、プロセス管34の遠位端の近くで、独立したガスシリンダー中に貯蔵することができる。また、図1に示すように、個々のガスラインは、独立したガスシリンダーからプロセス管34の遠位端にあるガス入口25まで通じることができる。適するガスレギュレータ(図示せず)を提供して、還元性ガス64及び不活性キャリアガス65を、それぞれのガスシリンダーからプロセス管34へと、所望の割合及び所望の速度で導入してもよい。

10

【0033】

本発明の態様にしたがえば、還元性ガス64は、水素ガスであってもよく、不活性キャリアガス65は、窒素ガスであってもよい。しかし、任意の適する還元性ガス64、又はこれらの混合物を本発明の教示にしたがって使用してもよいことは理解すべきである。同様に、不活性キャリアガス65は、任意の不活性キャリア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、他の考慮事項の中でも、ガスのコストや入手可能性、安全性の問題、ならびに所望の製造速度などの設計の考慮事項に依存する。

【0034】

好ましくは、プロセスガス62を、プロセス管34内に導入し、前駆体材料14が炉16の加熱ゾーン20, 21及び22の各々を通り、冷却ゾーン23を通過して移動する方向と反対の方向(すなわち、矢印28により説明するように、向流)に、冷却ゾーン23を通り、そして加熱ゾーン20, 21及び22の各々を通過して指向させる。プロセスガス62を、前駆体材料14が炉16を通過して移動する方向と反対又は向流の方向に指向させることにより、前駆体材料14及び中間材料30(図2)と還元性ガス64との反応の速度が増加しうる。すなわち、プロセスガス62は、はじめにプロセス管34へと導入したときには高濃度の還元性ガスを含むので、プロセス管34の遠位端で前駆体材料14及び/又は中間材料30の残り又は未反応部分とより容易に反応しやすい。

20

【0035】

プロセス管34の入口に向かって上流へと流れる未反応プロセスガス62は、したがって、低い濃度のプロセスガス64を含む。しかし、おそらくは、プロセス管34の入口又はその付近では、大きな表面積の前駆体材料14が利用可能である。かくして、プロセス管34の入口又はその付近では、前駆体材料14と反応するために必要とされる還元性ガス64の濃度は少なくすむ。また、そのような様式で還元性ガス64を導入することにより、説明したのと同様の理由により、プロセスガス62との反応により還元性ガス64が消費される効率を高めることができる。

30

【0036】

本発明の他の態様においては、プロセスガス62を任意の適する様式で導入してもよいことは理解すべきである。例えば、プロセスガス62は、プロセス管34の長さに沿って多数の注入部位(図示せず)を通して導入してもよい。あるいは、例えば、プロセスガス62は、予混合し、その組み合わせた状態で、炉16内に導入するための一又はそれより多いガスシリンダー中に貯蔵してもよい。これらは単に例示的な態様であり、更に他の態様も本発明の範囲内にあるものと企図される。

40

【0037】

また、本発明の好ましい態様にしたがって所望されるように、プロセスガス62を使用して、プロセス管34の内部又は反応部分を実質的に一定の圧力に維持してもよい。実際に、本発明の一の好ましい態様にしたがえば、プロセス管34は、約8.9~14cm(約3.5~5.5in)の水圧(ゲージ)に維持される。プロセス管34は、本発明の一態様にしたがえば、プロセスガス62をあらかじめ決められた速度又は圧力でプロセス管34内に導入し、未反応プロセスガス62をあらかじめ決められた速度又は圧力でそこか

50

ら排出して、プロセス管 3 4 内に所望の平衡圧力を確立することにより、一定の圧力に維持することができる。

【 0 0 3 8 】

好ましくは、プロセスガス 6 2 (すなわち、不活性キャリアガス 6 5 及び未反応還元性ガス 6 4) は、プロセス管 3 4 を実質的に一定の圧力に維持するために、プロセス管 3 4 の入口又はその付近にあるスクラバー 6 6 を通ってプロセス管 3 4 から排出される。スクラバー 6 6 は、ドライポット 6 7、ウェットポット 6 8、及びフレア 6 9 を含むことができる。ドライポット 6 7 は、好ましくは、プロセス管 3 4 から排出されうる任意の乾燥材料を収集してウェットポット 6 8 の汚染を最小限にするために、ウェットポット 6 8 の上流に提供される。プロセスガス 6 2 は、ドライポット 6 7 を通って、ウェットポット 6 8 中に含有される水へと排出される。プロセスガス 6 2 がウェットポット 6 8 内部で輩出される水の深さにより、プロセス管 3 4 の圧力を制御する。あらゆる過剰なガスはフレア 6 9 で燃焼されうる。

10

【 0 0 3 9 】

また、プロセス管 3 4 を実質的に一定の圧力に維持するための他の態様も、本発明の範囲内にあるものとして企図される。例えば、未反応プロセスガス 6 2 をプロセス管 3 4 から排出して、その中の所望の圧力を維持するため、排出開口部 (図示せず) をプロセス管 3 4 の壁 7 4 (図 2) の内部に形成してもよい。あるいは、例えば、そこから未反応プロセスガス 6 2 を調節可能なように放出又は排出するため、一又はそれより多いバルブ (図示せず) をプロセス管 3 4 の壁 7 4 (図 2) に取り付けてもよい。また、プロセス管 3 4 の内部の圧力を維持するための更に他の態様も、本発明の範囲内にあるものとして企図される。

20

【 0 0 4 0 】

図 1 に示し、前述の説明において説明したような、装置 1 0 の種々の構成部品は商業的に入手可能である。例えば、Harper 回転型管炉 (モデル No. HOU-6D60-RTA-28-F) は、Harper International Corporation (ランカスター、ニューヨーク州) から商業的に入手可能であり、モリブデン金属生成物 1 2 を製造するために、本発明の教示にしたがって、少なくとも部分的に使用してもよい。

【 0 0 4 1 】

Harper 回転型管炉は、最大温度レートが 1 4 5 0 である高熱チャンバーを特徴とする。数多くの耐熱性の障壁により、高熱チャンバーを三つの独立した温度制御ゾーン h w と分割している。三つの温度制御ゾーンは、2 8 個の炭化ケイ素電気抵抗加熱部材を用いた別個の温度制御を特徴とする。炉の屋根の中心線に沿って、各々の制御ゾーンの中心に熱電対が提供されている。温度制御ゾーンは、三つの Honeywell UDC3000 マイクロプロセッサ温度コントローラ、及び、三つの Honeywell UDC3000 マイクロプロセッサ温度リミッタにより調整される。これらは各々、Honeywell International, Inc. (モーリスタウン、ニュージャージー州) から商業的に入手可能である。

30

【 0 0 4 2 】

また、Harper 回転型管炉は、最大レートが 1 1 0 0 である気密性の高温合金プロセス管を特徴とする。このプロセス管は、1 5 . 2 c m (6 . 0 i n) の呼び内径、1 6 . 5 c m (6 . 5 i n) の呼び外径、及び 3 0 5 c m (1 2 0 i n) の全長を有する。このプロセス管は、等しいセグメント (各々が 5 0 . 8 c m (2 0 i n) の長さを有する) が各々の温度制御ゾーンを通して伸張し、1 5 2 c m (6 0 i n) が冷却ゾーンを通して伸張する。

40

【 0 0 4 3 】

Harper 回転型管炉が提供されたプロセス管は、0 ~ 5 ° の範囲内で傾斜させてもよい。また、Harper 回転型管炉には、1 分あたり 1 ~ 5 回転 (r p m) の回転速度でプロセス管を回転させるためのデジタルスピード制御を伴う可変直流電流 (D C) ドライブを提供してもよい。

【 0 0 4 4 】

50

また、Harper回転型管炉は、316リットルのステンレス鋼製で、不活性ガスパージに対して気密性である、排出ホッパーを特徴とする。また、Harper回転型管炉は、プロセス管内部で一定の圧力を維持するための雰囲気プロセスガス制御系を特徴とする。更に、炉を加熱し、プロセス管を駆動するために、45キロワット(kW)の電力供給源が提供されていてもよい。また、Harper回転型管炉には、C. W. Brabender Instruments, Inc. (サウスハッケンサク、ニュージャージー州)から商業的に入手可能なBrabenderロスインウェイト式供給系(モデルNo. H31-FW33/50)が取り付けられていてもよい。

【0045】

装置10の好ましい態様を図1に示し、これまで説明してきたが、装置10の他の態様も本発明の範囲内にあるものと企図されることは理解すべきである。更に、装置10は、種々の製造業者からの任意の適する構成要素を含んでもよく、本明細書中に提供されるものに限定されないことも理解すべきである。実際に、装置10を大規模又は工業規模の製造のために設計する場合、種々の構成要素は、具体的に製造されてもよく、その仕様は、これに限定されないが、その規模などの種々の設計事項に依存するだろう。

【0046】

モリブデン金属を製造するための方法

本発明にしたがってモリブデン金属生成物12を製造するために使用してもよい装置10とその好ましい態様を説明してきたが、ここで、モリブデン金属生成物12を製造するための方法の一態様に注目を向ける。概観として、図1に関して、前駆体材料14は、好ましくは、炉16内に導入し、その加熱ゾーン20、21及び22を通り、更にその冷却ゾーン23を通して移動させる。プロセスガス62は、好ましくは、前駆体材料14及び中間材料30との反応のために炉16内に導入する。前駆体材料14及び中間材料30は、本方法の好ましい態様に関して以下により詳細に説明するように、その中のプロセスガス62と反応して、モリブデン金属生成物12が製造される。

【0047】

好ましい態様にしたがえば、前駆体材料14は、酸化モリブデン(MoO_3)のナノ粒子を含む。酸化モリブデンのナノ粒子は、好ましくは、約 $25 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ の典型的な表面積対質量比を有する。これらの酸化モリブデンのナノ粒子を前駆体材料14として使用する場合、本発明の方法の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 $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積対質量比を有するものとして、特徴付けることができる。また、モリブデン金属生成物12は、寸法が均一であるものとして特徴付けることができる。

【0048】

上記説明した酸化モリブデンのナノ粒子は、本出願と同じ出願人により所有される2002年10月22日付けで発行された、Khan, et al.の米国特許第6,468,497号「酸化モリブデンのナノ粒子を製造するための方法」(この特許が開示するすべてについて本明細書中に援用される)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。酸化モリブデンのナノ粒子は、Climax Molybdenum Company(フォートマディソン、アイオワ州)により製造され、ここから商業的に入手可能である。

【0049】

しかし、本発明の他の態様にしたがえば、前駆体材料14は任意の適するグレード又は形態の酸化モリブデン(MoO_3)を含んでもよいことは理解すべきである。例えば、前駆体材料14は、 $0.5 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ の寸法であってもよい。前駆体材料14の選択は、モリブデン金属生成物12の所望の特徴(例えば、表面積対質量比、寸法、純度、等)を含むがこれらに限定されない種々の設計考慮事項に依存する。一般的には、モリブデン金属生成物12の表面積対質量比は、前駆体材料14の表面積対質量比に比例し、典型的には $1.5 \sim 4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0050】

ここで図2をみると、プロセス管34(その壁74が図示されている)がプロセス管34の三つの断面部分において示されている。図2に示される各々の断面部分は、それぞれ、炉16の三つの加熱ゾーン20、21及び22の各々から採取されている。方法の好ま

10

20

30

40

50

しい態様にしたがえば、前駆体材料 1 4 は、プロセス管 3 4 内に導入され、炉 1 6 の三つの加熱ゾーン 2 0 , 2 1 及び 2 2 (すなわち、図 2 において、加熱ゾーン 1、加熱ゾーン 2 及び加熱ゾーン 3) の各々を通過して移動する。プロセス管 3 4 は、装置 1 0 の態様に関してこれまでにより詳細に説明したように、回転及び/又は傾斜させて、その中の前駆体材料 1 4 の移動及び混合を促進させてもよい。更に、プロセスガス 6 2 もプロセス管 3 4 内に導入する。好ましくは、プロセスガス 6 2 は、これまでにより詳細に説明した装置 1 0 の態様にしたがって達成されるように、前駆体材料 1 4 がプロセス管 3 4 を通過して移動する方向 2 6 に対して反対又は向流の方向 2 8 にプロセス管 3 4 を通過して流れる。

【 0 0 5 1 】

前駆体材料 1 4 が第一の加熱ゾーン 2 0 を通過して移動すると、プロセスガス 6 2 と混合し、これと反応して、中間生成物 3 0 を形成する。この反応は、図 2 の加熱ゾーン 2 0 (加熱ゾーン 1) において矢印 7 0 で説明する。より特定的には、第一の加熱ゾーン 2 0 (加熱ゾーン 1) における反応は、固体の酸化モリブデン (MoO_3) がプロセスガス 6 2 中の還元性ガス 6 4 (例えば、水素ガス) により還元されて、固体の二酸化モリブデン (MoO_2) (すなわち、図 2 の中間生成物 3 0) と、例えば、還元性ガス 6 4 が水素ガスの場合は水蒸気とを形成するものと説明される。前駆体材料 1 4 と還元性ガス 6 4 との間の反応は、次の化学式により表すことができる：



第一の加熱ゾーン 2 0 における温度は、好ましくは、プロセス管 3 4 の内部の圧力に関して、前駆体材料 1 4 の蒸気温度、及び第一の加熱ゾーン 2 0 (加熱ゾーン 1) において形成されるあらゆる中間材料 3 0 の蒸気温度よりも低い温度に維持される。前駆体材料 1 4 及び/又は中間材料 3 0 を過温することにより、反応はその表面のみで起こる可能性がある。得られる表面反応により、モリブデン金属のビーズが形成される原因となり、未反応の前駆体材料 1 4 及び/又は中間材料 3 0 をその中に封じ込めてしまう。これらのビーズは、純粋なモリブデン金属生成物 1 2 へと転化させるために、より長い時間及び/又はより高い加工温度を必要とするので、効率は低減し、製造のコストは増加する。

【 0 0 5 2 】

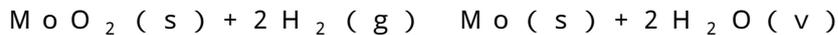
第一の加熱ゾーン 2 0 (加熱ゾーン 1) における前駆体材料 1 4 及び還元性ガス 6 4 の間の反応は発熱反応であることから、第一の加熱ゾーン 2 0 の温度は、好ましくは、他の二つの加熱ゾーン 2 1 及び 2 2 よりも低い温度に維持する。すなわち、第一の加熱ゾーン 2 0 における反応の間に熱が放出される。

【 0 0 5 3 】

第二の加熱ゾーン 2 1 (加熱ゾーン 2) は、好ましくは、第一の加熱ゾーン 2 0 (加熱ゾーン 1) と第三の加熱ゾーン 2 2 (加熱ゾーン 3) の間の遷移ゾーンとして提供される。すなわち、第二の加熱ゾーン 2 1 における温度は、第一の加熱ゾーン 2 0 より高い温度に維持されるが、好ましくは、第三の加熱ゾーン 2 2 より低い温度に維持される。かくして、中間材料 3 0 及び未反応前駆体材料 1 4 の温度は、第三の加熱ゾーン 2 2 への導入のために徐々に上昇していく。第二の加熱ゾーン 2 1 なしでは、中間材料 3 0 及び未反応前駆体材料 1 4 の第一の加熱ゾーン 2 0 (加熱ゾーン 1) の低温から第三の加熱ゾーン 2 2 (加熱ゾーン 3) の高温への中間的な移動により、未反応材料のビーズが形成される原因となりうる。これらのビーズの不利益はすでに説明した。また、モリブデン金属生成物が塊になり、不所望な生成物である「チャック」がもたらされる場合がある。

【 0 0 5 4 】

中間材料 3 0 が第三の加熱ゾーン 2 2 (加熱ゾーン 3) 内に移動すると、プロセスガス 6 2 と混合し続け、これと反応して、図 2 において矢印 7 2 で説明するように、モリブデン金属生成物 1 2 が形成される。より特定的には、第三の加熱ゾーン 2 2 (加熱ゾーン 3) における反応は、固体の二酸化モリブデン (MoO_2) がプロセスガス 6 2 中の還元性ガス 6 4 (例えば、水素ガス) により還元されて、固体のモリブデン金属生成物 (Mo) と、例えば、還元性ガス 6 4 が水素ガスの場合は水蒸気とを形成するものと説明される。中間材料 3 0 とプロセスガス 6 2 との間の反応は、次の化学式により表すことができる：



第三の加熱ゾーン 22 (加熱ゾーン 3) における中間材料 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、この反応の間に熱が消費される。したがって、第三の加熱ゾーン 22 のエネルギー入力、好ましくは、第三の加熱ゾーン 22 における吸熱反応が必要とする追加の熱を提供するように調節される。

【0055】

これまでに説明した反応により製造されるモリブデン金属 12 を、まだ熱い間に (例えば、第三の加熱ゾーン 22 を出ると同時に) すぐに大気環境へと導入する場合、一又はそれより多い大気の構成要素と反応する可能性がある。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度酸化される場合がある。したがって、モリブデン金属生成物 12 は、好ましくは、冷却ゾーン 23 を通って移動させる。また、好ましくは、プロセスガス 62 を冷却ゾーン 23 に流し、その結果、熱いモリブデン金属生成物 12 を還元性環境において冷却し、モリブデン金属生成物 12 の再度の酸化 (例えば、 MoO_2 及び / 又は MoO_3 を形成する) の発生を少なくするか又は排除する。また、取り扱い目的のために、冷却ゾーン 23 を提供して、モリブデン金属生成物 12 を冷却してもよい。

10

【0056】

以下に説明するように、第一の加熱ゾーン 20 (加熱ゾーン 1) における反応は、主として、前駆体材料 14 を還元して、中間材料 30 を形成するものである。また、これまでに説明したように、第二の加熱ゾーン 21 (加熱ゾーン 2) は、主として、第一の加熱ゾーン 20 において生成された中間材料 30 のための第三の加熱ゾーン 22 (加熱ゾーン 3) へと導入する前の遷移ゾーンとして提供される。更に、これまでに説明したように、第三の加熱ゾーン 22 における反応は、主として、中間材料 30 を更に還元して、モリブデン金属生成物 12 を形成するものである。しかし、図 2 に示す加熱ゾーン 20, 21 及び 22 の各々における反応についてのこれまでの説明は、本発明の方法の単なる例示である。

20

【0057】

当業者にとっては容易に明らかであるように、これらの反応は、矢印 70, 71 及び 72 で説明したように、三つの加熱ゾーン 20, 21 及び 22 の各々において起こりうることは理解すべきである。すなわち、一部のモリブデン金属生成物 12 は、第一の加熱ゾーン 20 及び / 又は第二の加熱ゾーン 21 において形成されうる。同様に、一部の未反応前駆体材料 16 が、第二の加熱ゾーン 21 及び / 又は第三の加熱ゾーン 22 内に導入される。また、一部の反応は、冷却ゾーン 23 において更に起こりうる。

30

【0058】

当業者にとっては容易に明らかであるように、任意の未反応還元性ガス 64 及び不活性ガス 65 も排出物中に排出される。同様に、水素以外の還元性ガス 64 を使用する場合、酸化モリブデンから除かれた酸素と組み合わせられた還元剤も排出物中に放出される。

【0059】

図 2 に説明した炉 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を表 1 に示す範囲内の値に設定した場合に、前駆体材料 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は銘記すべきである。

40

【0060】

【表 1】

表 1

パラメータ	設定
プロセス管傾斜	0.5~1.2°
プロセス管回転速度	1回転あたり18~100秒
温度	
-ゾーン1	540~600℃
-ゾーン2	760~820℃
-ゾーン3	980~1050℃
プロセス管流速	1時間あたり60~120立方フィート

10

【0061】

プロセスパラメータを、本発明の教示に基づいて当業者が容易に決定できるように、表1中で上に与えた範囲の外部に調節した場合も、モリブデン金属生成物12を製造できることは理解すべきである。

【0062】

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は、前駆体材料14、中間材料30、及び/又は他の汚染材料(図示せず)を生成物から除去するために、必ずしもふるいにかけない。すなわち、好ましくは、前駆体材料14の100%を純粋なモリブデン金属生成物12へと完全に転化する。しかし、本発明の態様にしたがえば、モリブデン金属生成物12は、ふるいにかけて、方法の間に塊になりうる過大の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をふるいにかけるか否かは、これらに限定されないが、モリブデン金属生成物12の最終用途、前駆体材料14の純度、及び/又は粒子寸法などの設計考慮事項に依存する。

20

【0063】

本発明の教示にしたがってモリブデン金属生成物12を製造するための方法の一態様を、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において、前駆体材料14を炉内16に導入することができる。これまでに説明したように、前駆体材料14は、好ましくは、炉16を通過して伸張するプロセス管34へと供給することにより、炉16内に導入する。工程82において、前駆体材料14を炉16を通過して移動させる。これまでに説明したように、前駆体材料14は、好ましくは、炉16の三つの加熱ゾーン20、21及び22を通り、更に冷却ゾーン23を通過して移動させる(例えば、プロセス管34の内部で)。工程84において、還元性ガス64を炉16内に導入することができる。また、これまでに説明したように、還元性ガス64は、好ましくは、プロセス管34内に導入し、好ましくは、前駆体材料14が炉16を通過して移動する方向26と反対又は向流の方向28にプロセス管34内を流す。したがって、工程86により説明し、図2に関してこれまでにより詳細に説明したように、前駆体材料14が還元され、モリブデン金属12が生成される。

30

40

【0064】

図3に関して示し説明した工程は、モリブデン金属12を製造するための方法の一態様の単なる例示であることは理解すべきである。また、方法の他の態様も本発明の範囲内にあるものとして企図される。また、方法の別の態様は、前駆体材料14を炉16内に供給するためのプロセス管34を傾斜させる工程も含む。同様に、方法の別の態様は、装置10に関してより詳細にこれまでに説明したように、前駆体材料14を回転させて42、前駆体材料14がプロセス管34を通る移動を促進させ、また、その反応を高めてもよい。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んでもよい。例えば、そのような方法の態様は、プロセスガス62を炉16からスクラバー66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んでもよい。また、更に他の態様も本発明の範

50

圈内にあるものとして企図される。実際に、モリブデン金属生成物を製造するための方法の更に他の態様は、本発明の教示に基づいて当業者には容易に明らかになるだろうことが予期される。

【0065】

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、ここで、モリブデン金属の特徴を示し、更に詳細に説明する。

【0066】

従来技術

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を示す。図4は、一般に走査型電子顕微鏡法と呼ばれる方法において、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてもたらされる像である。図4において容易にわかるように、モリブデン金属の個々の粒子は、寸法と形状が互いに広く変動している。モリブデン金属の寸法は、粒子の平均長さ又は平均径で表すことができるが(例えば、走査型電子顕微鏡により測定して)、一般的には、寸法と表面積との間の相関関係により、単位質量あたりの表面積でモリブデン金属の寸法を表すのがより有用である。

10

【0067】

単位重量あたりの粒子表面積の測定は、BET分析により得ることができる。よく知られているように、BET分析は、Brunauer, Emmett, 及びTeller(これにより、BET)により開発された多分子層吸着を用いたラングミュア等温式の拡張に関係する。

20

【0068】

図4に示し、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分析手法にしたがって測定して、約0.8平方メートル/グラム(m^2/g)の表面積を特徴とする。別の態様では、他のタイプの測定法を使用して、粒子特徴を測定してもよい。

【0069】

新規な形態のモリブデン金属生成物

図5は、本発明の一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において容易にみられるように、モリブデン金属12の個々の粒子は、一般的には、細長いか、又はその平均径より大きい平均長さを有する円筒状の形状を含む。また、モリブデン金属生成物12は、実質的には、寸法及び形状が均一である。例えば、図5に示すふるいにかけていないモリブデン金属生成物12のうち50%は、24.8マイクロメートル(μm)の平均寸法を有し、図5に示すふるいにかけていないモリブデン金属生成物12のうち99%は、194 μm より小さい平均寸法を有する。生成物の塊をばらばらになるまで粉碎したあと、ふるいにかけていないモリブデン金属生成物12は、1.302 μm の全体平均寸法を有し、ふるいにかけていないモリブデン金属生成物12のうち50%は、1.214 μm より小さい平均寸法を有し、ふるいにかけていないモリブデン金属生成物12のうち99%は、4.656 μm より小さい平均寸法を有する。

30

【0070】

また、モリブデン金属生成物12の寸法は、粒子の平均長さ又は平均径で表すことができるが(例えば、走査型電子顕微鏡により測定して)、一般的には、寸法と表面積との間の相関関係により、単位質量あたりの表面積でモリブデン金属の寸法を表すのがより有用である。

40

【0071】

図5に関して示し説明するモリブデン金属生成物12は、本発明の方法及び装置の一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分析手法にしたがって測定して、約2.5 m^2/g の表面積を特徴とする。また、粒子特徴を決定するために他のタイプの測定法を使用してもよい。

以下の実施例2~4では、プロセス管傾斜が実施例1の1°から0.3°に減少している。前駆体供給速度は、実施例2及び3では1分あたり9グラムに増加され、一方、実施

50

例 4 では 1 分あたり 5 グラムに減少された。実施例 2 ~ 4 では、ゾーン 1 ~ 3 の温度を表 3 ~ 5 に記載されているように変化させた。概して、ゾーン 2 及び 3 の温度の低下は、粒子の表面積対質量比 (BET 分析による) を増加させ、粒子の平均寸法を減少させた。特に、実施例 2 ~ 4 で生成した粒子の平均寸法は、概して約 $1.6 \mu\text{m}$ より小さく、特に約 $1 \mu\text{m}$ ~ 約 $1.6 \mu\text{m}$ である。表面積対質量比は、概して約 $2.1 \text{m}^2 / \text{g}$ より大きく、特に約 $2.1 \text{m}^2 / \text{g}$ ~ 約 $4.1 \text{m}^2 / \text{g}$ である。

実施例 2 ~ 4 で生成したモリブデン金属の粒子は、平均粒子寸法について、狭い寸法分布 (分布の程度) を有している。平均粒子寸法周りの粒子寸法分布は、通例、D90/D10 比で示される。D90 値 (D90 寸法) は、粒子の 90% がその寸法より小さいことを意味する。D10 値 (D10 寸法) は、粒子の 10% がその寸法より小さいことを意味する。実施例 2 ~ 4 で生成したモリブデン金属の粒子は、約 3 より大きい、特に、約 2 ~ 約 3 の範囲の D90/D10 粒子寸法分布比を有する。

【0072】

実施例 1

この実施例 1 において、前駆体材料は、代表的寸法が $25 \sim 35 \text{m}^2 / \text{g}$ である酸化モリブデン (MoO_3) のナノ粒子を含んでいた。かかる酸化モリブデンのナノ粒子は、本出願と同じ出願人により所有される 2002 年 10 月 22 日付けで発行された米国特許第 6,468,497 号「酸化モリブデンのナノ粒子を製造するための方法」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。この実施例において前駆体材料として使用される酸化モリブデンのナノ粒子は、Climax Molybdenum Company (フォートマディソン、アイオワ州) により製造され、ここから商業的に入手可能である。

【0073】

以下の装置をこの実施例のために使用する: C. W. Brabender Instruments, Inc. (サウスハッケンサック、ニュージャージー州) から商業的に入手可能な Brabender ロスインウェイト式供給系 (モデル No. H31-FW33/50); 及び Harper International Corporation (ランカスター、ニューヨーク州) から商業的に入手可能な Harper 回転型管炉 (モデル No. HOU-6D60-RTA-28-F)。Harper 回転型管炉は、三つの独立して制御される長さ 50.8cm (20in) の加熱ゾーンを含み、 305cm (120in) の HT 合金製の管がその加熱ゾーンの各々を通して伸張していた。したがって、この実施例では、全体で 152cm (60in) の加熱と 152cm (60in) の冷却が提供された。

【0074】

この実施例においては、Brabender ロスインウェイト式供給系を用いて、Harper 回転型管炉の HT 合金製の管へと前駆体材料を供給した。HT 合金製管は、回転させ、また傾斜させて (以下、表 2 を参照のこと)、Harper 回転型管炉を通る前駆体材料の移動を促進させ、前駆体材料とプロセスガスとの混合を促進させた。プロセスガスは、前駆体材料が HT 合金製管を通して移動する方向に対して反対又は向流の方向に、HT 合金製管を通して導入した。この実施例においては、プロセスガスは、還元剤としての水素ガスと不活性キャリアガスとしての窒素ガスを含んでいた。排出ガスは、水スクラッパーを通して泡立たせて、およそ 11.4cm (4.5in) の水圧 (ゲージ) に炉の内部を維持した。

【0075】

パラメータを表 2 に示す値に設定した場合に、前駆体材料からモリブデン金属生成物への最適な転化が起こった。

【0076】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

パラメータ	設定
前駆体供給速度	1分あたり5~7グラム
プロセス管傾斜	1°
プロセス管回転速度	1回転あたり20秒
温度	
-ゾーン1	555℃
-ゾーン2	800℃
-ゾーン3	1000℃
プロセス管流速	1時間あたり80立方フィート

10

【0077】

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、図5に示し、この図に関してこれまでに説明している。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、均一な寸法を特徴とする。すなわち、図5に示すふるいにかけていないモリブデン金属生成物12の50%は、 $24.8 \mu\text{m}$ 未満の平均寸法を有し、図5に示すふるいにかけていないモリブデン金属生成物12の99%は、 $194 \mu\text{m}$ 未満の平均寸法を有していた。

20

【0078】

実施例2

この実施例においては、前駆体材料は、約 $30 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の代表寸法を有する酸化モリブデン(MoO_3)のナノ粒子を含んでいた。かかる酸化モリブデンのナノ粒子は、本出願と同じ出願人により所有される2002年10月22日付けで発行された米国特許第6,468,497号「酸化モリブデンのナノ粒子を製造するための方法」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。この実施例において前駆体材料として使用される酸化モリブデンのナノ粒子は、Climax Molybdenum Company (フォートマディソン、アイオワ州)により製造され、ここから商業的に入手可能である。

30

【0079】

以下の装置をこの実施例のために使用する:C. W. Brabender Instruments, Inc. (サウスハッケンサック、ニュージャージー州)から商業的に入手可能なBrabenderロスインウェイト式供給系(モデルNo. H31-FW33/50);及びHarper International Corporation (ランカスター、ニューヨーク州)から商業的に入手可能なHarper回転型管炉(モデルNo. HOU-6D60-RTA-28-F)。Harper回転型管炉は、三つの独立して制御される長さ 50.8 cm (20 in)の加熱ゾーンを含み、 305 cm (120 in)のHT合金製の管がその加熱ゾーンの各々を通して伸張していた。したがって、この実施例では、全体で 152 cm (60 in)の加熱と 152 cm (60 in)の冷却が提供された。

40

【0080】

この実施例においては、Brabenderロスインウェイト式供給系を用いて、Harper回転型管炉のHT合金製の管へと前駆体材料を供給した。HT合金製管は、1回転あたり20秒で回転させ、また 0.3° まで傾斜させて(以下、表3を参照のこと)、Harper回転型管炉を通る前駆体材料の移動を促進させ、前駆体材料とプロセスガスとの混合を促進させた。しかし、他の管傾斜の場合に申し分のない結果を得ることができる(例えば、約 $0.2^\circ \sim 0.4^\circ$)。プロセスガスは、前駆体材料がHT合金製管を通して移動する方向に対して反対又は向流の方向に、HT合金製管を通して導入した。この実施例においては、プロセスガスは、還元剤としての水素ガスと不活性キャリアガスとしての窒素ガスを含んでいた。排出ガスは、水スクラッパーを通して泡立たせて、およそ 11.4 cm (4.5

50

i n) の水圧 (ゲージ) に炉の内部を維持した。

【0081】

パラメータを表3に示す値に設定した場合に、前駆体材料からモリブデン金属生成物への最適な転化が起こった。

【0082】

【表3】

表3

パラメータ	設定
前駆体供給速度	1分あたり9.0グラム
プロセス管傾斜	0.3°
プロセス管回転速度	1回転あたり20秒
温度	
-ゾーン1	600℃
-ゾーン2	800℃
-ゾーン3	1000℃
プロセス管流速	1時間あたり80立方フィート
表面積, BET, m ² /gm	2.0837
ホリバデータ	
ホリバ平均, ミクロン	1.598
D10, ミクロン	0.858
D50, ミクロン	
D90, ミクロン	2.598

【0083】

この実施例2にしたがって製造されたモリブデン金属生成物12は、2.0837m²/g (BET) の表面積対質量比を特徴とする。生成物12の塊をばらばらになるまで粉碎したあとに、ふるいにかけていないモリブデン生成物12は、ホリバレーザ散乱分析器により測定して、1.598μmの全体平均寸法を有していた。実施例2で生成した粒子のD90/D10比は3.028である。

【0084】

実施例3

この実施例3において、前駆体材料は、代表的寸法が25~35m²/gである酸化モリブデン (MoO₃) のナノ粒子を含んでいた。かかる酸化モリブデンのナノ粒子は、本出願と同じ出願人により所有される2002年10月22日付けで発行された米国特許第6,468,497号「酸化モリブデンのナノ粒子を製造するための方法」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。この実施例において前駆体材料として使用される酸化モリブデンのナノ粒子は、Climax Molybdenum Company (フォートマディソン、アイオワ州) により製造され、ここから商業的に入手可能である。

【0085】

以下の装置をこの実施例のために使用する: C. W. Brabender Instruments, Inc. (サウスハッケンサック、ニュージャージー州) から商業的に入手可能なBrabenderロスインウェイト式供給系 (モデルNo. H31-FW33/50); 及びHarper International Corporation (ランカスター、ニューヨーク州) から商業的に入手可能なHarper回転型管炉 (モデルNo. HOU-6D60-RTA-28-F)。Harper回転型管炉は、三つの独立して制御される長さ50.8cm (20in) の加熱ゾーンを含み、305cm (120in) のHT合金製の管がその加熱ゾーンの各々を通して伸張していた。したがって、この実施例では、全体で152cm (60in) の加熱と152cm (60in) の冷却が提供された。

【0086】

この実施例においては、Brabenderロスインウェイト式供給系を用いて、Harper回転型

管炉のHT合金製の管へと前駆体材料を供給した。HT合金製管は、1回転あたり20秒で回転させ、また0.3°まで傾斜させて(以下、表4を参照のこと)、Harper回転型管炉を通る前駆体材料の移動を促進させ、前駆体材料とプロセスガスとの混合を促進させた。しかし、他の管傾斜の場合に申し分のない結果を得ることができる(例えば、約0.2°~約0.4°)。プロセスガスは、前駆体材料がHT合金製管を通して移動する方向に対して反対又は向流の方向に、HT合金製管を通して導入した。この実施例においては、プロセスガスは、還元剤としての水素ガスと不活性キャリアガスとしての窒素ガスを含んでいた。排出ガスは、水スクラッパーを通して泡立たせて、およそ11.4cm(4.5in)の水圧(ゲージ)に炉の内部を維持した。

【0087】

パラメータを表4に示す値に設定した場合に、前駆体材料からモリブデン金属生成物への最適な転化が起こった。

【0088】

【表4】

表4

パラメータ	設定
前駆体供給速度	1分あたり9.0グラム
プロセス管傾斜	0.3°
プロセス管回転速度	1回転あたり20秒
温度	
-ゾーン1	600℃
-ゾーン2	790℃
-ゾーン3	900℃
プロセス管流速	1時間あたり80立方フィート
表面積, BET, m ² /gm	3.412
ホリバデータ	
ホリバ平均, ミクロン	1.019
D10, ミクロン	0.681
D50, ミクロン	
D90, ミクロン	1.422

【0089】

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、3.412m²/g(BET)の表面積対質量比を特徴とする。生成物12の塊をばらばらになるまで粉碎したあとに、ふるいにかけていないモリブデン生成物12は、ホリバレーザ散乱分析器により測定して、1.019μmの全体平均寸法を有していた。実施例3で生成した粒子のD90/D10比は2.088である。

【0090】

実施例4

この実施例4において、前駆体材料は、代表的寸法が25~35m²/gである酸化モリブデン(MoO₃)のナノ粒子を含んでいた。かかる酸化モリブデンのナノ粒子は、本出願と同じ出願人により所有される2002年10月22日付けで発行された米国特許第6,468,497号「酸化モリブデンのナノ粒子を製造するための方法」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。この実施例において前駆体材料として使用される酸化モリブデンのナノ粒子は、Climax Molybdenum Company(フォートマディソン、アイオワ州)により製造され、ここから商業的に入手可能である。

【0091】

以下の装置をこの実施例のために使用する:C. W. Brabender Instruments, Inc.(サウスハッケンサック、ニュージャージー州)から商業的に入手可能なBrabenderロスイン

10

20

30

40

50

ウェイト式供給系（モデルNo. H31-FW33/50）；及びHarper International Corporation（ランカスター、ニューヨーク州）から商業的に入手可能なHarper回転型管炉（モデルNo. HOU-6D60-RTA-28-F）。Harper回転型管炉は、三つの独立して制御される長さ50.8 cm（20 in）の加熱ゾーンを含み、305 cm（120 in）のHT合金製の管がその加熱ゾーンの各々を通して伸張していた。したがって、この実施例では、全体で152 cm（60 in）の加熱と152 cm（60 in）の冷却が提供された。

【0092】

この実施例においては、Brabenderロスインウェイト式供給系を用いて、Harper回転型管炉のHT合金製の管へと前駆体材料を供給した。HT合金製管は、1回転あたり20秒で回転させ、また0.3°まで傾斜させて（以下、表5を参照のこと）、Harper回転型管炉を通る前駆体材料の移動を促進させ、前駆体材料とプロセスガスとの混合を促進させた。しかし、他の管傾斜の場合に申し分のない結果を得ることができる（例えば、約0.2°～約0.4°）。プロセスガスは、前駆体材料がHT合金製管を通して移動する方向に対して反対又は向流の方向に、HT合金製管を通して導入した。この実施例においては、プロセスガスは、還元剤としての水素ガスと不活性キャリアガスとしての窒素ガスを含んでいた。排出ガスは、水スクラッパーを通して泡立たせて、およそ11.4 cm（4.5 in）の水圧（ゲージ）に炉の内部を維持した。

【0093】

パラメータを表5に示す値に設定した場合に、前駆体材料からモリブデン金属生成物への最適な転化が起こった。

【0094】

【表5】

表5

パラメータ	設定
前駆体供給速度	1分あたり5.0グラム
プロセス管傾斜	0.3°
プロセス管回転速度	1回転あたり20秒
温度	
-ゾーン1	600℃
-ゾーン2	750℃
-ゾーン3	850℃
プロセス管流速	1時間あたり80立方フィート
表面積, BET, m ² /gm	4.106
ホリバデータ	
ホリバ平均, ミクロン	1.005
D10, ミクロン	0.618
D50, ミクロン	
D90, ミクロン	1.468

【0095】

この実施例にしたがって製造されるモリブデン金属生成物12は、表面積対質量比が4.106 m²/g（BET）であることを特徴とする。生成物12の塊をばらばらになるまで粉碎したあと、ふるいにかけていないモリブデン金属生成物12は、ホリバ・レーザー散乱分析器により測定して、1.005 μmの全体平均寸法を有していた。実施例4で生成した粒子のD90/D10比は2.375である。

【0096】

本明細書中に説明した新規な形態のモリブデン金属は、比較的大きい表面積対質量比を有し、寸法が比較的均一であることは明らかである。同様に、本明細書中に説明したモリブデン金属の製造のための装置及び方法を使用して、連続的な単一段階の様式でモリブデ

ン金属を製造できることは明らかである。結果として、特許請求の範囲に記載された本発明は、モリブデン金属技術における重要な開発を示している。本明細書中に本発明の種々の好ましい態様を示してきたが、本発明に対しては、依然として本発明の範囲内にある適する変更が施されることが予期される。したがって、本発明は、本明細書中に示し説明した態様に限定されるものと考えるべきではなく、特許請求の範囲には、従来技術に限定される範囲を除外して、本発明の更なる他の態様が含まれるものと解釈すべきであることが意図されている。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】図1は、本発明にしたがったモリブデン金属を製造するための装置の一態様の概略断面図である。

10

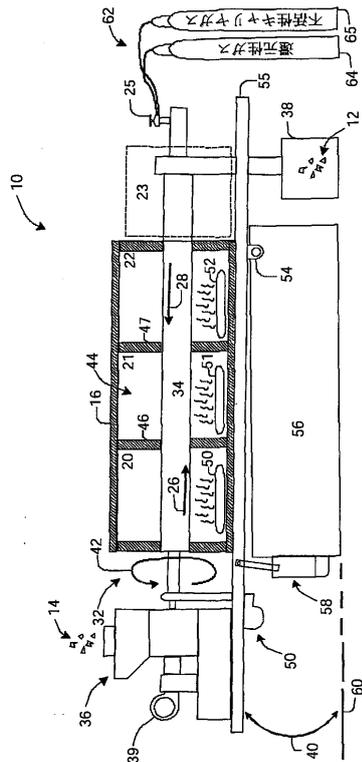
【図2】図2は、本発明にしたがったモリブデン金属製造を説明する、プロセス管の3つの区画の断面図である。

【図3】図3は、本発明にしたがったモリブデン金属を製造するための方法の一態様を説明するフローチャートである。

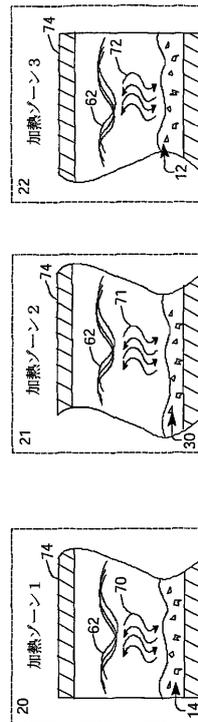
【図4】図4は、従来技術の方法にしたがって製造することができるモリブデン金属の走査型電子顕微鏡像である。

【図5】図5は、本発明の一態様にしたがって製造することができる新規な形態のモリブデン金属の走査型電子顕微鏡像である。

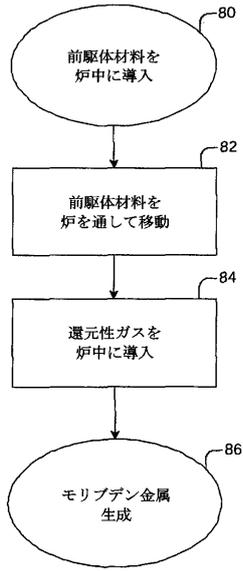
【図1】



【図2】

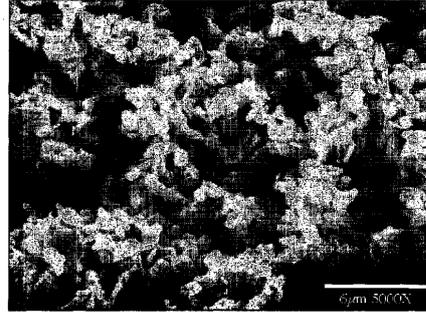


【図3】



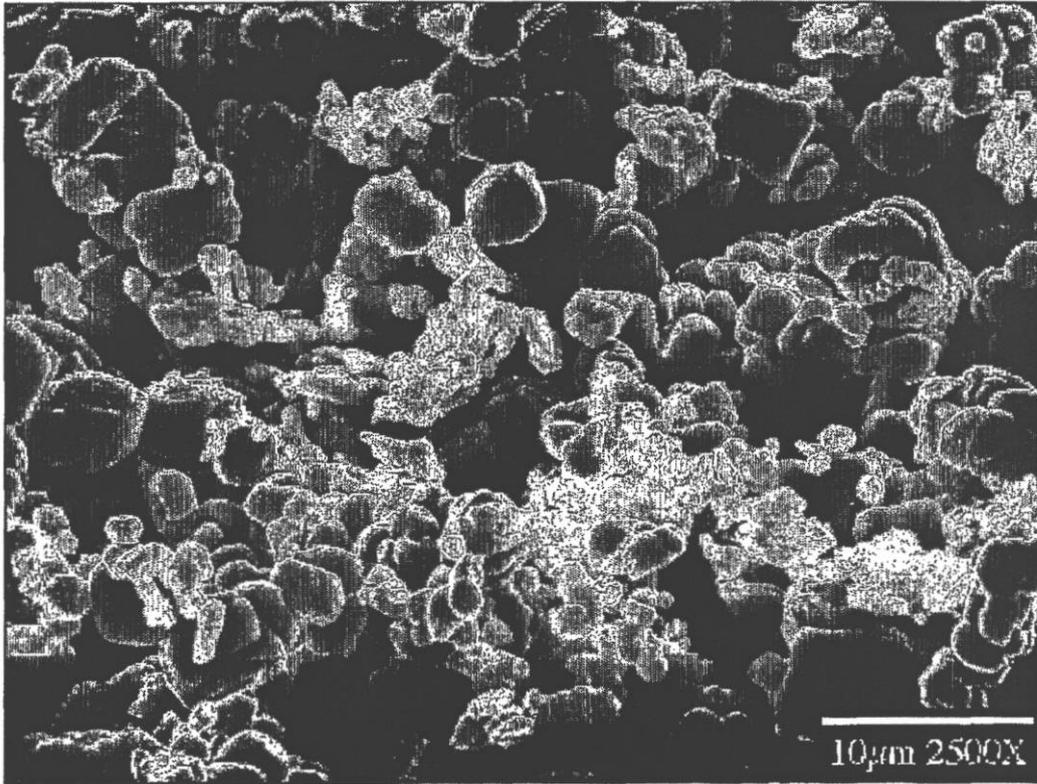
【図5】

FIG. 5



【図4】

従来技術



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
F 2 7 B 7/32 (2006.01) F 2 7 B 7/32
F 2 7 B 7/34 (2006.01) F 2 7 B 7/34

(74)代理人 100133765

弁理士 中田 尚志

(72)発明者 カーン, モハメド・エイチ

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

(72)発明者 トーベ, ジョエル

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 6 6 1

(72)発明者 ジョンソン, ローヤル・エム, ジュニア

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 7 3 7, トゥーソン, ウエスト・ハーディ・ロード 3 0 2

合議体

審判長 山田 靖

審判官 佐藤 陽一

審判官 小川 進

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 9 3 1 5 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

B22F 9/22

C22B 1/00- 61/00