

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7469354号
(P7469354)

(45)発行日 令和6年4月16日(2024.4.16)

(24)登録日 令和6年4月8日(2024.4.8)

(51)国際特許分類		F I		
B 2 2 F	9/30 (2006.01)	B 2 2 F	9/30	Z
B 0 1 J	23/745 (2006.01)	B 0 1 J	23/745	M
B 2 2 F	1/00 (2022.01)	B 2 2 F	1/00	M
		B 2 2 F	1/00	S

請求項の数 3 (全9頁)

(21)出願番号	特願2022-55626(P2022-55626)	(73)特許権者	000006208
(22)出願日	令和4年3月30日(2022.3.30)		三菱重工業株式会社
(65)公開番号	特開2023-147875(P2023-147875 A)	(74)代理人	110000785
(43)公開日	令和5年10月13日(2023.10.13)		S S I P 弁理士法人
審査請求日	令和6年2月6日(2024.2.6)	(72)発明者	田中 敦
早期審査対象出願			東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内
		(72)発明者	安武 聡信
			東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内
		(72)発明者	久保田 崇史
			東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内
		(72)発明者	清澤 正志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微細金属粒子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属粒子を準備するステップと、
炭化水素を含む供給ガスを前記金属粒子に供給し、600 ~ 900 の温度範囲で前記供給ガスと前記金属粒子とを接触させるステップと、
前記供給ガスを不活性ガスに切り替えて、該不活性ガスを前記金属粒子に供給し、前記温度範囲内の温度を600 未満に低下するステップと、
前記温度範囲内の温度を600 未満に低下した後、再び前記温度範囲内の温度に上昇させるステップと、
再び前記温度範囲内の温度に上昇させた後に、前記不活性ガスを前記供給ガスに切り替えて、前記供給ガスを前記金属粒子に供給し、前記供給ガスと前記金属粒子とを接触させるステップと
を含み、
前記金属粒子を形成する金属は鉄である、微細金属粒子の製造方法。

【請求項2】

炭化水素の転化率を測定するステップを含み、
測定された前記転化率が予め決められた設定値以上となったら、前記温度範囲内の温度を600 未満に低下した後、再び前記温度範囲内の温度に上昇させる、請求項1に記載の微細金属粒子の製造方法。

【請求項3】

前記供給ガスは、
90 vol %のメタンと、
10 vol %の2以上の炭素を含む炭化水素と
を含む、請求項1または2に記載の微細金属粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、微細金属粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属を微粒化する技術として、固体金属の粉碎や、溶融した金属を噴射冷却するアトマイズ法（例えば、特許文献1参照）等がある。しかしながら、従来の多くの技術はマイクロメートルオーダーの粒径までの微粒化技術であり、サブマイクロオーダーの粒径まで金属を微粒化することには不向きである。これに対し、本開示の発明者らの研究により、金属粒子を触媒として炭化水素の直接分解を行うと、金属がサブマイクロオーダーの粒径まで微細化できることを明らかにしている（本願出願人により出願された特願2021-177811号）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2018-141223号公報（0031段落）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、本開示の発明者らの研究では、金属粒子を触媒として炭化水素の直接分解を行うことにより、金属がサブマイクロオーダーの粒径まで微細化できることは明らかになったものの、さらに効率的に金属をサブマイクロオーダーの粒径まで微細化することが望まれている。

【0005】

上述の事情に鑑みて、本開示の少なくとも1つの実施形態は、効率的に金属をサブマイクロオーダーの粒径まで微粒化することができる微細金属粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、本開示に係る微細金属粒子の製造方法は、金属粒子を準備するステップと、炭化水素を含む供給ガスを前記金属粒子に供給し、600～900の温度範囲で前記供給ガスと前記金属粒子とを接触させるステップと、前記供給ガスを不活性ガスに切り替えて、該不活性ガスを前記金属粒子に供給し、前記温度範囲内の温度を600未満に低下するステップと、前記温度範囲内の温度を600未満に低下した後、再び前記温度範囲内の温度に上昇させるステップと、再び前記温度範囲内の温度に上昇させた後に、前記不活性ガスを前記供給ガスに切り替えて、前記供給ガスを前記金属粒子に供給し、前記供給ガスと前記金属粒子とを接触させるステップとを含み、前記金属粒子を形成する金属は鉄である。

【発明の効果】

【0007】

本開示の微細金属粒子の製造方法によれば、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の触媒として金属粒子が機能する。この触媒作用の過程で、生成した水素による水素侵食によって金属粒子に粒界が生じ、この粒界を起点として、金属粒子から微粒子がマイグレーションにより移動し、生成したカーボンと反応して金属カーバイドが形成される。水素侵食に伴って金属のカーバイド化が進行し、サブマイクロオーダーの粒径の微粒子

10

20

30

40

50

に分割されていく。生成したカーボンは、600 ~ 900 の温度範囲では金属中に溶解しているが、温度を600未満に低下する間に、金属へのカーボンの溶解度が低下することによりカーボンが金属の外に追い出される。カーボンが金属の外に追い出される際に金属粒子が破壊されるので、温度を低下させない場合に比べて、金属粒子がより微細化される。これにより、温度を再び600 ~ 900 の温度範囲に上昇させた後の触媒活性が向上するので、効率的に金属をサブミクロンオーダーの粒径まで微粒化することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本開示の一実施形態に係る微細金属粒子の製造方法を実施するための装置の構成模式図である。

10

【図2】本開示の一実施形態に係る微細金属粒子の製造方法の効果を検証するための実験装置の構成模式図である。

【図3】実施例1及び2並びに比較例1及び2の実験における供給ガス転化率の経時変化を示すグラフである。

【図4】実施例1及び2の実験において、温度低下前後の供給ガス転化率の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本開示の実施形態による微細金属粒子の製造方法について、図面に基づいて説明する。以下で説明する実施形態は、本開示の一態様を示すものであり、この開示を限定するものではなく、本開示の技術的思想の範囲内で任意に変更可能である。

20

【0010】

<本開示の発明者らの先行研究による知見>

本願出願人の先願（特願2021-177811号）では、600 ~ 900 の温度で金属粒子に炭化水素を含むガスを接触させることで、金属をサブミクロンオーダーの粒径まで微粒化できることを明らかにした。この方法では、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の触媒として金属粒子が機能する。この触媒作用の過程で、生成した水素による水素侵食によって金属粒子に粒界が生じ、この粒界を起点として、金属粒子から微粒子がマイグレーションにより移動し、生成したカーボンと反応して金属カーバイドが形成される。水素侵食に伴って金属のカーバイド化が進行し、サブミクロンオーダーの粒径の微粒子に分割されていく。このようにして、金属をサブミクロンオーダーの粒径まで微粒化することができる。先願では、微粒化できる金属として、鉄、ニッケル、コバルト、又はこれらのうちの少なくとも2つの合金を例示している。この知見に基づき、本開示では以下において、さらに効率的に金属をサブミクロンオーダーの粒径まで微粒化することができる微細金属粒子の製造方法を説明する。

30

【0011】

<本開示の一実施形態に係る微細金属粒子の製造方法を実施するための装置の構成>

図1に示されるように、本開示の一実施形態に係る微細金属粒子の製造方法を実施するための装置1は、微粒化される金属粒子2が収容された反応器3を備えている。反応器3には、反応器3の内部、特に金属粒子2を昇温するための加熱装置4（例えば、スチームが流通するジャケット等）が設けられている。反応器3には、炭化水素を含む供給ガスを反応器3に供給するための供給ライン5と、反応器3から流出する流出ガスが流通する流出ガス流通ライン6とが接続されている。

40

【0012】

金属粒子2を形成する金属は、鉄、ニッケル、コバルト、又はこれらのうちの少なくとも2つの合金である。また、供給ガスは炭化水素のみを含んでもよいが、炭化水素の他に不活性ガス（窒素又は希ガス）を含んでもよい。さらに、炭化水素としては、メタンのみでもよいし、メタンと2以上の炭素を含む少なくとも1種類の炭化水素（エタン、エチレン、プロパン等）との混合物であってもよい。このような混合物を直接分解される炭化水

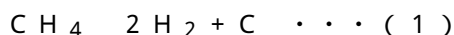
50

素として使用する場合、混合物の組成は、メタンが90vol%であるとともに2以上の炭素を含む少なくとも1種類の炭化水素が10vol%であることが好ましい。

【0013】

<本開示の一実施形態に係る微細金属粒子の製造方法>

次に、本開示の一実施形態に係る微細金属粒子の製造方法について説明する。反応器3内に、微粒化される金属粒子2を収容する。次に、供給ライン5を介して反応器3内に供給ガスを供給し、反応器3内で供給ガスを金属粒子2に接触させる。この際、供給ガス中の炭化水素は、金属粒子2の触媒作用によって水素とカーボンに直接分解される。この分解反応(「直接分解反応」とも言う)における炭化水素としてメタンを例にすると、下記の反応式(1)で表される反応が反応器3内で生じる。



尚、この分解反応を促進するために、加熱装置4によって金属粒子2の温度を600~900の範囲に維持することが好ましい。

【0014】

本開示の製造方法では、供給ガスと金属粒子2との接触中に、温度を600未満に低下した後、再び600~900の範囲に上昇させる。反応式(1)の活性が十分に上がるまでには数時間がかかることから、温度を低下させるタイミングについては、反応式(1)の活性が十分に上がった後が好ましい。反応式(1)の活性が十分に上がるまでに必要な時間が経験上分かっている場合は、反応開始からその時間が経過した後に温度を低下すればよい。そのような時間が分かっている場合には、流出ガス流通ライン6を流通する流出ガスを定期的にサンプリングし、ガスクロマトグラフで流出ガスの組成を分析することにより、炭化水素の転化率の経時変化が得られるので、この経時変化から、温度を下げるタイミングを決定することができる。

【0015】

本開示の製造方法によれば、金属粒子2が炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の触媒として機能する過程で、生成した水素による水素侵食によって金属粒子に粒界が生じ、この粒界を起点として、金属粒子から微粒子がマイグレーションにより移動し、生成したカーボンと反応して金属カーバイドが形成される。水素侵食に伴って金属のカーバイド化が進行し、サブミクロンオーダーの粒径の微粒子に分割されていく。生成したカーボンは、600~900の温度範囲では金属中に溶解しているが、温度を600未満に低下する間に、金属へのカーボンの溶解度が低下することによりカーボンが金属の外に追い出される。カーボンが金属の外に追い出される際に金属粒子が破壊されるので、温度を低下させない場合に比べて、金属粒子がより微細化される。これにより、温度を再び600~900の温度範囲に上昇させた後の触媒活性が向上するので、効率的に金属をサブミクロンオーダーの粒径まで微粒化することができる。尚、反応式(1)の活性が十分に上がった後に温度を下げるのが好ましいと述べたが、鉄の内部に溶解したカーボンが温度の低下によって析出することで活性が向上することからすれば、必ずしも活性が十分に上がった後でなくても、活性が十分に上がる前、少なくとも活性の発現を確認できた後であれば、同様の効果が得られると考えられる。

【実施例】

【0016】

<実験装置の構成>

後述する実施例1及び2並びに比較例1及び2によって、本開示の製造方法の作用効果を検証するが、その検証のために行われる実験で使用する実験装置の構成を図2に示す。実験装置20は、金属粒子2を載置した目皿28を内部に収容する内径16mmの石英製の反応器23を備えている。反応器23は、電気炉24で加熱可能になっている。反応器23には、供給ガス又はアルゴンを供給するための供給ライン25と、供給ガスに含まれる炭化水素の直接分解反応によって生成した水素を含む流出ガスが反応器23から流出後に流通する流出ガス流通ライン26とが接続されている。流出ガス流通ライン26は、流出ガスの組成を測定するためのガスクロマトグラフ27に接続されている。

【 0 0 1 7 】

< 実験方法 >

次に、実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 及び 2 の実験方法について説明する。この実験装置 2 0 において、金属粒子 2 を反応器 2 3 内の目皿 2 8 上に設置した後、反応器 2 3 内をアルゴンで置換した。次に、反応器 2 3 内にアルゴンを流通させながら、電気炉 2 4 を起動して、反応器 2 3 内を 8 0 0 まで昇温した。反応器 2 3 内の温度が 8 0 0 となったら、反応器 2 3 内に供給するガスを供給ガスに切り替えて、炭化水素を直接分解する実験を行った。

【 0 0 1 8 】

実施例 1 及び 2 については、反応器 2 3 内に供給するガスを供給ガスに切り替えてから 8 時間経過後に、電気炉 2 4 を停止し、反応器 2 3 内に供給するガスをアルゴンに切り替えることによって反応器 2 3 内をアルゴンで置換した。1 ~ 4 時間放置することで、反応器 2 3 内の温度が 2 5 となった。1 0 時間後、反応器 2 3 内にアルゴンを流通させながら、電気炉 2 4 を起動して、反応器 2 3 内の温度を 1 0 0 / m i n の昇温速度で 8 0 0 まで昇温した。反応器 2 3 内の温度が 8 0 0 となったら、反応器 2 3 内に供給するガスを供給ガスに切り替えて、炭化水素を直接分解する実験を再開した。比較例 1 及び 2 については、反応器 2 3 内の温度を低下せず、実験終了まで 8 0 0 を維持した。

【 0 0 1 9 】

実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 及び 2 の実験条件を下記表 1 に示す。尚、金属粒子 2 として、株式会社ニラコから入手可能な電解鉄製粒子を使用した。この電解鉄製粒子は、平均粒径が 4 5 μ m であり、鉄の純度は 9 9 質量%である。

【 0 0 2 0 】

【 表 1 】

	実施例 1 / 比較例 1	実施例 2 / 比較例 2
温度 (°C)	800	
金属粒子の容積 (c c)	0.2	
金属粒子層の高さ (c m)	0.1	
供給ガスの流量 (c c / m i n)	28	
空間速度 (h ⁻¹)	10000	
供給ガスの組成	メタン : 100 vol%	メタン : 90vol% エタン : 4.4vol% プロパン : 4.6vol% ノルマルブタン : 0.51vol% イソブタン : 0.53vol% イソペンタン : 0.01vol% 窒素 : 0.09vol%

【 0 0 2 1 】

実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 及び 2 のそれぞれの直接分解反応の実験において、ガスクロマトグラフ 2 7 によって測定された反応ガスの組成から、下記式 (2) によって、供給ガス転化率 C R [%] を算出した。

$$C R = (1 - H_1 / H_0) \times 1 0 0 \quad \cdots (2)$$

ここで、H₀ は供給ガスが持つ水素原子数であり、H₁ は反応ガス中の炭化水素ガスが持つ水素原子数である。それぞれのガスが持つ水素原子数は、それぞれのガス組成と流量とから算出することができる。

【 0 0 2 2 】

実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 及び 2 のそれぞれの供給ガス転化率の経時変化を図 3 に示す。実施例 1 及び 2 では、反応器 2 3 内に供給ガスを供給してから (直接分解反応を開始してから) 8 時間経過後に、供給ガスの供給を停止して温度を 2 5 まで低下し、その後再び 8 0 0 まで昇温してから供給ガスの供給を再開しているが、図 3 ではこの操作の

期間は経時時間にカウントしていない。すなわち、反応器 2 3 内に供給ガスを供給してから 8 時間後のプロットの後のプロットは、この操作が終わって直接分解反応が再開した後のプロットとなっている。このため、図 3 では、実施例 1 及び 2 における供給ガス転化率の経時変化は、反応器 2 3 内に供給ガスを供給してから 8 時間後に急変するようになっている。実施例 1 及び 2 のそれぞれと比較例 1 及び 2 のそれぞれとを比較すると、反応器 2 3 内に供給ガスを供給してから 8 時間経過後の供給ガス転化率が増加している。

【 0 0 2 3 】

図 4 には、実施例 1 及び 2 のそれぞれにおいて、温度低下開始直前の供給ガス転化率と温度低下後に直接分解反応を再開した時の供給ガス転化率との比較を示す。図 4 から、炭化水素の直接分解中に温度を 25 °C まで低下し、その後温度を基に戻して直接分解反応を再開することで、供給ガス転化率が上昇することがわかった。また、供給ガス転化率が上昇する効果は、供給ガスとしてメタンのみを使用した場合に比べて、2 以上の炭素を含む炭化水素を含んだ供給ガスを使用した場合の方が大きいこともわかった。

10

【 0 0 2 4 】

したがって、600 °C ~ 900 °C の温度範囲で炭化水素を直接分解している間に温度を 25 °C に低下した後に再び温度を元の温度範囲に戻すことによって、この操作の後における供給ガス転化率がこの操作前における供給ガス転化率よりも上昇するので、効率的に金属をサブミクロンオーダーの粒径まで微粒化することができると言える。

【 0 0 2 5 】

上記各実施形態に記載の内容は、例えば以下のように把握される。

20

【 0 0 2 6 】

[1] 一の態様に係る微細金属粒子の製造方法は、

金属粒子を準備するステップと、

炭化水素を含む供給ガスを前記金属粒子に供給するステップと

を含み、

前記供給ガスと前記金属粒子との接触は 600 °C ~ 900 °C の温度範囲で行われ、

前記供給ガスと前記金属粒子との接触中に、前記温度範囲内の温度を 600 °C 未満に低下した後、再び前記温度範囲内の温度に上昇させる。

【 0 0 2 7 】

本開示の微細金属粒子の製造方法によれば、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の触媒として金属粒子が機能する。この触媒作用の過程で、生成した水素による水素侵食によって金属粒子に粒界が生じ、この粒界を起点として、金属粒子から微粒子がマイグレーションにより移動し、生成したカーボンと反応して金属カーバイドが形成される。水素侵食に伴って金属のカーバイド化が進行し、サブミクロンオーダーの粒径の微粒子に分割されていく。生成したカーボンは、600 °C ~ 900 °C の温度範囲では金属中に溶解しているが、温度を 600 °C 未満に低下する間に、金属へのカーボンの溶解度が低下することによりカーボンが金属の外に追い出される。カーボンが金属の外に追い出される際に金属粒子が破壊されるので、温度を低下させない場合に比べて、金属粒子がより微細化される。これにより、温度を再び 600 °C ~ 900 °C の温度範囲に上昇させた後の触媒活性が向上するので、効率的に金属をサブミクロンオーダーの粒径まで微粒化することができる。

30

40

【 0 0 2 8 】

[2] 別の態様に係る微細金属粒子の製造方法は、[1] の微細金属粒子の製造方法であって、

炭化水素の転化率を測定するステップを含み、

測定された前記転化率が予め決められた設定値以上となったら、前記温度範囲内の温度を 600 °C 未満に低下した後、再び前記温度範囲内の温度に上昇させる。

【 0 0 2 9 】

このような製造方法によれば、十分な量のカーボンが生成された後に、温度の低下及び再度の上昇を行うことになる。そうすると、不十分な量のカーボンしか生成されていない

50

ときのこの動作を行う場合に比べて、カーボンが金属の外に追い出される量が多いので、金属がより微細化される。これにより、効率的に金属をサブミクロンオーダーの粒径まで微粒化することができる。

【 0 0 3 0 】

[3] さらに別の態様に係る微細金属粒子の製造方法は、[1] または [2] の微細金属粒子の製造方法であって、

前記供給ガスは、

9 0 v o l % のメタンと、

1 0 v o l % の 2 以上の炭素を含む炭化水素と

を含む。

10

【 0 0 3 1 】

このような製造方法によれば、2 以上の炭素を含む炭化水素の方がメタンに比べて分解しやすいので、メタンのみの供給ガスを使用した場合に比べて、より効率的に金属をサブミクロンオーダーの粒径まで微粒化することができる。

【 0 0 3 2 】

[4] さらに別の態様に係る微細金属粒子の製造方法は、[1] ~ [3] のいずれかの微細金属粒子の製造方法であって、

前記金属粒子を形成する金属は、鉄、ニッケル、コバルト、又はこれらのうちの少なくとも 2 つの合金である。

【 0 0 3 3 】

20

このような製造構成によれば、鉄製、ニッケル製、コバルト製、又はこれらのうちの少なくとも 2 つの合金製の微細金属粒子を得ることができる。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 4 】

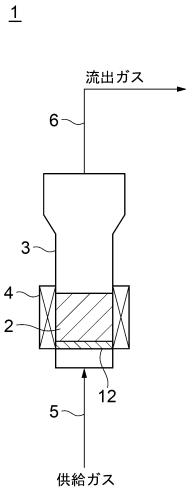
2 金属粒子

30

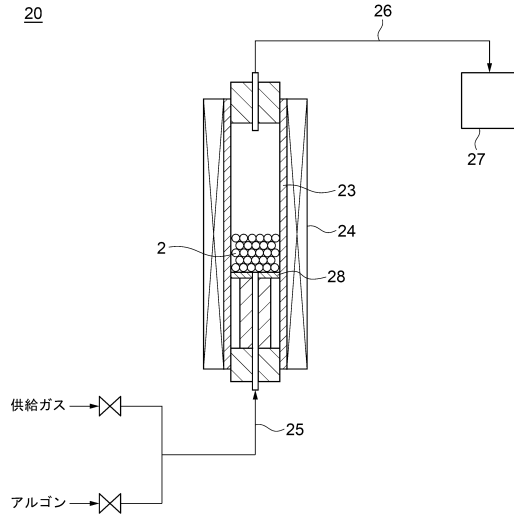
40

50

【 図 面 】
【 図 1 】



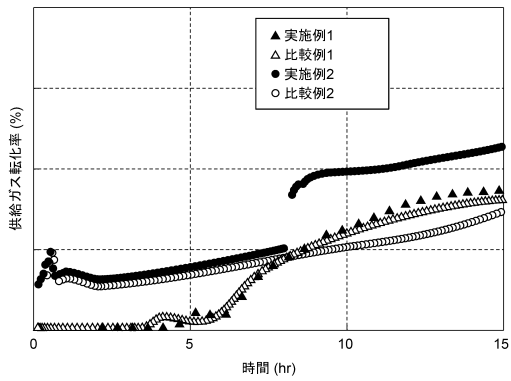
【 図 2 】



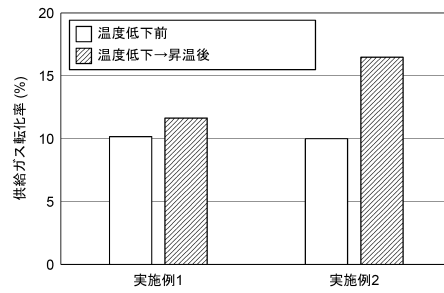
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】



30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内

審査官 藤長 千香子

- (56)参考文献 特開2006-096590(JP,A)
特開2013-095616(JP,A)
特表2007-527348(JP,A)
特開2006-315891(JP,A)
特開2006-043645(JP,A)
特開2001-321670(JP,A)
特開2021-138562(JP,A)
特開2019-073411(JP,A)
国際公開第08/111653(WO,A1)
国際公開第22/145277(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B22F 9/30
B01J 23/745
B22F 1/00
B22F 9/04