(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6556695号
(P6556695)
(45)発行日　令和1年8月7日(2019.8.7)　(24)登録日　令和1年7月19日(2019.7.19)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 31/12	(2006.01)	B01J	31/12	M
B01J 37/08	(2006.01)	B01J	37/08	
B01J 37/18	(2006.01)	B01J	37/18	
C01C 1/04	(2006.01)	C01C	1/04	E

請求項の数 11　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2016-507371(P2016-507371)
(86)(22)出願日　平成27年1月9日(2015.1.9)
(86)国際出願番号　PCT/JP2015/050545
(87)国際公開番号　WO2015/136954
(87)国際公開日　平成27年9月17日(2015.9.17)
審査請求日　平成29年12月14日(2017.12.14)
(31)優先権主張番号　特願2014-50700(P2014-50700)
(32)優先日　平成26年3月13日(2014.3.13)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　503360115
国立研究開発法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町四丁目１番８号
(74)代理人　110002000
特許業務法人栄光特許事務所
(72)発明者　陰山　洋
京都府京都市西京区京都大学桂　国立大学法人京都大学大学院内
(72)発明者　小林　洋治
京都府京都市西京区京都大学桂　国立大学法人京都大学大学院内
(72)発明者　増田　直也
京都府京都市西京区京都大学桂　国立大学法人京都大学大学院内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アンモニア合成触媒及びアンモニア合成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ヒドリド（H^-）を含有させた、$ATiO_{3-x}H_x$(Aは、Ca,Sr,又はBa、0.1≦ｘ≦0.6）で表わされるペロブスカイト型酸水素化物粉末を担体とし、該担体にアンモニア合成に触媒活性を示す金属又は金属化合物が担持されていることを特徴とするアンモニア合成触媒。

【請求項２】

前記ペロブスカイト型酸水素化物がさらに窒素を含むことを特徴とする請求項１記載のアンモニア合成触媒。

【請求項３】

前記ペロブスカイト型酸水素化物は、$ATi(O_{3-z}H_xN_y)$（Aは、Ca,Sr,又はBa、0.1≦ｘ≦0.6、0＜ｙ≦0.3、z≧x+y、z-x-yは酸素欠陥量を表す）で表わされることを特徴とする請求項２に記載のアンモニア合成触媒。

【請求項４】

前記触媒活性を示す金属は、該粉末表面にナノ金属粒子として担持されていることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のアンモニア合成触媒。

【請求項５】

前記触媒活性を示す金属化合物は、該粉末に混合されて担持されたものであることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のアンモニア合成触媒。

【請求項６】

前記触媒活性を示す金属又は金属化合物の金属はＲｕであり、担持されている量がＲｕ金

属として担体に対して０．１～５重量％であることを特徴とする請求項４又は５に記載のアンモニア合成触媒。

【請求項７】

ペロブスカイト型チタン含有酸化物の粉末を出発原料とし、真空中又は不活性ガス雰囲気中で、ＬｉＨ、CaH_2、SrH_2、BaH_2から選ばれるアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水素化物粉末とともに３００℃以上、該水素化物の融点未満の温度範囲に保持することによって、該酸化物中の酸化物イオンの一部を水素化物イオンで置換することによってヒドリド（Ｈ）を含有させた、$ATiO_{3-x}H_x$(Aは、Ca,Sr,又はBa、0.1≦ｘ≦0.6）で表わされるペロブスカイト型酸水素化物の粉末を調製する第１工程、

第１工程で得られたペロブスカイト型酸水素化物粉末を、アンモニア合成活性を持つ金属の化合物の溶媒溶液に分散し、次いで、溶媒を蒸発させて触媒前駆体を調製する第２工程、

第２工程で得られた触媒前駆体を乾燥して、該粉末に触媒活性を示す金属化合物を担持した触媒を調製する第３工程、

を含むことを特徴とするアンモニア合成触媒の製造方法。

【請求項８】

請求項７記載の製造方法において、第３工程の後に、さらに、前記金属化合物を還元雰囲気中で加熱して還元するか真空中で熱分解して、該粉末表面にナノ金属粒子を担持した触媒を調製する第４工程、を含むことを特徴とするアンモニア合成触媒の製造方法。

【請求項９】

請求項７記載の製造方法において、第１工程の後、第２工程の前に、ペロブスカイト型酸水素化物の粉末を窒素供給源物質の存在下で処理してペロブスカイト型酸水素化物に窒素を含有させる工程を有することを特徴とするアンモニア合成触媒の製造方法。

【請求項１０】

請求項７又は８記載の製造方法において、第３工程又は第４工程の後、触媒を窒素供給源物質の存在下で処理してペロブスカイト型酸水素化物に窒素を含有させる工程を有することを特徴とするアンモニア合成触媒の製造方法。

【請求項１１】

水素と窒素を含有するガスを原料として水素と窒素とを反応させてアンモニアを合成する方法において、請求項１～６のいずれかに記載の触媒を合成反応器内の触媒充填層に充填して、３００℃～４５０℃の反応温度、１０ｋＰａ以上、２０ＭＰａ未満の反応圧力条件で、原料の窒素と水素を該触媒上で反応させることを特徴とするアンモニア合成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、水素と窒素を含有するガスを原料として水素と窒素とを反応させてアンモニアを合成するために用いるアンモニア合成触媒及びその触媒を用いたアンモニア合成方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

アンモニア合成は、化学工業の根幹プロセスの一つであり、酸化鉄を触媒とし、水酸化カリウムを促進剤として用いるハーバー・ボッシュ(Haber-Bosch)法が普及しており、この方法は、１００年ほど大きな変化はなかった。ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成では、３００℃～５００℃、２０～４０ＭＰａという高温高圧下で、窒素及び水素ガスを触媒上で反応させて行われる。水素と窒素を含有するガスを原料としてアンモニアを合成する反応は、$N_2+3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$で示されるが、この反応は発熱反応であるため、平衡を右に移動させる為には低温であるほどよいが、反応により分子数が減少するため、平衡を右に移動させる為には高圧ほどよい。

【０００３】

しかし、窒素分子は非常に強い窒素原子間の三重結合を有しているため、極めて反応性

に乏しく窒素と水素の反応は極めて遅い。したがって、窒素分子の三重結合を切断して活性化できる触媒の開発が極めて重要であった。ハーバーらは、鉄鉱石を触媒としたが、これは酸化鉄を主体とし、アルミナ、酸化カリウムを含むものであった。ハーバー・ボッシュ法では、酸化鉄を触媒として反応装置に装填するが、実際に反応しているのは水素によって還元されて生じた金属鉄である。アルミナは還元されず担体として働き、鉄粒子がシンタリングするのを防ぎ、酸化カリウムは塩基として鉄粒子に電子を供与して触媒能力を高めている。これらの作用から二重促進鉄触媒と呼ばれる。しかし、この鉄触媒を用いても、４００℃以下の低温では反応速度が不十分である。

【０００４】

工業的な従来技術では、天然ガスなどの改質より水素を製造し、同一プラントで大気中の窒素と上記の条件下で反応させてアンモニアが合成される。アンモニア合成の触媒は、従来はFe/Fe_3O_4が主流であったが、近年は活性炭を担体としたＦｅ/Ｃ、Ｒｕ/Ｃ触媒も使用されている。

【０００５】

Ｒｕをアンモニア合成の金属触媒粒子として担体上に形成して用いると、低圧で反応が進行することが知られており、第２世代のアンモニア合成触媒として注目されている。しかし、Ｒｕ単独物質での触媒能は非常に小さく、窒素分子の三重結合を切断し、Ｒｕ金属触媒粒子上で吸着窒素原子に変換する能力を発揮させるには電子供与性の高い材料を同時に使用することが好ましく、Fe_3O_4や活性炭に代わる塩基性材料からなる担体や、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などの促進剤化合物を用いる必要がある。

【０００６】

アンモニア合成の触媒としては、３００℃以下の低温度でアンモニア合成活性をもつ遷移金属として、Ｍｏ，Ｗ，Ｒｅ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｒｕ，Ｏｓのうちの一種の元素、又はＦｅとＲｕ，ＲｕとＲｅ、ＦｅとＭｏとの組み合わせのいずれか１つと、Ｋ又はＮａと、アルミナ、トリア、ジルコニア又はシリカを含有し、前記遷移金属及びアルカリ金属が実質的に金属状態である触媒(特許文献１)、Ｆｅ，Ｒｕ，Ｏｓ，Ｃｏ等の８族又は９族遷移金属のいずれかと、アルカリ金属とを活性炭、あるいは多孔質炭素に担持させた２００℃のような低温でもアンモニアを合成することができる触媒(特許文献２)、アルカリ金属に代えてアルカリ金属塩を使用し、触媒担体として特定の表面積を有するグラファイト含有炭素を使用する触媒（特許文献３）、アルミナ又はマグネシア等の難還元性酸化物に、金属状ルテニウム又は塩素を含有しないルテニウム化合物、及び希土類元素化合物を担持させたアンモニア製造用触媒（特許文献４）、Ｒｕ、Ｎｉ及びＣｅから成り、セリウムの少なくとも一部が３価の状態であるアンモニア合成触媒（特許文献５）等がある。

【０００７】

$Ru/CaO\text{-}Al_2O_3$ からなるエレクトライド系触媒は、$CaO\text{-}Al_2O_3$ 化合物の結晶構造内に電子を取り込んでおり、反応中に水素原子を周囲のガスから取り込むこともできる。この二つの特徴からアンモニア合成に対する高い触媒活性があることが報告され（非特許文献１）、１００℃から６００℃以下の反応温度、１０ｋＰａ～３０ＭＰａの反応圧力条件で、原料の窒素と水素を触媒上で反応させるアンモニア合成方法に関する発明について特許出願されている（特許文献６）。

【０００８】

ペロブスカイト型複合酸化物は、排ガス浄化用触媒、超伝導酸化物、圧電体、センサー、燃料電池の電解質などの各種用途への適用が試みられている。これらのペロブスカイト型複合酸化物の中で、$BaCeO_3$ナノ結晶に担持されたＲｕ触媒は、アンモニア合成触媒として$Ru/\gamma\text{-}Al_2O_3$、Ru/MgO、Ru/CeO_2触媒に比べて６２３Ｋ以下の低温での触媒活性が優れていることが報告されている（非特許文献２）。また、$Ru/BaZrO_3$からなるアンモニア合成触媒（非特許文献３、特許文献７，８）や$Ru/BaTiO_3$、$Ru/SrTiO_3$、$Ru/CaTiO_3$等のチタン含有ペロブスカイト型酸化物からなるアンモニア合成触媒についても報告（非特許文献４、５）や、特許出願（特許文献９

）がされている。

【０００９】

ＭＴｉO_3（Ｍは、Ca,Ba,Mg,Sr又はPb）に代表されるペロブスカイト型結晶構造又は層状ペロブスカイト型結晶構造のチタン含有酸化物やＴｉの一部をＨｆ、Ｚｒの内の少なくとも一種で置換したチタン含有酸化物等（合わせて、「チタン含有ペロブスカイト型酸化物」という）は、極めて高い比誘電率をもつことからキャパシタ材料や誘電体膜などのデバイスとして、また、他のペロブスカイト型の遷移金属酸化物の基板材料、非線形抵抗体への利用などの観点から古くから盛んに研究が進められている。

【００１０】

本発明者らは、式ＡＴｉ（Ｏ，Ｈ）$_3$(Aは、Ca^{2+},Sr^{2+},又はBa^{2+})を基礎とするチタンの酸水素化物(titanate oxyhydrides)の合成について報告した（非特許文献６～８、特許文献１０）。この酸水素化物は、水素をヒドリド(hydride：H^-)として酸化物イオン(O^{2-})と共存させた化合物であり、前駆体のＡＴｉO_3をＣａH_2、ＬｉＨ、ＮａＨ等の金属水素化物でトポケミカル(topochemical)に還元する方法により調製される。この酸水素化物は、水素化物イオン・電子混合伝導性や水素吸蔵、放出性能を有しているという特徴がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】特公昭５１－４７６７４号公報
【特許文献２】特公昭５４－３７５９２号公報
【特許文献３】特公昭５９－１６８１６号公報
【特許文献４】特公平０６－１５０４１号公報
【特許文献５】特開平０８－１４１３９９号公報
【特許文献６】ＷＯ２０１２/０７７６５８　Ａ１
【特許文献７】中国特許出願ＣＮ１０２６５８１３５（Ａ）
【特許文献８】中国特許出願ＣＮ１０３３５７４０６（Ａ）
【特許文献９】中国特許出願ＣＮ１０２７４４０６０（Ａ）
【特許文献１０】ＷＯ２０１３/００８７０５　Ａ１

【非特許文献】

【００１２】

【非特許文献１】Kitano et al,Nat.Chem.,4,934-940(2012)
【非特許文献２】X-L Yang et al.,Cat.Commun.,11,867-870 (2010)
【非特許文献３】W.Ziqing et al,Applied Catalysis A：458,130-136(2013)
【非特許文献４】W.Ziqing et al,Cat.Commun.,32, 11-14(2013)
【非特許文献５】Y.Horiuchi et al.Chemistry Letters,Vol.42,No.10,p1282-1284(2013)
【非特許文献６】Y.kobayashi et al.,Nat.Mater.,11,507(2012)
【非特許文献７】T.Sakaguchi et al.,Inorg.Chem.,116,3855(2012)
【非特許文献８】矢島　健　他、日本結晶学会誌、第５５巻、第４号、242～247頁、(2013)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

水素と窒素を含有するガスを原料としてアンモニアを合成する反応は、N_2＋３H_2⇔２NH_3で示されるが、平衡を右に移動させる上でボトルネックとなっている点は三つある。一つ目は、N_2分子の窒素間の三重結合の解離(bond-breaking)の困難さであり、二つ目は、触媒金属粒子の表面が高圧下で解離吸着した水素原子によって覆われる現象であるところの水素被毒(poisoning)による触媒活性の低下である。三つ目は、電子供与性を示さないアルミナや活性炭を担体とする場合は、多量の促進剤を必要とすることである。

【００１４】

従来、上記のような課題を克服し、より低い圧力・温度でもアンモニア合成を可能とす

るために様々な担体と触媒金属との組み合わせが試されてきたが、既知の触媒金属＋担体の組み合わせはほぼ調べ尽くされた。既知の触媒金属＋担体の組み合わせによって達成できる活性を大きく上回る活性を持つ新規な触媒の探索は極めて困難な状況である。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

本発明者は、本発明者らが先に合成に成功したヒドリド（H^-）を含有させたチタン含有ペロブスカイト型酸水素化物を担体とし、これに、Ｒｕ、Ｆｅなどの触媒活性を示す金属を担持させて触媒を形成すると、ヒドリド（H^-）の特異な作用により、アンモニア合成活性が飛躍的に向上し、不安定なアルカリ金属やアルカリ土類金属及びそれらの化合物を促進剤化合物に用いることなく、長時間の反応においても安定であり、従来知られている最高の活性を有する触媒よりも著しく高活性なアンモニア合成触媒となり、２０ＭＰａ未満の低圧での高効率なアンモニア合成が実現できることを見出した。

【００１６】

また、Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物をアンモニアガス又はN_2/H_2混合気流中で４００～６００℃の低温に加熱するとヒドリド（以下、「Ｈ」と記す場合もある。）と窒素（以下、「Ｎ」と記す場合もある。）のＨ/Ｎ交換プロセスを経て窒化物イオンが導入され、ＢａＴｉ（Ｏ，Ｈ，Ｎ）$_3$が形成されることが分かった。

【００１７】

本発明は、上記の知見に基づくものであり、ヒドリド（H^-）を含有させたペロブスカイト型酸水素化物粉末を担体とし、該担体にアンモニア合成に触媒活性を示す金属又は金属化合物が担持されていることを特徴とするアンモニア合成触媒、である。

【００１８】

前記ペロブスカイト型酸水素化物は、$ATiO_{3-x}H_x$（Aは、Ca,Sr,又はBa、$0.1 \leqq x \leqq 0.6$）で表わされる。

【００１９】

前記ペロブスカイト型酸水素化物は、さらに窒素を含むものでもよい。窒素を含む場合の組成は、式$ATi(O_{3-z}H_xN_y)$（Aは、Ca,Sr,又はBa、$0.1 \leqq x \leqq 0.6$、$0 < y \leqq 0.3$、$z \geqq x+y$、$z-x-y$は酸素欠陥量を表す）で表わすことができる。

【００２０】

前記触媒活性を示す金属は、該粉末表面にナノ金属粒子として担持されている。また、前記触媒活性を示す金属化合物は、該粉末に混合されて担持されている。

【００２１】

前記触媒活性を示す金属又は金属化合物の好ましい金属はＲｕであり、担持されている量は、好ましくはＲｕ金属として担体に対して０．１～５重量％である。

【００２２】

本発明の触媒の製造方法は、ペロブスカイト型チタン含有酸化物の粉末を出発原料とし、真空中又は不活性ガス雰囲気中で、ＬｉＨ、CaH_2、SrH_2、BaH_2から選ばれるアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水素化物粉末とともに３００℃以上、該水素化物の融点未満の温度範囲に保持することによって、該酸化物中の酸化物イオンの一部を水素化物イオンで置換することによってヒドリド（H^-）を含有させたペロブスカイト型酸水素化物の粉末を調製する第１工程、第１工程で得られたペロブスカイト型酸水素化物粉末を、アンモニア合成活性を持つ金属の化合物の溶媒溶液に分散し、次いで、溶媒を蒸発させて触媒前駆体を調製する第２工程、第２工程で得られた触媒前駆体を乾燥して、該粉末に触媒活性を示す金属化合物を担持した触媒を調製する第３工程、を含む。

【００２３】

本発明の触媒の製造方法は、前記第３工程まででもよいが、前記第３工程の後に、さらに、前記金属化合物を還元雰囲気中で加熱して還元するか真空中で熱分解して、該粉末表面にナノ金属粒子を担持した触媒を調製する第４工程、を含むことが好ましい。

【００２４】

上記の製造方法において、第１工程の後、第２工程の前に、ペロブスカイト型酸水素化

物の粉末を窒素供給源物質の存在下で処理してペロブスカイト型酸水素化物に窒素を含有させる工程を有してもよい。

【００２５】

上記の製造方法において、第３工程又は第４工程の後、触媒を窒素供給源物質の存在下で処理してペロブスカイト型酸水素化物に窒素を含有させる工程を有してもよい。

【００２６】

本発明のアンモニア合成方法は、水素と窒素を含有するガスを原料として水素と窒素とを反応させてアンモニアを合成する方法において、上記の触媒を合成反応器内の触媒充填層に充填して、３００℃～４５０℃の反応温度、１０ｋＰａ以上、２０ＭＰａ未満の反応圧力条件で、原料の窒素と水素を該触媒上で反応させることを特徴とする。

【発明の効果】

【００２７】

本発明の触媒は、水素と窒素を含有するガスを原料として、水素と窒素とを反応させてアンモニアを合成するためのＦｅ/Fe_3O_4, Ｆｅ/Ｃ, Ｒｕ/Ｃなどの従来の触媒に代わる高活性の触媒として報告されているＲｕ-Ｃｓ/ＭｇＯ、Ｒｕ/$BaTiO_3$のＮH_3合成速度（Ru 1 wt%, 5.0MPa, 400℃の試験条件）を数倍も上回る触媒活性を有し、低圧で、少ない触媒量で、低温でも反応させることが可能となり、反応の制御も容易になる。また、従来のアルミナ等の担体のようにアルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等の促進化合物を添加しないでもよいので、製造が簡便である。

【図面の簡単な説明】

【００２８】

【図１】図１は、実施例１のＲｕ/$BaTiO_{2.5}H_{0.5}$触媒、実施例２のＲｕ/$BaTiO_{2.4}D_{0.6}$触媒と従来例の触媒の触媒活性の比較を示す。各触媒の上側横棒線はＮH_3の合成濃度（容積%)を示し、下側横棒線はＮH_3合成速度(mmol$g^{-1}h^{-1}$)を示す。

【図２】図２は、実施例３のＣｏ/$BaTiO_{2.5}H_{0.5}$触媒、実施例４のＦｅ/$BaTiO_{2.5}H_{0.5}$触媒と従来例の触媒の触媒活性の比較を示す。

【図３】図３は、Ｒｕ/ＣａＯ-Al_2O_3 からなるエレクトライド系触媒と従来報告されている代表的な触媒の触媒活性の比較（文献値）を示す。

【図４】図４は、Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物の結晶構造の模式図である。

【図５】図５は、実施例１、比較例１で得られたＲｕ担持触媒のＴＥＭ像を示す図面代用写真である。

【図６】図６は、実施例１において、アンモニア合成評価に用いた装置の概略図である。

【図７】図７は、実施例１において、アンモニア生成評価結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

本発明のアンモニア合成触媒は、ヒドリド（H^-）を含有させたペロブスカイト型酸水素化物粉末からなる担体と、該担体に担持されたアンモニア合成に触媒活性を示す金属又は金属化合物から構成される。

【００３０】

＜チタン含有ペロブスカイト型酸水素化物の組成と構造＞

チタン含有ペロブスカイト型酸水素化物は、チタン含有ペロブスカイト型酸化物に含まれる酸化物イオンの一部を水素化物イオン（H^-）で置換したものである。Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸化物は、水素化物イオン（H^-）を特定の熱処理条件で低濃度からから高濃度まで取り込むことが可能であり、式Ａ$TiO_{3-x}H_x$（Aは、Ca,Sr,又はBa、0.1≦ｘ≦0.6）で表すことができる。ｘの値が、０．１未満では、水素化物イオンによる触媒活性向上の効果が十分ではなく、また０．６を超えると、結晶性が悪くなり、不純物が出てくるので望ましくない。この範囲内でｘで示される水素含有量が大きいほどアンモニア合成に対する触媒活性は高くなる。ｘの値のより好ましい範囲は、０．３～０．６である。

【００３１】

Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物は、図４に示すように、頂点共有の八面体からな

るペロブスカイト構造を維持している。八面体の中心にはＴｉ原子が存在し、八面体の頂点に酸化物アニオン、ヒドリドアニオンが存在する。Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸化物の酸水素化物としては、ＡＴｉ（Ｏ，Ｈ）$_3$（Aは、Ca,Sr,又はBa）、ＳｒＴｉ（Ｏ，Ｈ）$_3$、層状ペロブスカイトであるＳｒ$_3$Ｔｉ$_2$（Ｏ，Ｈ）$_7$、Ｓｒ$_2$Ｔｉ（Ｏ，Ｈ）$_4$などが挙げられる。

【００３２】

本発明の触媒は下記の工程により製造できる。

＜第１工程；Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物の調製＞

チタン含有ペロブスカイト型酸水素化物は、ペロブスカイト型チタン含有酸化物の粉末を出発原料とし、真空中又は不活性ガス雰囲気中で水素化リチウム（ＬｉＨ）、水素化カルシウム（ＣａＨ$_2$）、水素化ストロンチウム（ＳｒＨ$_2$）、水素化バリウム（ＢａＨ$_2$）から選ばれるアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水素化物粉末とともに３００℃以上、該水素化物の融点未満の温度範囲、望ましくは３００℃以上６００℃以下に保持した後、室温に冷却して、該酸化物中の酸化物イオンの一部を水素化物イオンで置換することによってペロブスカイト型酸水素化物の粉末として調製できる。保持温度までの昇温速度、室温までの降温速度には制限はない。保持に要する時間は温度にもよるが１時間程度以上１週間程度まででよい。

【００３３】

出発原料のＴｉ含有ペロブスカイト型酸化物は、一般式ＡＴｉＯ$_3$（Aは、Ca,Sr,又はBa）で表すことができる。出発原料となるＴｉ含有ペロブスカイト型酸化物は、特に、その製造方法や形態は限定されない。ペロブスカイト型酸化物は、固相法、蓚酸法、クエン酸法、水熱法、ゾルゲル法など種々の方法で製造されているが、触媒としては比表面積が大きいほど望ましく、比表面積が３０m^2/g以上、粒径分布５～５００ｎｍ程度のものが望ましい。

【００３４】

得られた水素化物イオンを含有するＴｉ含有ペロブスカイト型酸化物は、水素化物イオン伝導性と電子伝導性を併せ持ち、さらに外界の水素ガスとの４５０℃程度以下の低温における反応性を有するので、含有されている水素を重水素と反応させて置換するとＡＴｉＯ$_{3-x}$Ｄ$_x$（A=Ca,Sr,又はBa、0.1≦ｘ≦0.6、Dは重水素）を形成することができ、これを担体とすることもできる。重水素と置換するとヒドリドの濃度が高い組成となる。

【００３５】

また、第１工程の後、得られたＴｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物を、アンモニアガス、窒素ガス、窒素化合物等の窒素供給源物質の存在下で処理してペロブスカイト型酸水素化物に窒素を含有させる工程を有するようにしてもよい。例えば、アンモニアガス又はＮ$_2$/Ｈ$_2$混合気流中で４００～６００℃の低温に加熱するとＨ/Ｎの交換プロセスを経て窒化物であるＢａＴｉ（Ｏ，Ｎ，Ｈ）$_3$が生成する。このように、Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物に予め窒化物イオンを導入したものを担体とするとアンモニア合成反応中のＡＴｉＯ$_{3-x}$Ｈ$_x$の安定化がもたらされる。窒化物イオンを導入したＴｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物は、式ＢＴｉ(Ｏ$_{3-z}$Ｈ$_x$Ｎ$_y$)（0.1≦ｘ≦0.6、0＜ｙ≦0.3、z≧x+y、z-x-yは酸素欠陥量を表す）で表される。

【００３６】

Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物を触媒としてアンモニア合成条件で使用した場合も、同様にＢａＴｉ（Ｏ，Ｎ，Ｈ）$_3$が生成し、触媒の安定化に寄与しているものと推測される。

【００３７】

＜第２工程；触媒前駆体の調製＞

ペロブスカイト型酸水素化物担体への金属の担持は、含浸法により行う。原料として使用される金属化合物は塩化物をはじめとする化合物を使用する。特にペロブスカイト型酸水素化物の特異な性質を維持でき、分解が容易なカルボニル化合物又は錯体の使用が好ましい。例えば、触媒活性を示す金属としてＲｕを用いる場合は、ルテニウム化合物として

、塩化ルテニウム、ルテニウムカルボニル、ルテニウムアセチルアセトナート、ルテニウムシアン酸カリウム、ルテニウム酸カリウム、酸化ルテニウム、硝酸ルテニウム等が挙げられる。これらの金属化合物はアセトン、テトラヒドロフラン等の極性有機溶媒、又は水に溶解させて溶媒溶液とする。ペロブスカイト型酸水素化物粉末をこの溶媒溶液に分散し、次いで、溶媒を蒸発させて、触媒前駆体を調製する。

【００３８】

＜第３工程；金属化合物の担持＞

さらに、第２工程で得られた触媒前駆体を乾燥して、該粉末に触媒活性を示す金属化合物を担持した触媒を調製する。アンモニア合成反応に触媒を使用する前には、通常、水素還元処理を行うので次工程の金属化合物の還元工程を省略してもよい。

【００３９】

＜第４工程；金属粒子の担持＞

第３工程の後に、さらに前記金属化合物を還元雰囲気中で加熱して還元するか真空中で熱分解して、該粉末表面にナノ金属粒子を担持させる。金属化合物を水素還元して該粉末表面にナノ金属粒子を形成する場合、水素還元温度は１００℃～７００℃、好ましくは３００℃～６００℃、水素還元時間は通常１～５時間が好ましい。

【００４０】

触媒活性を示す金属又は金属化合物の金属の担持量は金属として担体に対して０．１～２０ｗｔ％である。担持量０．１ｗｔ％未満では触媒活性が低く、担持量２０ｗｔ％を超えると、担持量を増やしてもアンモニア合成活性の向上が認められない。触媒活性を示す金属として最も好ましいのはルテニウムであるが、高価な金属であるからルテニウムの場合、好ましくは０．１～５ｗｔ％である。

【００４１】

前記第３工程又は第４工程の後、触媒を窒素供給源物質の存在下で処理してペロブスカイト型酸水素化物に窒素を含有させる工程を有するようにしてもよい。この場合も、第１工程の後、第２工程の前にペロブスカイト型酸水素化物に予め窒化物イオンを導入する場合と同様に、Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物をアンモニアガス又はN_2/H_2混合気流中で４００～６００℃の低温に加熱すればよい。

【００４２】

なお、ペロブスカイト型酸化物に触媒活性を示す金属粒子を先に担持した後に水素化物形成を行うことも可能であるが、その場合は該金属粒子のシンタリングが生じ、触媒活性が低下しやすいので、シンタリングをできるだけ抑制する必要がある。

【００４３】

＜アンモニアの合成＞

本発明のアンモニア合成方法は、水素と窒素を含有するガスを原料として水素と窒素とを反応させるために、前記の触媒粉末を合成反応器内の触媒充填層に充填して、原料ガスを触媒粉末層上で反応させてアンモニアを合成する方法である。反応の代表的一形態は、従来のハーバー・ボッシュ法と同じく、窒素と水素の混合気体を加熱加圧下で直接反応させ、$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$の反応よって生成したアンモニアを冷却又は水で吸収して分離する方法である。窒素及び水素ガスは、反応器内に設置した触媒粉末層に接触するように供給する。窒素及び水素ガスを供給する前に触媒の表面を水素ガス又は水素と窒素の混合ガスで還元処理を行い、担持された触媒表面に付着している酸化物等を除去することが好ましい。

【００４４】

アンモニア合成反応はできるだけ水分を含有しない雰囲気、すなわち、水蒸気分圧０．１ｋＰａ程度以下の雰囲気である乾燥窒素及び水素中で行うのが好ましい。

【００４５】

次に、原料の窒素と水素の混合ガス雰囲気下で触媒を加熱することによって、アンモニアを合成する。窒素と水素のモル比が約１／１０～１／１となる条件で行うことが好ましい。反応温度は室温以上～５００℃未満とする。反応温度は３００～３５０℃程度がより

好ましい。反応温度が低いほど平衡はアンモニア生成に有利であり、十分なアンモニア生成速度を得ると同時に平衡をアンモニア生成に有利にするには上記範囲が好ましい。

【００４６】

合成反応を行う際の窒素と水素の混合ガスの反応圧力は特に限定されないが、好ましくは１０ｋＰａ～２０ＭＰａ、より好ましくは１０ｋＰａ～５ＭＰａである。実用的な利用を考えると、大気圧から加圧条件での使用が可能であることが好ましい。したがって、実用上は、１００ｋＰａ～１．５ＭＰａ程度がより好ましい。

【００４７】

反応装置は、バッチ式反応容器、閉鎖循環系反応装置、流通系反応装置のいずれでもかまわないが、実用的な観点からは流通系反応装置が最も好ましい。

【００４８】

＜本発明の触媒の機能＞

本発明の触媒の機能を以下に説明するが、これは推定であって本発明の範囲を限定するものではない。本発明の触媒が優れた性能を示す理由は、担体中の水素化物イオンが原料の窒素分子、水素分子に及ぼす特異な機能によるものと考えられる。すなわち、不均一触媒は通常、炭素や金属酸化物担体の上に、金属触媒粒子を担持することにより構成される。触媒による酸化反応では金属酸化物が直接反応に加わることがあるが、様々な水素化反応では金属酸化物自身は担体として不活性であり、単に金属粒子の担持など、比較的間接的な役割を果たしていた。

【００４９】

しかし、Ｔｉ含有ペロブスカイト型酸水素化物は３００～４５０℃前後で水素分子などのガス分子を直接解離させて担体上に優先的に吸着するとともに、水素化物イオンと窒素分子の変換反応により直接的に窒素分子を解離させる反応に加わると推測される。これによって金属粒子への水素蓄積による被毒を防ぐものと考えられる。このことは、従来の触媒担体と全く異なり、アンモニア合成条件下におけるヒドリド（H^-）を含有させたペロブスカイト型酸水素化物の未知の属性によるものと考えられる。

【００５０】

以下に、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。

【実施例１】

【００５１】

１．酸水素化物の合成

粒径が１００ｎｍから２００ｎｍの範囲に分布する市販の$BaTiO_3$粉末０．３ｇを３当量のCaH_2粉末とグローブボックス中で混合し、ハンドプレス器により錠剤整形した後、内部容量約１５cm^3のガラス管へ真空封入し、５００～６００℃で１６８時間（一週間）保持し水素化反応を行なって酸化物イオンの一部が水素化物イオンで置換された$BaTiO_{2.5}H_{0.5}$粉末を合成した。

【００５２】

２．Ｒｕ担持

合成した$BaTiO_{2.5}H_{0.5}$粉末を$Ru_3(CO)_{12}$のＴＨＦ溶液に混合し３時間撹拌した後、減圧状態、４０℃で溶媒を蒸発させて触媒前駆体を調製した。次いで、この前駆体を乾燥した後、ガラス管へ再び真空封入した後、３９０℃に３時間加熱しカルボニル化合物を熱分解してＲｕ金属粒子を担持した$Ru/BaTiO_{2.5}H_{0.5}$粉末を得た。得られた$Ru/BaTiO_{2.5}H_{0.5}$粉末中のルテニウム担持量はＲｕとして１．０ｗｔ％であった。

【００５３】

３．Ｒｕ担持触媒の形態

図５に、実施例１（図５Ａ）と比較例１（図５Ｂ）で得られた触媒のＴＥＭ像を示す。ＴＥＭ像から、実施例１の担体の粒子径が約１００～２００ｎｍであり、Ｒｕ粒子径は５ｎｍ前後であることが分かる。

【実施例２】

【００５４】
１．酸水素化物の合成
　実施例１のＣａH_2粉末に代えてＣａD_2（Ｄは、重水素）粉末を用いる以外は実施例１と同一の条件でヒドリドの濃度が高いＢａＴｉ$O_{2.4}D_{0.6}$粉末を合成した。ＣａＤ$_2$は、塊状のＣａをＤ$_2$と６００℃で３０分反応させ、これを窒素雰囲気下で砕いた後、粉砕物を再びＤ$_2$と反応させ、この作業を３回繰り返し純粋な粉末を作成した。
２．Ｒｕ担持
　この粉末に実施例１と同様にＲｕを担持させた。
【実施例３】
【００５５】
１．酸水素化物の合成
　実施例１と同一の条件でＢａＴｉ$O_{2.5}H_{0.5}$粉末を合成した。
２．Ｃｏ担持
　合成したＢａＴｉ$O_{2.5}H_{0.5}$粉末をＣｏ（アセチルアセトナート）$_3$のＴＨＦ溶液に混合し３時間撹拌した後、減圧状態、４０℃で溶媒を蒸発させて触媒前駆体を調製した。この触媒前駆体は、アンモニア合成評価装置の触媒充填層に充填して水素気流中で２時間還元してＣｏ/ＢａＴｉ$O_{2.5}H_{0.5}$触媒として用いた。
【実施例４】
【００５６】
１．酸水素化物の合成
　実施例１と同一の条件でＢａＴｉ$O_{2.5}H_{0.5}$粉末を合成した。
２．Ｆｅ担持
　合成したＢａＴｉ$O_{2.5}H_{0.5}$粉末をＦｅ（アセチルアセトナート）$_3$のＴＨＦ溶液に混合し３時間撹拌した後、減圧状態、４０℃で溶媒を蒸発させて触媒前駆体を調製した。この触媒前駆体は、アンモニア合成評価装置の触媒充填層に充填して水素気流中で２時間還元してＦｅ/ＢａＴｉ$O_{2.5}H_{0.5}$触媒として用いた。
【００５７】
＜比較例１＞
　水素化反応を行なっていないＢａＴｉO_3粉末に実施例１と同じ条件でＲｕを担持させてＲｕ/ＢａＴｉO_3触媒を得た。
【００５８】
＜比較例２＞
　比較例１のＢａＴｉO_3粉末の代わりにＭｇＯ粉末を用いた以外は実施例１と同じ条件でＲｕを担持させてＲｕ/ＭｇＯ触媒を得た。
【００５９】
＜比較例３＞
　比較例２で得たＲｕ/ＭｇＯをＣｓ$_2$ＣＯ$_3$のエタノール溶液で含浸してＣｓ$_2$ＣＯ$_3$を熱分解してＲｕ-Ｃｓ/ＭｇＯ(Ru/Cs=1)触媒を得た。触媒中のＲｕ-Ｃｓ担持量は１．０ｗｔ％であった。
【実施例５】
【００６０】
＜アンモニア合成＞
　図６に示すような、固定床流通式装置でアンモニア合成を行った。合成反応器として縦型反応管１を用い、その中央のガラスウール２上の触媒充填層に実施例１のＲｕ/ＢａＴｉ$O_{2.5}H_{0.5}$触媒(Ru 1 wt%)３を０．１ｇ充填した。バルブ４を開、バルブ５，６，７を閉にして、反応管１内の温度を４００℃とし、この触媒を水素気流中で２時間還元した。
【００６１】
　その後、一旦１５０℃程度以下まで降温してから再度昇温して２００℃程度で、バルブ４，５，７を閉、バルブ６を開にしてガス流を切り替えて、ニードルバルブ８で流量を調整し、Ａｒ/N_2/H_2混合ガス（Ar：N_2：H_2 =10：22.5：67.5)を縦型反応管１へ流し(流量

；110ml/min)、より工業的条件に近づけるために背圧調整器９により縦型反応管１内の圧力を５．０ＭＰａ（50気圧）まで加圧して温度を徐々に４００℃まで高めた。生成されたアンモニアは質量分析計１０で定性的に確認し、オイルバブラー（流量計）１１を経て水にトラップした後にアンモニア選択電極１２で定量して大気中に排出した。

【００６２】

図７に、実施例１の触媒を用いたアンモニア生成評価の結果を示す。図７の横軸は、相対時間(Relative Time)、縦左軸は、イオン電流(Ion current)、縦右軸は、反応温度(Temperature)であり、２００℃～４００℃の間の温度の推移を点線で示す。NH_3生成量は温度の上昇と共に増大し、その後４００℃に温度を一定で保持している間も、NH_3の生成速度は衰えなかった。

【００６３】

＜触媒活性の比較＞

実施例２、３、４、比較例１～３の触媒についても実施例１の触媒のアンモニア合成評価（H_2/N_2＝３，流量；110ml/min)と同様に評価した。図１、図２に、アンモニア合成反応における様々な触媒の活性をNH_3合成速度(mmolg^{-1}h^{-1})により比較した。図１のグラフでは、実施例１のＲｕ/ＢａＴｉ$O_{2.5}H_{0.5}$触媒よりも実施例２のBaTiO$_{2.4}$D$_{0.6}$の方が活性が高く、これは担体中のヒドリド濃度が高いほど活性が高いことを示している。実施例１及び実施例２のいずれも、水素化反応を行なっていないＢａＴｉO_3粉末にＲｕを担持させた比較例１のＲｕ/ＢａＴｉO_3触媒に比べて著しく高い触媒活性を示した。比較例３のＲｕ-Ｃｓ/ＭｇＯ触媒は以前から活性が高い触媒として報告されており、本発明の触媒は、これを上回る活性を確認できた。図２のグラフでは、実施例３、４のＣｏ、Ｆｅを担持した触媒は、Ｒｕ/ＢａＴｉ$O_{2.5}H_{0.5}$触媒ほど活性は高くないものの、酸水素化物担体を使用したことにより、活性が著しく向上した。

【００６４】

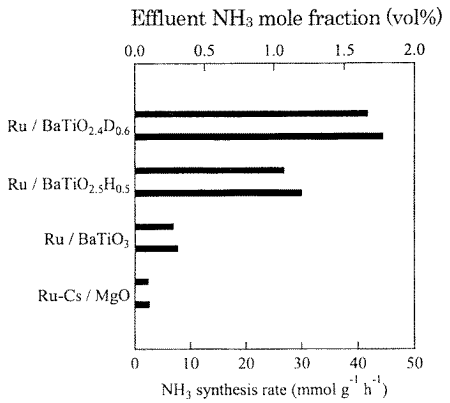
図３のグラフでは、Ｒｕ-Ｃｓ/ＭｇＯやＲｕエレクトライド触媒Ru/C12A7：e-)などの従来報告されている代表的な触媒の触媒活性（文献値　M. Ｋｉｔａｎｏ　et al., Nat. Chem., 4, 934-940, 2012）をNH_3合成速度(mmolg^{-1}h^{-1})により比較している。文献値は、加圧条件が０．１ＭＰａで、流量；６０ｍｌ/ｍｉｎである点で実施例１、２、３、４、比較例１、３の評価条件（加圧条件が５．０ＭＰａで、流量；１１０ｍｌ/ｍｉｎ）と相違するので、実施例１、２、３、４、の触媒の触媒活性とＲｕ-Ｃｓ/ＭｇＯやＲｕ/Ｃ１２Ａ７：ｅ-触媒の触媒活性との単純な比較はできないが、比較例３のＲｕ-Ｃｓ/ＭｇＯは、従来報告されている代表的な触媒の中では抜きん出て触媒活性が大きく、Ｒｕ/Ｃ１２Ａ７：ｅ-に次いで大きいことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【００６５】

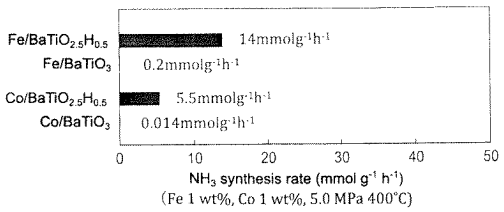
本発明の触媒は、水素と窒素を含有するガスを原料としてアンモニアを工業的に合成する方法において、各種の担体を用いるＲｕ触媒に代えて、汎用的なＴｉ含有ペロブスカイト型酸化物を利用して、水素化物形成工程を追加するだけで、従来の高圧反応条件に代えて低圧での使用でも触媒活性を著しく向上させた触媒を得ることができるので、少ないエネルギーで高効率でアンモニアを合成できる。

【図１】



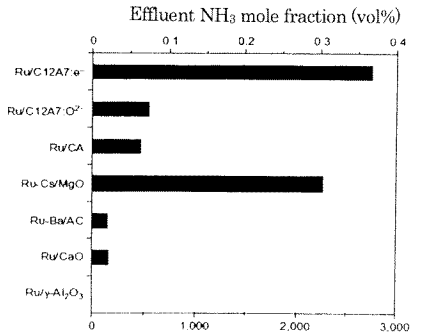
Ru 1 wt% 5.0 MPa 400℃

【図２】



(Fe 1 wt%, Co 1 wt%, 5.0 MPa 400℃)

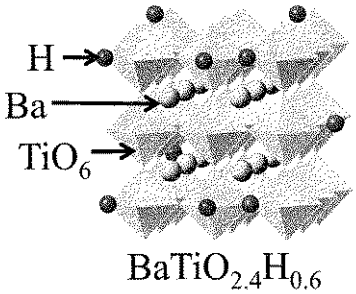
【図３】



M. Kitano *et al.*, *Nat Chem.*, 4,934-940(2012)

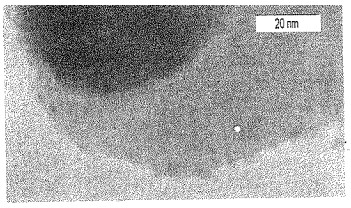
Ru 1 wt% 0.1MPa 400℃

【図４】



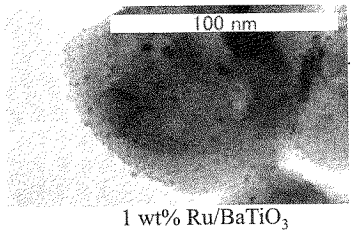
【図５】

(A)



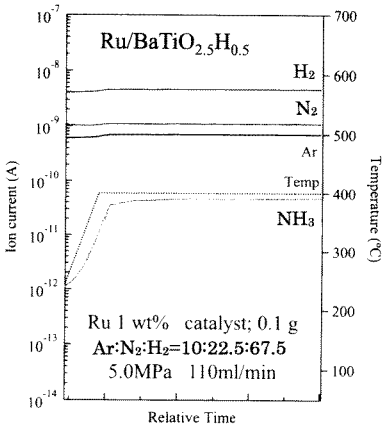
1 wt% Ru/BaTiO$_{2.5}$H$_{0.5}$

(B)

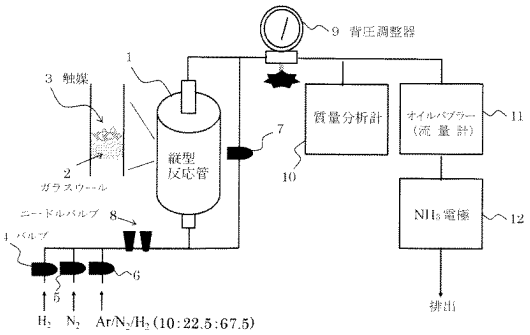


1 wt% Ru/BaTiO$_3$

【図７】



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　細野　秀雄
東京都目黒区大岡山２丁目１２－１　国立大学法人東京工業大学内

審査官　佐藤　慶明

(56)参考文献　国際公開第２０１３／００８７０５（WO，Ａ１）
R. Waser, Solubility and diffusivity of hydrogen defects in BaTi03 ceramics, Science of Ceramics, １９８８年, Vol.14, pp.383-388
T.SHIMA, et al., Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex, Science, ２０１３年　６月２８日, Vol.340, No.6140, pp.1549-1552
Svein Steinsvik　et al., Hydrogen ion conduction in iron-substituted strontium titanate, SrTi1-xFex03-x/2(0≦x≦0.8), Solid State Ionics, ２００１年, vol.143, pp.103-116
矢島 健　他, ペロブスカイト型酸水素化物, 日本結晶学会誌, ２０１３年　８月３１日, Vol.55 No.4, pp.242-247

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ　２１／００　－　３８／７４
Ｃ０１Ｃ　１／０４
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
Ｓｃｉｅｎｃｅ　Ｄｉｒｅｃｔ
ＲＥＧＩＳＴＲＹ／ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）