(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6802544号
(P6802544)
(45)発行日　令和2年12月16日(2020.12.16)　(24)登録日　令和2年12月1日(2020.12.1)

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

請求項の数 10　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2017-550340 (P2017-550340)
(86)(22)出願日　平成28年11月9日 (2016.11.9)
(86)国際出願番号　PCT/JP2016/083156
(87)国際公開番号　WO2017/082265
(87)国際公開日　平成29年5月18日 (2017.5.18)
審査請求日　令和1年8月15日 (2019.8.15)
(31)優先権主張番号　特願2015-220486 (P2015-220486)
(32)優先日　平成27年11月10日 (2015.11.10)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

（出願人による申告）平成２５年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業（ＡＣＣＥＬ）、「エレクトライドの物質科学と応用展開」、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(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
(73)特許権者　304021417
国立大学法人東京工業大学
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号
(74)代理人　100149548
弁理士　松沼　泰史
(74)代理人　100163496
弁理士　荒　則彦
(74)代理人　100161207
弁理士　西澤　和純
(74)代理人　100147267
弁理士　大槻　真紀子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属担持物、担持金属触媒及び該触媒を用いるアンモニア合成法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｒｕ、Ｃｏ、及びＦｅからなる群から選ばれる少なくとも１種の遷移金属と、
前記遷移金属を担持する担体と
を含む金属担持物からなるアンモニア合成触媒であって、
前記担体が、下記一般式（１）で表わされる金属水素化物であることを特徴とするアンモニア合成触媒。
XH_n　　・・・（１）
（前記一般式（１）において、ＸはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ、及びランタノイド原子からなる群から選ばれる少なくとも１種を表わし、ｎは、２≦ｎ≦３で表わされる数を表す。）
【請求項２】
前記遷移金属の前記担体に対する担持量が、０．０１質量％以上、３０質量％以下である、請求項１に記載のアンモニア合成触媒。
【請求項３】
前記金属担持物の比表面積が０．１m^2／ｇ以上である、請求項１又は２に記載のアンモニア合成触媒。
【請求項４】
前記金属担持物の比表面積が３．０m^2／ｇ以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載のアンモニア合成触媒。

【請求項５】
前記金属水素化物がCaH_2である、請求項１～４のいずれか１項に記載のアンモニア合成触媒。
【請求項６】
アンモニアの製造方法であって、水素と窒素を含有する原料ガスを、請求項１～５のいずれか１項に記載のアンモニア合成触媒に接触させ、アンモニアを合成することを特徴とする、アンモニアの製造方法。
【請求項７】
前記アンモニア合成触媒と接触させる際の反応温度が、１００℃以上、６００℃以下である、請求項６に記載のアンモニアの製造方法。
【請求項８】
前記アンモニア合成触媒と接触させる際の反応圧力が、１０ｋＰａ以上、２０ＭＰａ以下である、請求項６又は７に記載のアンモニアの製造方法。
【請求項９】
前記原料ガスの水分含有量が１００ｐｐｍ以下である、請求項６～８のいずれか１項に記載のアンモニアの製造方法。
【請求項１０】
前記触媒と接触させる際の、窒素に対する水素の比率（H_2／N_2（体積／体積））が、０．４以上である、請求項６～９のいずれか１項に記載のアンモニアの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属担持物、当該金属担持物による担持金属触媒及び該触媒を用いるアンモニア合成法に関する。
本願は、２０１５年１１月１０日に、日本に出願された特願２０１５－２２０４８６号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。
【背景技術】
【０００２】
代表的なアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法は、Fe_3O_4に数質量％のAl_2O_3とK_2Oを含んだ二重促進鉄（ｄｏｕｂｌｙ　ｐｒｏｍｏｔｅｄ　ｉｒｏｎ）触媒を用い、この触媒に窒素と水素の混合気体を高温高圧条件で直接反応させ、アンモニアを製造する方法である。この技術は現在でも、ほぼ完成当時のままの製造工程で工業的に用いられている。
【０００３】
一方、ハーバー・ボッシュ法の反応温度よりも低い温度でアンモニアを合成する方法が検討されている。窒素及び水素と接触させることでアンモニアを合成することができる触媒が検討され、遷移金属がその触媒活性成分として検討されている。このうち、触媒活性成分としてルテニウム（Ｒｕ）を各種担体に担持させてアンモニア合成用触媒として用いる方法が、効率のよい方法として提案されている（例えば特許文献１）。
【０００４】
Ｒｕ等の遷移金属を用いた触媒は、その活性が非常に高いため、ハーバー・ボッシュ法で用いられている反応条件に比べ、より温和な条件でアンモニアを合成することができることが知られている。例えば反応温度２００～４００℃、反応圧力は大気圧から１．１ＭＰａ程度の低温・低圧下で反応が進行することが知られている。
【０００５】
ＣａＯ、Al_2O_3、SiO_2を構成成分とするアルミノケイ酸カルシウムであって、マイエナイトと同型の結晶構造を有する「マイエナイト型化合物」と呼ばれる化合物がある。前記マイエナイト型化合物は、その代表組成が、$12CaO \cdot 7Al_2O_3$で表わされ、またその結晶骨格で形成されるケージ内の空間に「フリー酸素」として２個の酸素原子が包摂されている構造を有する。

本発明者は、前記マイエナイト型化合物中のフリー酸素を電子で置換したマイエナイト化合物（以下、Ｃ１２Ａ７エレクトライドという）に、触媒活性成分として遷移金属を担持した触媒が、アンモニア合成用触媒として高い活性を有することを見出した。（特許文献２、非特許文献１）。

さらに、本発明者は、金属アミド化合物等の化合物を用いた担持金属触媒が、アンモニア合成用触媒として高い活性を有することを見出した。（特許文献３及び４）。

これらの触媒は、ハーバー・ボッシュ法の反応条件に比べて低温、低圧の反応条件下であっても、十分な反応活性を有する。

【０００６】

一方、種々の金属水素化物が知られており、各種の用途に使用されている（非特許文献２）。金属水素化物は、通常、金属を水素雰囲気下で加熱することにより得られる。

例えばCaH_2等のアルカリ土類金属水素化物は、水と反応して水素を発生するため溶媒の乾燥剤や還元剤として利用されている。LaH_2等の希土類金属水素化物は、その分子内にさらに水素原子を吸収して超高濃度水素化物となるため、水素貯蔵・放出材料として用いられる。また、窒化物蛍光体製造用の原料や電子放出性電極等としても用いられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２００６－２３１２２９号公報
【特許文献２】国際公開ＷＯ２０１２／０７７６５８号
【特許文献３】国際公開ＷＯ２０１４／０３４４７３号
【特許文献４】国際公開ＷＯ２０１６／０８８８９６号

【非特許文献】

【０００８】

【非特許文献１】Ｋｉｔａｎｏ，Ｍ．，Ｉｎｏｕｅ，Ｙ．，Ｙａｍａｚａｋｉ，Ｙ．，Ｈａｙａｓｈｉ，Ｆ．，Ｋａｎｂａｒａ，Ｓ．，Ｍａｔｓｕｉｓｈｉ，Ｓ．，Ｙｏｋｏｙａｍａ，Ｔ．，Ｋｉｍ，Ｓ．Ｗ．，Ｈａｒａ，Ｍ．，Ｈｏｓｏｎｏ，Ｈ．，"Ｎａｔｕｒｅ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ" ４，９３４－９４０（２０１２）
【非特許文献２】Ｗ．Ｇ．Ｂｏｓ，Ｋ．Ｈ．Ｇａｙｅｒ，"Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｎｕｃｌｅａｒ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ"，Ｖｏｌ．１８，Ｉｓｓｕｅ １，ｐ．１－３０（１９６６）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

主として二重促進鉄触媒を用いるハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成は、実用化されているが、高温高圧条件を必要とするため、装置面、コスト面での負担が大きいという問題がある。

特許文献１に記載されるような担持金属触媒は、通常、活性炭等の炭素質担体や、無機酸化物担体を用いている。しかし、これらの担持金属触媒は、反応活性が低く、実用に用いるには不十分な性能しか有していない。

すなわちハーバー・ボッシュ法の反応条件に比べ、より低温、低圧の条件下でも十分な反応活性を有するアンモニア合成用触媒が求められている。

【００１０】

特許文献２～４に記載の触媒は、低温、低圧の反応条件下でも十分な反応活性を有するが、これらの触媒に比べて、より簡便な方法で製造可能な、反応活性の高いアンモニア合成用触媒が求められている。

一方、金属水素化物を触媒として利用することは検討されていなかった。

【課題を解決するための手段】

【００１１】
本発明者は、金属水素化物に、遷移金属を担持させた金属担持物が、簡便な方法で製造でき、かつ触媒として用いた際に高い触媒活性を有し、高性能なアンモニア合成用触媒となることを見出し、本発明に至った。
【００１２】
すなわち本発明の要旨は、
［１］遷移金属と前記遷移金属を担持する担体とを含む金属担持物であって、前記担体が、下記一般式（１）で表わされる金属水素化物であることを特徴とする金属担持物。
[数１]

$$XH_n \quad \cdots (1)$$

（前記一般式（１）において、Ｘは周期表第２族原子、第３族原子、又はランタノイド原子から選ばれる少なくとも１種を表わし、ｎは、$2 \leqq n \leqq 3$で表わされる数を表す。）
［２］前記一般式（１）におけるＸが、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ、又はランタノイド原子から選ばれる少なくとも１種、である、［１］に記載の金属担持物。
［３］前記遷移金属が、Ｒｕ、Ｃｏ、又はＦｅから選ばれる少なくとも１種である、［１］又は［２］に記載の金属担持物。
［４］前記遷移金属の前記担体に対する担持量が、０．０１質量％以上、３０質量％以下である、［１］～［３］のいずれかに記載の金属担持物。
【００１３】
［５］［１］～［４］のいずれかに記載の金属担持物である。
【００１４】
［６］アンモニアの製造方法であって、水素と窒素を含有する原料ガスを、［５］に記載の触媒に接触させ、アンモニアを合成することを特徴とする、アンモニアの製造方法。
［７］前記担持金属触媒と接触させる際の反応温度が、１００℃以上、６００℃以下である、［６］に記載のアンモニアの製造方法。
［８］前記担持金属触媒と接触させる際の反応圧力が、１０ｋＰａ以上、２０ＭＰａ以下である、［６］又は［７］に記載のアンモニアの製造方法。
［９］前記原料ガスの水分含有量が１００ｐｐｍ以下である、［６］～［８］のいずれかに記載のアンモニアの製造方法。
［１０］前記担持金属触媒と接触させる際の、窒素に対する水素の比率（H_2／N_2（体積／体積））が、０．４以上である、［６］～［９］のいずれかに記載のアンモニアの製造方法、に存する。
【発明の効果】
【００１５】
本発明の金属担持物は、担持金属触媒として用いることができ、本発明の担持金属触媒を用いた際に、高い触媒活性を示す。
【００１６】
本発明の担持金属触媒は、低い反応温度かつ低い反応圧力でも高いアンモニア合成活性を有するため、特にアンモニア合成用触媒として好適である。本発明の担持金属触媒を用いてアンモニアを製造することにより、より少ないエネルギーでアンモニアを合成でき、かつ合成反応を繰り返しても触媒活性の低下が見られないので、高効率に化学的、長期の安定性をもってアンモニアを製造することができる。
【００１７】
本発明の金属担持物及び担持金属触媒は、金属水素化物に、遷移金属を担持することで得られる。金属水素化物は、水分と反応する等の性質を有する活性な化合物ではあるが、比較的容易に取り扱うことができる化合物であることから、簡便に、かつ安全性の高い方法で、製造することが可能であり、更にはコスト低減が期待できる。
【図面の簡単な説明】
【００１８】
【図１】実施例１及び、実施例４から実施例６におけるアンモニア合成反応の反応速度を

示すグラフである。
【図２】実施例１２におけるアンモニア合成速度の経時変化を示すグラフである。
【図３】実施例１３と比較例５の結果を示すグラフである。
【図４】実施例１４における、アンモニア合成反応後の触媒のＸ線回折パターンを示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
本発明について以下に詳細に説明する。
＜金属担持物＞
本発明の金属担持物は、遷移金属と該遷移金属を担持する担体とを含み、前記担体が、下記一般式（１）で表わされる金属水素化物である。
[数２]

$$XH_n \quad \cdots (1)$$

（前記一般式（１）において、Ｘは周期表第２族原子、第３族原子、又はランタノイド原子から選ばれる少なくとも１種を表わし、ｎは、２≦ｎ≦３で表わされる数を表す。）
（金属水素化物）
本発明で用いられる前記担体は、金属元素Ｘの水素化物（ハイドライド）である。
【００２０】
前記一般式（１）において、Ｘは、周期表第２族原子、第３族原子、又はランタノイド原子から選ばれる少なくとも１種を表わす。
前記Ｘに用いられる原子は、特に限定されないが、１種類であっても２種類以上の元素が含まれていてもよい。２種類以上の元素が含まれるときは、特に限定されないが、同じ族の原子同士、又はランタノイド原子同士が含まれるほうが好ましい。
【００２１】
周期表第２族原子（以下、単に第２族原子といい、ＡＥと略すことがある。）としては、特に限定はされないが、好ましくはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａであり、より好ましくは、金属担持物を後述する担持金属触媒として用いた際の活性が高いことからＣａ，Ｓｒであり、さらに好ましくは、金属担持物を後述する担持金属触媒として用いた際の活性が高いことからＣａである。
【００２２】
周期表第３族原子（以下、第３族原子という。）としては、特に限定はされないが、好ましくは、より存在量が多い元素であることからＹである。
ランタノイド原子としては、特に限定はされないが、好ましくは、より汎用的な材料であることから、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｐｒ、Ｙｂであり、より好ましくは、存在量が比較的多いＬａ、Ｃｅ、Ｎｄ、Ｓｍであり、さらに好ましくは、金属担持物を後述する担持金属触媒として用いた際の活性が高いことからＬａ、Ｃｅである。
Ｘがランタノイド原子の場合、複数のランタノイド原子を含んでいてもよく、具体的には、ミッシュメタル（Ｍｉｓｃｈ　Ｍｅｔａｌ）であってもよい。ミッシュメタルとは、複数の希土類元素（レアアース）が含まれた合金の通称であり、一般的にはＣｅをその含有成分として多く含む合金として知られている。
なお前記第３族原子とランタノイド原子を総称して、以下ＲＥと略すことがある。
前記Ｘとして好ましくは、元素の存在量が多く、金属担持物を後述する担持金属触媒として用いた際の活性が高い第２族原子、又はランタノイド原子であり、より好ましくは、元素の存在量が多い点で第２族原子である。
また前記Ｘとして好ましくは、Ｃａ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｙ、又はランタノイド原子であり、より好ましくは、Ｃａ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｐｒ、Ｙｂであり、であり、さらに好ましくは、Ｃａである。
【００２３】
前記一般式（１）におけるｎは、２≦ｎ≦３の数値を表わす。
前記ｎは、Ｘが第２族原子であるときは、特に限定はされないが、好ましくは２である

。
前記ｎは、Ｘが第３族原子、又はランタノイド原子のときは、通常２から３の任意の数値を表わし、好ましくは２又は３である。
【００２４】
前記ＡＥ及び前記ＲＥは、通常イオン結合型水素化物を形成する。イオン結合型水素化物は、水素はヒドリドイオン（H^-イオン）として存在し、水や酸との接触で水素（H_2）と水酸化物イオン（OH^-）を生成する。
前記ＲＥの水素化物（以下、REH_nという）は、一般的な水素化物である２水素化物と、高密度水素化物である３水素化物が知られている。そして、２水素化物と３水素化物の間の値を有する、高密度金属水素化物を形成することができ、２水素化物と３水素化物の間の値を連続的に変化することが可能である。
【００２５】
前記Ｘは、本発明の効果を損ねない限り、その一部が、さらにＸ以外の原子を含んでいてもよく、具体的には、少なくとも１種類のアルカリ金属原子含んでいてもよい。
【００２６】
本発明で用いられる金属水素化物は、特に限定はされず、市販の試薬や工業原料を使用しても、対応する金属を水素雰囲気下で加熱する等の既知の方法で合成して用いてもよい。
【００２７】
（遷移金属）
本発明において用いられる遷移金属は、特に限定されるものではないが、通常、周期表第６族、７族、８族、９族、１０族の遷移金属であり、好ましくは、第６族、８族、又は９族の遷移金属であり、より好ましくは第８族又は９族金属である。
また具体的な金属元素としては、特に限定はされないが、通常、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔであり、好ましくは、窒素との結合エネルギーが高い点でＭｏ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｃｏ、であり、より好ましくは、金属担持物を担持金属触媒として用いた際に、アンモニア合成活性を有する点で、Ｒｕ、Ｃｏ又はＦｅであり、更に好ましくは、最も高い触媒活性を有する点でＲｕである。
前記の各元素は単独で用いても、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。またこれらの元素の金属間化合物、例えば、Ｃｏ３Ｍｏ３Ｎ、Ｆｅ３Ｍｏ３Ｎ、Ｎｉ２Ｍｏ３Ｎ、Ｍｏ２Ｎ等を用いることもできる。好ましくは各元素を単独又は２種類以上の組み合わせであり、より好ましくは、単独で用いることがコストの面で有利である。
【００２８】
（金属担持物の組成）
本発明の金属担持物における、前記金属水素化物に対する前記遷移金属の担持量は、特に限定はされないが、通常、０．０１質量％以上、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上であり、通常３０質量％以下、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下である。前記下限値以上であれば、本発明の効果が得られ、前記上限値以下であれば、担持量とコストの見合った本発明の効果が得られる。
本発明の金属担持物の比表面積は、特に限定はされないが、通常０．１m^2／ｇ以上であり、好ましくは１m^2／ｇ以上であり、好ましくは３m^2／ｇ以上である。
【００２９】
（金属担持物の形状）
本発明の金属担持体の形状は、特に限定はされず、具体的には塊状、粉末状、被膜状等のいずれの形状でもよいが、通常は粉末状である。粉末状の金属担持体の粒子径は特に限定はされないが、通常、１０ｎｍ以上、５０μｍ以下である。
本発明の金属担持体における遷移金属の粒子径は、特に限定はされないが、通常、１ｎｍ以上、１００ｎｍ以下である。好ましくは、アンモニア合成用触媒として使用した際に、窒素解離の活性点であるステップサイト数が多くなる点で有利な１０ｎｍ以下、より好ましくは５ｎｍ以下である。

【００３０】
（金属担持物の製造方法）
本発明の金属担持物は、前記金属水素化物に、前記遷移金属を担持させて製造する。製造方法は特に限定されないが、通常は、金属水素化物に対し、遷移金属、又は遷移金属の前駆体となる化合物（以下、遷移金属化合物）を担持させて製造する。
【００３１】
本発明の金属担持物の原料となる、前記金属水素化物は、市販の試薬や工業原料を用いても、対応する金属から既知の方法により得られたものを使用してもよい。通常、金属水素化物は、対応する金属を水素雰囲気下で加熱することにより得られる。
例えば水素化カルシウム（CaH_2）は、金属カルシウムを水素雰囲気中で、４００℃程度に加熱することで得られる。
また例えば水素化セリウム（CeH_2）分は、金属セリウムを水素雰囲気中７００～８００　℃程度に加熱することにより得られる。
【００３２】
本発明で用いられる前記金属水素化物に、前記遷移金属を担持させる方法は、特に限定されず、既知の方法を用いることができる。通常は、担持する遷移金属の化合物であって、還元や熱分解等により遷移金属に変換することができる遷移金属化合物を、前記金属水素化物に担持させた後、遷移金属に変換する方法が用いられる。
【００３３】
前記遷移金属化合物は特に限定されないが、熱分解し易い遷移金属の無機化合物又は有機遷移金属錯体等を用いることができる。具体的には遷移金属の錯体、遷移金属の酸化物、硝酸塩、塩酸塩等の遷移金属塩等を用いることができる。
例えばＲｕ化合物としては、トリルテニウムドデカカルボニル［$Ru_3(CO)_{12}$］、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（ＩＩ）［$RuCl_2(PPh_3)_4$］、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（ＩＩ）［$RuCl_2(PPh_3)_3$］、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（ＩＩＩ）［$Ru(acac)_3$］、ルテノセン［$Ru(C_5H_5)$］、ニトロシル硝酸ルテニウム［$Ru(NO)(NO_3)_3$］、ルテニウム酸カリウム、酸化ルテニウム、硝酸ルテニウム、塩化ルテニウム等が挙げられる。
【００３４】
Ｆｅ化合物としては、ペンタカルボニル鉄［$Fe(CO)_5$］、ドデカカルボニル三鉄［$Fe_3(CO)_{12}$］、ノナカルボニル鉄［$Fe_2(CO)_9$］、テトラカルボニル鉄ヨウ化物［$Fe(CO)_4I_2$］、トリス（アセチルアセトナト）鉄（ＩＩＩ）　［$Fe(acac)_3$］、フェロセン［$Fe(C_5H_5)_2$］、酸化鉄、硝酸鉄、塩化鉄（$FeCl_3$）等が挙げられる。
【００３５】
Ｃｏ化合物としては、コバルトオクタカルボニル［$Co_2(CO)_8$］、トリス（アセチルアセトナト）コバルト（ＩＩＩ）［$Co(acac)_3$］、コバルト（ＩＩ）　アセチルアセトナト［$Co(acac)_2$］、コバルトセン［$Co(C_5H_5)_2$］、酸化コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト等が挙げられる。
これらの遷移金属化合物のうち、［$Ru_3(CO)_{12}$］、［$Fe(CO)_5$］、［$Fe_3(CO)_{12}$］、［$Fe_2(CO)_9$］、［$Co_2(CO)_8$］等の遷移金属のカルボニル錯体は、担持した後、加熱することにより、遷移金属が担持されることから、本発明の金属担持物を製造する上で、後述する還元処理を省略できる点で好ましい。
【００３６】
前記遷移金属化合物の使用量は、特に限定はされず、所望の担持量を実現するための量を適宜使用することができるが、通常は、用いる前記金属水素化物の質量に対して、通常、０．０１質量％以上、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上であり、通常３０質量％以下、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下である。

【００３７】
前記遷移金属化合物を金属水素化物に担持させる方法としては、具体的には例えば、含浸法、物理的混合法、ＣＶＤ法（化学蒸藩法）、スパッタ法等の方法を使用できる。
【００３８】
含浸法としては、次の工程を採用できる。例えば、前記金属水素化物を、前記遷移金属化合物の溶液、に加えて撹拌する。このときの溶媒は特に限定はされず、水や各種有機溶媒を用いることができるが、好ましくは前記金属水素化物の分解を抑えるため有機溶媒がよい。また前記遷移金属化合物は、溶媒に溶解させても、分散させてもよい。
次に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス気流中、又は真空下で加熱し、乾固する。このときの加熱温度は特に限定はされないが、通常５０℃以上、３００℃以下である。加熱時間は特に限定はされないが、通常３０分以上、２０時間以下である。
【００３９】
ここで熱分解により遷移金属に変換される遷移金属化合物であれば、この段階で通常、遷移金属が、担持され、本発明の金属担持体となる。
熱分解により遷移金属に変換される遷移金属化合物以外のものを用いた場合は、乾固した遷移金属化合物を、通常還元することにより、本発明の金属担持体となる。
前記遷移金属化合物を還元する方法（以下、還元処理という）は、本発明の目的を阻害しない限りにおいて特に限定されないが、例えば、還元性ガスを含む雰囲気下で行なう方法や、前記遷移金属化合物を含む溶液に、$NaBH_4$、NH_2NH_2又は、ホルマリン等の還元剤を加えて前記金属水素化物の表面に析出させる方法が挙げられるが、好ましくは還元性ガスを含む雰囲気下で行なう。前記還元性ガスとしては水素、アンモニア、メタノール（蒸気）、エタノール（蒸気）、メタン、エタン等が挙げられる。
また前記還元処理の際に、本発明の目的、特にアンモニア合成反応を阻害しない、還元性ガス以外の成分が反応系を共存していてもよい。具体的には、還元処理の際に、水素等の還元性ガスの他に反応を阻害しないアルゴンや窒素といったガスを共存させてもよく、窒素を共存させることが好ましい。
前記還元処理を、水素を含むガス中で行なう場合、水素と共に窒素を共存させることで、後述するアンモニアの製造と並行して行なうことができる。すなわち、本発明の金属担持体を後述するアンモニア合成用触媒として用いる場合は、前記遷移金属化合物を、前記金属水素化物に担持させたものを、アンモニア合成反応の反応条件中に置くことにより、前記遷移金属化合物を還元し、遷移金属に変換してもよい。
【００４０】
前記還元処理の際の温度は、特に限定はされないが、通常２００℃以上であり、好ましくは３００℃以上、通常１０００℃以下であり、好ましくは６００℃以下で行なう。前記の還元処理温度範囲内で行なうことで、前記遷移金属の成長が十分に、また好ましい範囲で起こるためである。
前記還元処理の際の圧力は、特に限定はされないが、通常、０．０１ＭＰａ以上、１０ＭＰａである。還元処理時の圧力は、後述するアンモニア合成条件と同じ条件にすると、煩雑な操作は不要になり製造効率の面で有利である。
前記還元処理の時間は、特に限定されないが、常圧で実施する場合は、通常１時間以上であり、２時間以上が好ましい。
また反応圧力の高い条件、例えば１ＭＰａ以上で行う場合は、１時間以上が好ましい。
【００４１】
物理的混合法は、前記金属水素化物と、前記遷移金属化合物とを固相混合した後に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス気流中、又は真空下で加熱する方法である。加熱温度、加熱時間は、上記含浸法と同様である。前記還元処理をすることによって金属担持体とする。
【００４２】
＜担持金属触媒＞
本発明の金属担持体は、担持金属触媒として用いることができる。

すなわち本発明の担持金属触媒は、遷移金属と該遷移金属を担持する担体とを含み担持金属触媒、前記担体が、下記一般式（１）で表わされる金属水素化物である。

[数３]

XH_n ・・・（１）

（前記一般式（１）において、Ｘは周期表第２族原子、第３族原子、又はランタノイド原子から選ばれる少なくとも１種を表わし、ｎは、$2 \leqq n \leqq 3$で表わされる数を表す。）

前記Ｘ及びｎは、前記本発明の金属担持体におけるＸ及びｎと同じである。

【００４３】

本発明の担持金属触媒は、本発明の金属担持物をそのまま反応に用いても、必要に応じた成型等を行なってもよく、また本発明の効果を損なわない限りにおいて、前記金属水素化物及び前記遷移金属以外の成分を含んでいてもよいが、通常は、本発明の金属担持物をそのまま用いることが好ましい。

【００４４】

前記金属水素化物及び前記遷移金属以外の成分としては、SiO_2、Al_2O_3、ZrO_2、ＭｇＯ、活性炭、グラファイト、ＳｉＣなどを前記金属水素化物の担体としてさらに含んでいてもよい。

【００４５】

本発明の担持金属触媒における、前記担体に対する前記遷移金属の担持量は、特に限定はされないが、通常、０．０１質量％以上、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上であり、通常３０質量％以下、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下である。前記下限値以上であれば、本発明の効果が得られ、前記上限値以下であれば、担持量とコストの見合った本発明の効果が得られる。

本発明の担持金属触媒の比表面積は、特に限定はされないが、通常０．１m^2／ｇ以上であり、好ましくは１m^2／ｇ以上であり、より好ましくは３m^2／ｇ以上である。

【００４６】

本発明の担持金属触媒の形状は、特に限定はされず、具体的には塊状、粉末状、被膜状等のいずれの形状でもよいが、通常は粉末状である。粉末状の金属担持体の粒子径は特に限定はされないが、通常、１０ｎｍ以上、５０μｍ以下である。

本発明の担持金属触媒における遷移金属の粒子径は、特に限定はされないが、通常、１ｎｍ以上、１００ｎｍ以下である。好ましくは、窒素解離の活性点であるステップサイト数が多くなる１０ｎｍ以下、より好ましくは５ｎｍ以下である。

【００４７】

本発明の担持金属触媒は、通常の成型技術を用い成型体として使用することができる。具体的には、粒状、球状、タブレット、リング、マカロニ、四葉、サイコロ、ハニカム状などの形状が挙げられる。また、適当な支持体にコーティングしてから使用することもできる。

【００４８】

本発明の担持金属触媒は、各種反応の触媒として用いることができるが、アンモニア合成反応用触媒として好適である。前記触媒は、アンモニア合成の活性が高いため、反応効率の高い製造が可能である。

アンモニア合成用触媒として用いる際、その反応活性は特に限定はされないが、反応温度３４０℃、反応圧力０．１ＭＰａにおけるアンモニアの生成速度を例に取った場合で、０．５ｍｍｏｌ／ｇ／ｈ以上であることが好ましく、１．０ｍｍｏｌ／ｇ・ｈ以上であることが実用の製造条件に適していることからより好ましく、２．０ｍｍｏｌ／ｇ・ｈ以上であるものがより高効率の製造条件に適していることから更に好ましく、３．０ｍｍｏｌ／ｇ・ｈ以上であるものが更に高効率の製造条件に適している点で更に好ましい。

【００４９】

また、本発明の担持金属触媒は、アンモニア合成の逆反応であるアンモニア分解にも適用可能である。更に、本発明の担持金属触媒は、不法和炭素化合物の水素化反応、例えば、オレフィン、アセチレン化合物、カルボニル化合物の水素化反応、芳香族化合物、複素

環式化合物の核水素化反応に使用することができる。

以下に本発明の担持金属触媒を用いたアンモニアの製造方法について記す。

【００５０】

＜アンモニアの製造方法＞

本発明のアンモニアの製造方法（以下、本発明の製造方法ということがある）は、本発明の担持金属触媒を触媒として用い、水素と窒素とを前記触媒上で反応させてアンモニアを合成する方法である。

具体的な製造方法としては、水素と窒素とを前記触媒上で接触させてアンモニアを合成する方法であれば、特に限定されず、適宜既知の製造方法に準じて製造をすることができる。

【００５１】

本発明のアンモニアの製造方法では、通常、水素と窒素とを前記触媒上で接触させる際に、触媒を加熱して、アンモニアを製造する。

本発明の製造方法における反応温度は特に限定はされないが、通常２００℃以上、好ましくは２５０℃以上であり、より好ましくは３００℃以上であり、通常６００℃以下であり、好ましくは５００℃以下であり、より好ましくは４５０℃以下である。アンモニア合成は発熱反応であることから、低温領域のほうが化学平衡論的にアンモニア生成に有利であるが、十分なアンモニア生成速度を得るためには上記の温度範囲で反応を行うことが好ましい。

本発明の製造方法において、前記触媒に接触させる窒素と水素のモル比率は、特に限定はされないが、通常、窒素に対する水素の比率（H_2／N_2（体積／体積））で、通常０．４以上、好ましくは０．５以上、より好ましくは１以上、通常１０以下、好ましくは５以下で行う。

【００５２】

本発明の製造方法における反応圧力は、特に限定はされないが、窒素と水素含む混合ガスの圧力で、通常０．０１ＭＰａ以上、好ましくは０．１ＭＰａ以上、通常２０ＭＰａ以下、好ましくは１５ＭＰａ以下、より好ましくは１０ＭＰａ以下である。また実用的な利用を考慮すると、大気圧以上の加圧条件で反応を行うことが好ましい。

【００５３】

本発明の製造方法において、窒素と水素とを前記触媒に接触させる前に、前記触媒に付着する水分や酸化物を、脱水材を用いる方法、深冷分離する方法や水素ガス等を用いて除去することが好ましい。除去の方法としては還元処理が挙げられる。

本発明の製造方法においては、より良好なアンモニア収率を得るためには、本発明の製造方法に用いる窒素及び水素中の水分含有量が少ないことが好ましく、特に限定はされないが、通常、窒素と水素の混合ガス中の総水分含有量が１００ｐｐｍ以下、好ましくは、５０ｐｐｍ以下であることが好ましい。

【００５４】

本発明の製造方法において、反応容器の形式は特に限定されず、アンモニア合成反応に通常用いることができる反応容器を用いることができる。具体的な反応形式としては、例えばバッチ式反応形式、閉鎖循環系反応形式、流通系反応形式等を用いることができる。このうち実用的な観点からは流通系反応形式が好ましい。また触媒を充填した一種類の反応器、又は複数の反応器を連結させる方法や、同一反応器内に複数の反応層を有する反応器の何れの方法も使用することができる。

水素と窒素からアンモニアを合成する反応は、体積収縮を伴う発熱反応であることから、アンモニア収率を上げるために工業的には反応熱を除去することが好ましく、通常用いられる除熱手段を伴う既知の反応装置を用いてもよい。例えば具体的には触媒が充填された反応器を直列に複数個連結し、各反応器の出口にインタークーラーを設置して除熱する方法等を用いてもよい。

【００５５】

本発明のアンモニアの製造方法においては、本発明の製造方法で得られるアンモニア合

成用触媒を単独で用いても、アンモニア合成に通常用いることができる他の公知の触媒と組み合わせて使用することができる。

【実施例】

【００５６】

以下に、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。NH_3の生成量をガスクロマトグラフにより、又は生成したNH_3を硫酸水溶液中に溶解させ、その溶液をイオンクロマトグラフにより定量してアンモニア生成速度を求めることによりアンモニア合成活性の評価を行った。

【００５７】

（ＢＥＴ比表面積測定方法）

ＢＥＴ比表面積の測定は、対象物の表面に液体窒素温度で窒素ガスを吸着させ、－１９６℃における窒素ガスの吸脱着に基づく吸脱着等温線から求めた。分析条件は以下の通り。

［測定条件］

測定装置：高速・比表面／細孔分布測定装置　ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉ　２（ＭｉｃｒｏｔｒａｃＢＥＬ社製）

吸着ガス：窒素　９９．９９９９５体積％

吸着温度：液体窒素温度　－１９６℃

【００５８】

（イオンクロマトグラム分析）

反応容器から排出されたアンモニアガスを、５ｍＭ硫酸水溶液に溶解させ、捕捉したアンモニウムイオン（NH^{4+}）をイオンクロマトグラフにより分析した。分析条件は以下の通り。

［測定条件］

装置　：島津製作所社製　Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ

検出器：電気伝導度検出器ＣＤＤ—１０Ａｖｐ　（島津製作所社製）

カラム：イオンクロマトグラム用カラムＩＣ－Ｃ４（島津製作所社製）

溶離液：３．０ｍＭ　シュウ酸＋２．０ｍＭ　１８－クラウン－６－エーテル水溶液

流速　：１．０　ｍＬ／分

カラム温度：４０℃

【００５９】

（実施例１）

（CaH_2の調製）

金属Ｃａ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製，９９．９９％）２ｇを、Ａｒ置換したステンレス鋼製の管状電気炉内に入れた。該電気炉内を真空排気した後に、前記電気炉内の圧力が２ＭＰａになるまで水素を導入した。次に前記電気炉内の温度を常温から４００℃まで４時間かけて昇温し、引き続き４００℃で１０時間加熱した。その後、常温まで冷却し、CaH_2粉末を得た。

【００６０】

（Ｒｕ担持物の調製）

得られた前記CaH_2粉末１ｇを、Ａｒ雰囲気のグローブボックス中で$Ru_3(CO)_{12}$粉末（Ａｒｄｒｉｃｈ社製、９９％）０．０４２ｇと物理混合し、真空の石英ガラス管に封入した。次に前記石英ガラス管を２５０℃で１５時間加熱した。これによりCaH_2に金属Ｒｕが２質量％担持された金属担持物（以下、Ｒｕ／CaH_2）が得られた。この金属担持物のＢＥＴ表面積は、３．８m^2／ｇであった。以下で、前記金属担持物を担持金属触媒として用いて、アンモニア合成を行なった。

【００６１】

（アンモニア合成反応）

窒素ガス（N_2）と水素ガス（H_2）を触媒上で反応させてアンモニア（NH_3）を生成させる反応（以下、アンモニア合成反応）を行った。前記Ｒｕ／$CaH_2$０．１ｇをガ

ラス管に詰め、固定床流通式反応装置で前記アンモニア合成反応を行った。原料のN_2ガス、H_2ガスはいずれも水分濃度は０．５ｐｐｍ以下であった。原料ガスの流量は、N_2：１５ｍＬ／ｍｉｎ、Ｈ２：４５ｍＬ／ｍｉｎ、合計６０ｍＬ／ｍｉｎに設定し、圧力は大気圧、反応温度は３４０℃で反応を行った。

【００６２】

（アンモニアの生成速度）

前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを０．００５Ｍ硫酸水溶液中にバブリングさせ、前記ガス中のアンモニアを溶解させ、生じたアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフにより前記の方法により定量した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は、４．０ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表１に示した。

【００６３】

（実施例２）

実施例１における金属Ｃａに代えて、金属Ｓｒ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製，９９．９９％）１ｇを用いた以外は、実施例１と同様の方法によりSrH_2を得た。実施例１のCaH_2に代えて前記SrH_2を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、SrH_2に金属Ｒｕが２質量％担持された金属担持物（以下、Ｒｕ／SrH_2）を調製した。前記Ｒｕ／SrH_2のＢＥＴ比表面積は３．３m^2／ｇであった。前記Ｒｕ／SrH_2を触媒として用いた以外は、実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。反応温度３４０℃におけるアンモニアの生成速度は、２．４ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表１に示した。

【００６４】

（実施例３）

実施例１における金属Ｃａに代えて、金属Ｂａ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製，９９．９９％）１ｇを用いた以外は、実施例１と同様の方法によりBaH_2を得た。実施例１のCaH_2に代えて前記BaH_2を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、BaH_2に金属Ｒｕが２質量％担持された担持物（以下、Ｒｕ／BaH_2）を調製した。前記Ｒｕ／BaH_2のＢＥＴ比表面積は４．２m^2／ｇであった。前記Ｒｕ／BaH_2を触媒として用いた以外は、実施例１と同じ同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。反応温度３４０℃におけるアンモニアの生成速度は０．８ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表１に示した。

【００６５】

（比較例１）

ＷＯ２０１２／０７７６５８の実施例１に記載の方法に準拠し、導電性マイエナイト型化合物（Ｃ１２Ａ７：ｅ－）を合成した。マイエナイト型化合物として、Ｃａ原子とＡｌ原子のモル比が１１：１４となるマイエナイト型化合物を合成し、これに対応する前記Ｃ１２Ａ７：ｅ－を得た。前記Ｃ１２Ａ７：ｅ－の伝導電子濃度は$2\times10^{21}cm^{-3}$であった。

【００６６】

前記Ｃ１２Ａ７：ｅ－を用いた以外は実施例１と同じ条件でＲｕを担持し、２質量％Ｒｕを担持した担持物（以下、Ｒｕ／Ｃ１２Ａ７：ｅ－）を調製した。前記Ｒｕ／Ｃ１２Ａ７：ｅ－のＢＥＴ比表面積は１．０m^2／ｇであった。前記Ｒｕ／Ｃ１２Ａ７：ｅ－を触媒として用い、実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。反応温度３４０℃におけるアンモニアの生成速度は１．６ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表１に示した。

【００６７】

（比較例２）

ＷＯ２０１５／１２９４７１の実施例１に記載の方法に準拠し、２質量％Ｒｕを担持したCa_2N（以下、Ｒｕ／Ca_2N）を調製した。前記Ｒｕ／Ca_2NのＢＥＴ比表面積は１．０m^2／ｇであった。前記Ｒｕ／Ca_2Nを触媒として用い、実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。反応温度３４０℃におけるアンモニアの生成速度は

、３．４ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表１に示した。

【００６８】

（比較例３）

$Ru_3(CO)_{12}$ を溶解させたＴＨＦ溶媒中（６０　ｍＬ）に、ＭｇＯ　２ｇを分散させた後、蒸発乾固し、真空中４５０℃で加熱することにより、ＭｇＯに２質量％Ｒｕを担持した金属担持物（以下、Ｒｕ／ＭｇＯ）を得た。さらに、前記Ｒｕ／ＭｇＯと$CsCO_3$とを、Ｃｓ原子／Ｒｕ原子のモル比＝１となるように混ぜ、エタノール中に分散させる。４時間攪拌後、溶媒を蒸発乾固させることで、Ｃｓを添加したＲｕ触媒（以下、Ｃｓ－Ｒｕ／ＭｇＯ）を調製した。

前記Ｃｓ－Ｒｕ／ＭｇＯのＢＥＴ比表面積は１２m^2／ｇであった。前記Ｃｓ－Ｒｕ／ＭｇＯを触媒として用いた以外は、実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は、２．４ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表１に示した。

【００６９】

（比較例４）

実施例１のCaH_2に代えてＣａＯを用いた以外は、実施例１と同様の方法により、ＣａＯに金属Ｒｕが２質量％担持された金属担持物（以下、Ｒｕ／ＣａＯ）を調製した。前記Ｒｕ／ＣａＯのＢＥＴ比表面積は３m^2／ｇであった。前記Ｒｕ／ＣａＯを触媒として用いた以外は実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は、０．３ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表１に示した。

【００７０】

（比較例５）

実施例１のCaH_2に代えてＭｇＯを用いた以外は、実施例１と同様の方法により、ＭｇＯに金属Ｒｕが２質量％担持された担持物（以下、Ｒｕ／ＭｇＯ）を調製した。前記Ｒｕ／ＭｇＯのＢＥＴ比表面積は４０m^2／ｇであった。前記Ｒｕ／ＭｇＯを触媒として用いた以外は実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は、０．３ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表１に示した。

【００７１】

（アンモニア生成速度の比較）

表１に、本発明の担体材料上に金属Ｒｕを担持した触媒によるアンモニア合成反応の触媒活性を示した。表１に示すアンモニア生成速度からみて、比較例３～５に示した既存の触媒担体に金属Ｒｕ又はＣｓ－Ｒｕを担持した触媒と比較すると、前記Ｒｕ／CaH_2、前記Ｒｕ／SrH_2、前記Ｂａ／H_2は、比表面積が小さいにもかかわらず、同じ質量あたりの触媒活性が高く、非常に優れた触媒であることが分かった。この触媒活性は、比較例１に示した高い触媒活性を有する前記Ｒｕ／Ｃ１２Ａ７：ｅ－よりも高い値を示すことが分かった。

【００７２】

【表１】

	担持金属触媒	ＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）	NH_3生成速度（ｍｍｏｌ／ｇ・ｈ）
実施例１	Ｒｕ／CaH_2	３．８	４．０
実施例２	Ｒｕ／SrH_2	３．３	２．４
実施例３	Ｒｕ／BaH_2	４．２	０．８
比較例１	Ｒｕ／Ｃ１２Ｈ７：e^-	１．０	１．６
比較例２	Ｒｕ／Ca_2N	１．０	３．４
比較例３	Ｃｓ－Ｒｕ／ＭｇＯ	１２	２．４
比較例４	Ｒｕ／ＣａＯ	３．０	０．３
比較例５	Ｒｕ／ＭｇＯ	４０	０．３

※反応温度：３４０℃、反応圧力：０．１ＭＰａ
ガス流量：６０ｍＬ／ｍｉｎ（N_2：H_2＝１：３（ｖ／ｖ））

【００７３】
（実施例４）
実施例１におけるRu/CaH_2のＲｕ担持量を５質量％にした以外は、実施例１と同様の方法で前記Ru/CaH_2を調製し、これを触媒として用いて実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は６．０ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を図１に示した。
【００７４】
（実施例５）
実施例１におけるRu/CaH_2のＲｕ担持量を１０質量％にした以外は、実施例１と同様の方法でRu/CaH_2を調製し、これを触媒として用いて実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。図１に示すとおり、３４０℃におけるアンモニアの生成速度は７．０ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を図１に示した。
【００７５】
（実施例６）
実施例１におけるRu/CaH_2のＲｕ担持量を１５質量％にした以外は、実施例１と同様の方法でＲｕ／ＣａＨ２を調製し、これを触媒として用いて実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は５．３ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を図１に示した。
【００７６】
（実施例７）
実施例１における$Ru_3(CO)_{12}$に代えて、$Co_2(CO)_8$（関東化学社製、９５％）０．０５８ｇを用いてＣｏを担持した以外は、実施例１と同様の方法により、金属Ｃｏを２質量％CaH_2に担持させた金属担持物（以下、Ｃｏ／ＣａＨ２）を調製した。前記Co/CaH_2を触媒として用いた以外は、実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は０．４ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表２に示した。
【００７７】
（実施例８）
実施例１における$Ru_3(CO)_{12}$に代えて、$Fe_2(CO)_9$（ＳＴＲＥＭ ＣＨＥＭＩＣＡＬＳ社製、９９％）０．１２６ｇを用いてＦｅを担持した以外は、実施例１と同様の方法により、Ｆｅを２質量％CaH_2に担持させた担持物（以下、Ｆｅ／CaH_2）を調製した。前記Ｆｅ／CaH_2を触媒として用いた以外は、実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は０．２ｍｍｏ

ｌ／ｇ・ｈであった。結果を表２に示した。

【００７８】

表２に、CaH_2担体にＲｕ，Ｃｏ，Ｆｅをそれぞれ担持した触媒の３４０℃でのアンモニア合成活性の結果を示した。

【００７９】

【表２】

	担持金属触媒	ＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）	NH_3生成速度（ｍｍｏｌ／ｇ・ｈ）
実施例１	Ｒｕ／CaH_2	３．８	４．０
実施例７	Ｃｏ／CaH_2	３．８	０．４
実施例８	Ｆｅ／CaH_2	３．８	０．２

※反応温度：３４０℃、反応圧力：０．１ＭＰａ
ガス流量：６０ｍＬ／ｍｉｎ（N_2：H_2＝１：３（ｖ／ｖ））

【００８０】

（実施例９）

実施例１のCaH_2に代えてCeH_2を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、CeH_2に金属Ｒｕが２質量％担持された金属担持物（以下、Ｒｕ／CeH_2）を調製した。前記Ｒｕ／CeH_2のＢＥＴ比表面積は１．７m^2／ｇであった。前記Ｒｕ／CeH_2を触媒に用いた以外は、実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は２．８ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表３に示した。

【００８１】

（実施例１０）

実施例１のCaH_2に代えてLaH_nを用いた以外は、実施例１と同様の方法により、LaH_nに金属Ｒｕが２質量％担持された担持物（以下、Ｒｕ／ＬａＨｘ）を調製した。前記Ｒｕ／LaH_nのＢＥＴ比表面積は１．３m^2／ｇであった。前記Ｒｕ／LaH_nを触媒として用いた以外は、実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は２．７ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表３に示した。

【００８２】

（実施例１１）

実施例１のCaH_2に代えてYH_2を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、YH_2に金属Ｒｕが２質量％担持された担持物（以下、Ｒｕ／YH_2）を調製した。前記Ｒｕ／YH_2のＢＥＴ比表面積は０．８m^2／ｇであった。前記Ｒｕ／ＹＨ２を触媒として用いた以外は、実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの生成速度は０．９ｍｍｏｌ／ｇ・ｈであった。結果を表３に示した。

【００８３】

表３に、Ｒｕ／CaH_2と、希土類金属水素化物にＲｕを担持した触媒による反応温度３４０℃でのアンモニア合成活性をまとめた結果を示す。Ｒｕ／CeH_2やＲｕ／ＬａＨｎともにＲｕ／CaH_2に匹敵する触媒性能を示すことが分かった。

【００８４】

【表３】

	担持金属触媒	ＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）	NH_3生成速度（ｍｍｏｌ／ｇ・ｈ）
実施例１	Ｒｕ／CaH_2	３．８	４．０
実施例９	Ｒｕ／CeH_2	３．３	２．８
実施例１０	Ｒｕ／LaH_n	４．２	２．７
実施例１１	Ｒｕ／YH_2	４．２	０．９

※反応温度：３４０℃、反応圧力：０．１ＭＰａ
ガス流量：６０ｍＬ／ｍｉｎ（N_2：H_2＝１：３（ｖ／ｖ））

【００８５】
実施例１、４、５、６に示すように、反応温度３４０℃でＲｕ担持量の異なるCaH_2触媒によるアンモニア合成活性を調べたところ、Ｒｕ担持量を増加させるにつれて、触媒活性は大きく向上し、Ｒｕ担持量１０質量％で最大の活性となった。さらに担持量を１５質量％まで増加させると触媒活性は低下する傾向があることが分かった。

【００８６】
（実施例１２）
実施例１の２質量％Ｒｕ／CaH_2を触媒として用いて、反応温度３４０℃で、１０気圧（１．０ＭＰａ）、１２０時間継続してアンモニア合成反応を行い、触媒の長期の安定性を評価した。図２に結果を示す。本発明の触媒は、１２０時間の反応においても安定してアンモニアを生成し、ほとんど反応活性が低下しないことが分かった。

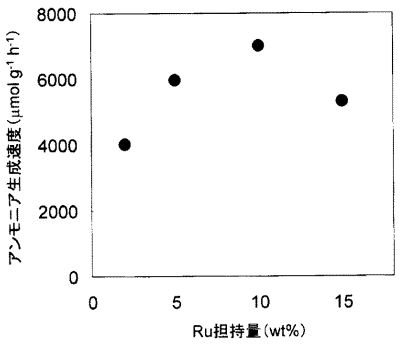
【００８７】
（実施例１３）
実施例１の２質量％Ｒｕ／CaH_2を触媒として用いて、反応温度３４０℃で、水素分圧の異なるガス雰囲気下においてアンモニア合成反応を行った。前記アンモニア合成反応において窒素分圧を０．０１７ＭＰａに固定し、水素分圧を０．０３ＭＰａ、０．０４ＭＰａ、０．０５ＭＰａ、０．０７ＭＰａとし、ガスの全流量が６０ｍＬ／ｍｉｎとなるようにＡｒガスを流した。図３に結果を示した。
一般的な触媒である比較例５の触媒（Ｒｕ／ＭｇＯ）では、水素分圧の増加と共に触媒活性は低下したが、実施例１の触媒（Ｒｕ／CaH_2）では、水素分圧の増加と共に触媒活性は大きく向上した。このことから、Ｒｕ／ＣａＨ２は水素被毒を受けにくい触媒であることが分かった。

【００８８】
（実施例１４）
実施例１に記載の２質量％Ｒｕ／CaH_2を触媒として用いて、反応温度３４０℃で７０時間アンモニア合成反応を行った後、当該触媒のＸ線回折パターンを測定した。図４に結果を示した。リートベルト解析により反応後のＲｕ／CaH_2触媒には、CaH_2が８４．９２％、ＣａＯが１４．３０％、Ca_2NHが０．７８％含まれていることが分かった。
ＣａＯの生成は、触媒調製時、あるいは反応ガス中に含まれる微量の不純物（水分又は酸素）により酸化したと考えられる。一方、Ca_2NHに由来するピークが観察された。これは、反応中に窒素がＣａＨ２の結晶構造の骨格中に取り込まれていることを示唆している。

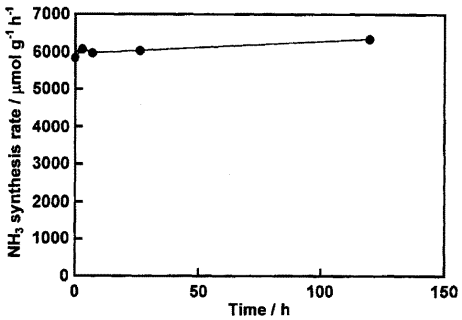
【００８９】
本発明の金属担持物及び担持金属触媒の効果は、金属水素化物に含まれるヒドリドイオン（H^-イオン）の動的役割がもたらす作用と考えられる。すなわち、金属水素化物にＲｕなどの遷移金属を担持した金属担持物が加熱されると、金属担持物中のH^-イオンが中性水素として脱離して、その欠損サイトを電子が占有するＦ中心が生成する。この状況はアンモニアを製造する条件下において特に起こりやすい。本発明で用いられる金属水素化

物から発生する金属イオンの原子価は、通常、＋２価又は＋３価であるため、これらの結晶は、アルカリ金属等のイオン結晶に比べ大きな格子エネルギーを有している。また、酸素イオンやハロゲンイオンと比べて、ヒドリドイオンは、そのイオン半径を環境によってかなり変化できるという特徴がある。よって、これらの水素化物結晶中のＦ中心の電子のエネルギー準位は、ヒドリドイオンを電子で置き換えた際にアルカリ金属酸化物やハロゲン化物にみられるようなＦ中心の周りの構造の緩和によって大幅に低下せずに、高く保たれるものと推測される。これによって、金属担持物そのものの仕事関数が低くなることにより、担持した金属種への電子供与が効率よく起こり、金属種の触媒活性を促進していると考えられる。また、上述のようにＦ中心と元のヒドリドが欠損サイトに存在した際の局所構造が大きく違わないので、ヒドリドイオンと電子の可逆的交換が速やかに生じるものと考察される。

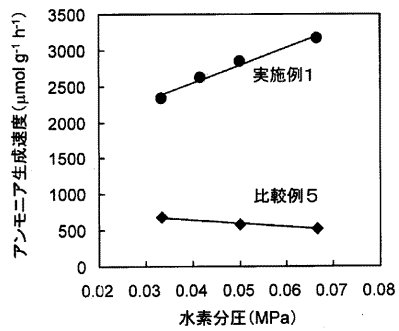
【図１】



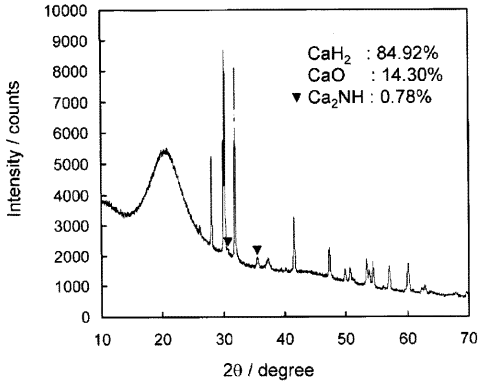
【図２】



【図３】



【図４】



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番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　原　亨和
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　北野　政明
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　溝口　拓
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　横山　壽治
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　山縣　亨介
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内

審査官　中田　光祐

(56)参考文献　国際公開第２０１５／０８５６２３（WO，Ａ１）
特開２０１２－０３８６９７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０３７９５１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－１１０００７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１１４０２７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１４９３１５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１５／１３６９５４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ　２１／００－３８／７４
Ｃ０１Ｃ　１／０２－１／１４
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０／ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）