

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6890788号

(P6890788)

(45) 発行日 令和3年6月18日(2021.6.18)

(24) 登録日 令和3年5月28日(2021.5.28)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/63 (2006.01)

B O 1 J 23/63

M

C O 1 C 1/04 (2006.01)

C O 1 C 1/04

E

請求項の数 9 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2017-558267 (P2017-558267)	(73) 特許権者	304021417
(86) (22) 出願日	平成28年12月22日 (2016.12.22)		国立大学法人東京工業大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/088393		東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(87) 国際公開番号	W02017/111028	(73) 特許権者	503360115
(87) 国際公開日	平成29年6月29日 (2017.6.29)		国立研究開発法人科学技術振興機構
審査請求日	令和1年12月5日 (2019.12.5)		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(31) 優先権主張番号	特願2015-254782 (P2015-254782)	(74) 代理人	110000084
(32) 優先日	平成27年12月25日 (2015.12.25)		特許業務法人アルガ特許事務所
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	細野 秀雄
			東京都目黒区大岡山2-12-1 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2-12-1 国立大 学法人東京工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属担持金属間化合物、担持金属触媒、及びアンモニアの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表わされる金属間化合物に、遷移金属を担持した遷移金属担持金属間化合物を含有するアンモニア合成触媒であって、

前記遷移金属が、周期表第8族、第9族又は第10族の遷移金属から選ばれる少なくとも1種であり、前記遷移金属の前記金属間化合物に対する比が、0.1質量%以上30質量%以下であることを特徴とするアンモニア合成触媒。

$$A : X : \dots (1)$$

(一般式(1)において、Aは希土類元素を示し、XはSi又はGeを表わす。)

【請求項 2】

前記金属間化合物の仕事関数が3.0 eV以上4.0 eV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】

前記遷移金属の、前記金属間化合物に対する比が、0.1質量%以上10質量%以下である、請求項1又は2に記載のアンモニア合成触媒。

【請求項 4】

前記遷移金属担持金属間化合物のBET比表面積が、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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】

前記遷移金属担持金属間化合物のBET比表面積が、 $1 \sim 3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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 6】

前記遷移金属の分散度（％）が、 2.0% 以上 40% 以下である、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 7】

アンモニアの製造方法であって、水素と窒素の混合ガスに、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のアンモニア合成触媒を接触させる工程を含むことを特徴とする、アンモニアの製造方法。

【請求項 8】

前記混合ガスと、前記アンモニア合成触媒を接触させる際の反応温度が、 200 以上 600 以下である、請求項 7 に記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 9】

前記混合ガスと、前記アンモニア合成触媒を接触させる際の反応圧力が、 0.01 MPa 以上 20 MPa 以下である、請求項 7 又は 8 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、金属間化合物に遷移金属を担持した遷移金属担持金属間化合物、担持金属触媒及び当該触媒を用いたアンモニアの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エレクトライド（electride、電子化物ともいう。）と呼ばれる物質が見出された（例えば、非特許文献 1）。エレクトライドとは、電子がアニオンとして振る舞う物質である。

エレクトライド中に含まれる電子は、特定の軌道に属さず、局在化しているため、1 価のアニオンと同様の電荷を有するとともに、その質量の小ささから量子力学的な挙動を示すことから、その物性に注目が集まっている。具体的には、その低い仕事関数に由来する高い電子供与能力等の特徴により、その応用に関心が高まっている。

【0003】

本発明者は、 2003 年に「マイエナイト型化合物」と呼ばれる無機化合物を用いることで、初めて常温で安定なエレクトライドを見出した（特許文献 1、非特許文献 2）。

「マイエナイト型化合物」とは、Ca、Al、O 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呼ばれる化合物である。前記マイエナイト型化合物は、その代表組成が、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ で表わされ、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型化合物がエレクトライド（以下、 C_{12}A_7 エレクトライドという）であることを見出した。

また本発明者は、 C_{12}A_7 エレクトライド以外にも、層状化合物である Ca_2N （特許文献 2、非特許文献 4）や Y_2C （非特許文献 5）といった常温で安定のエレクトライドを見出している。これらの物質は、その結晶構造中のケージ内、または結晶の層間に電子が閉じ込められていることを報告した。

【0004】

本発明者がこれまでに見出したエレクトライドは、Ru 等の遷移金属を担持することにより、触媒として用いることができ、特に良好なアンモニア合成能力を有する触媒となることが見出されている。（非特許文献 3、特許文献 3、4）。

具体的には、 C_{12}A_7 エレクトライド（以下、 $\text{C}_{12}\text{A}_7 : e^-$ と略記することがある）に Ru 等の遷移金属を担持した担持金属触媒は、アンモニア合成方法として広く用いられているハーバー・ボッシュ法よりも低い反応温度、低い反応圧力条件下でも高い反応

活性を有する点で有利な触媒である。さらにこの担持金属触媒は、従来のアンモニア合成用の担持金属触媒において問題となる水素被毒を受けにくい触媒であることが見出されている。

【0005】

一方、 Y_3Si_3 等の金属間化合物が知られている。これらの化合物は、水素を吸蔵する性質を有することが知られている（例えば非特許文献6～8）。実用上は耐プラズマ性部材（特許文献5）や、セラミックス部材（特許文献6）としての利用が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開WO2005/000741号

【特許文献2】特開2014-24712号公報

【特許文献3】国際公開WO2012/077658号

【特許文献4】国際公開WO2014/034473号

【特許文献5】特開2002-359230号公報

【特許文献6】特表2016-515994号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】J. L. Dye, Science 301 607-608 (2003)

【非特許文献2】S. Matsuiishi, Y. Toda, M. Miyatake, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, Science 301, 626 (2003).

【非特許文献3】M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuiishi, T. Yokoyama, S. Kim, M. Hara and Hideo Hosono, Nature Chem. 4, 934 (2012)

【非特許文献4】K. Lee, S. W. Kim, Y. Toda, S. Matsuiishi and H. Hosono, Nature 494, 336 (2013).

【非特許文献5】X. Zhang, Z. Xiao, H. Lei, Y. Tioda, S. Matsuiishi, T. Kamiya, S. Ueda and H. Hosono, Chem. Mat. 26, 6638 (2014).

【非特許文献6】I. J. McCollm, V. Kotroszo and T. W. Button, J. Less-Common Metals 115, 113 (1986).

【非特許文献7】V. Kotroszo, I. J. McCollm and N. J. Clark, J. Less-Common Metal 132, 1 (1987).

【非特許文献8】I. J. McCollm and J. M. Ward, J. Alloys and Comp. 178, 91 (1992).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、エレクトライドは化学的安定性に著しく欠けるという課題がある。非特許文献1で報告されているエレクトライドは、低温条件下（-40以下）でしか存在できないという課題がある。特に常温条件下で安定なものは見出されていなかった。

そして本発明者が見出した、 $C_{12}A_7$: e や Ca_3N は、常温では安定であるものの、酸素や水分に対しては脆弱であり、中でも Ca_3N は大気中で容易に反応し、酸化物や水酸化物を生じる。

【0009】

このような化学的安定性に課題があるエレクトライドは、取り扱い方法に制約があり、さらに前記のように触媒として用いる際には、高い反応活性を有する反面、反応条件や外

10

20

30

40

50

的環境に対する耐久性において懸念がある。

すなわち、より化学的に安定なエレクトライドが引き続き求められている。

【0010】

またエレクトライドは、いずれも製造方法が煩雑であるという課題がある。例えばC12A7エレクトライドの製造方法は、高温且つ真空中での加熱工程を複数含むため、反応操作が煩雑であり、また製造装置面での制約も大きい。

すなわち、より簡易に合成が可能なエレクトライドの創成が望まれている。

【0011】

一方、Y₃Si₃等の金属間化合物は、半導体材料やセラミックスとしての利用は検討されてきたものの、この金属間化合物そのものを化学反応に用いることはほとんど検討されてこなかった。特に触媒化学の分野では、金属間化合物は一般的に比表面積が小さいことから、不向きな材料と考えられるため、通常、研究の対象とはされてこなかった。

【0012】

本発明は、より安定で、より容易に得ることができるエレクトライドを提供しまたは利用可能にし、その結果、特にエレクトライドを用いた化学合成に有用な触媒を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定の組成を有する金属間化合物が、驚くべきことにエレクトライドとしての性質を有することを見出し、当該金属間化合物に遷移金属を担持すると、従来知られているエレクトライド同様に、触媒として優れた能力を有することを見出した。

【0014】

すなわち、本発明は、[1]～[8]を提供するものである。

[1] 下記一般式(1)で表わされる金属間化合物に、遷移金属を担持した遷移金属担持金属間化合物。



(一般式(1)において、Aは希土類元素を示し、XはSi又はGeを示す。)

[2] 前記金属間化合物の仕事関数が3.0eV以上、4.0eV以下である、前記[1]に記載の遷移金属担持金属間化合物。

[3] 前記遷移金属が、周期表第8族、第9族又は第10族の遷移金属から選ばれる少なくとも1種である、前記[1]又は[2]に記載の遷移金属担持金属間化合物。

[4] 前記遷移金属の、前記金属間化合物に対する比が、0.1質量%以上、30質量%以下である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の遷移金属担持金属間化合物。

[5] 前記[1]～[4]のいずれかに記載の遷移金属担持金属間化合物を用いた担持金属触媒。

[6] アンモニアの製造方法であって、水素と窒素の混合ガスに、前記[5]に記載の担持金属触媒を接触させることを特徴とする、アンモニアの製造方法。

[7] 前記混合ガスと、前記担持金属触媒を接触させる際の反応温度が、200℃以上、600℃以下である、前記[6]に記載のアンモニアの製造方法。

[8] 前記混合ガスと、前記担持金属触媒を接触させる際の反応圧力が、0.01MPa以上、20MPa以下である、前記[6]又は[7]に記載のアンモニアの製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明で用いられる金属間化合物は、アーク溶解や固相反応法といった既知かつ一般的な方法で合成が可能であることから、従来のエレクトライドに比して容易に製造が可能である。そしてこの金属間化合物に遷移金属化合物を担持させることで、本発明者がこれまでに見出したエレクトライドと同様に、触媒として用いることができ、特にアンモニア合成において好適な触媒として用いることができる。

本発明で用いられる金属間化合物は、エレクトライドでありながら、水に対して安定で

あるため、従来には無かった、耐水性を有するエレクトライドを初めて得ることができた。そのため、本発明の遷移金属担持金属間化合物は反応時や取扱い時の水分等の外部環境によらず触媒として利用することができ、さらには反応操作や製造設備の面でも有利である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1に記載の遷移金属担持金属間化合物の(a)SEM画像及び(b)EDS画像を示す図面代用写真である。

【図2】実施例1、2及び3に記載の遷移金属担持金属間化合物をアンモニア合成用触媒として用いた際の反応成績を示すグラフである。

10

【図3】実施例3及び4に記載の遷移金属担持金属間化合物をアンモニア合成用触媒として用いた際の反応成績を示すグラフである。

【図4】実施例1において30時間アンモニア合成を行った後の触媒の粉末XRDを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

<遷移金属担持金属間化合物>

本発明の遷移金属担持金属間化合物は、下記一般式(1)で表される金属間化合物に、遷移金属を担持したものである。



20

(一般式(1)中、Aは希土類元素を示し、XはSi又はGeを示す。)

【0018】

<金属間化合物(A_3X_3)>

本発明に用いられる金属間化合物は、 A_3X_3 (1)で表される化合物である。Aで示される希土類元素としては、Sc、Y及びランタノイド元素が挙げられ、具体的には、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luが挙げられる。

前記希土類元素は価電子(原子番号)が増加しても4f軌道に電子が収められるため、自由電子や仕事関数などの物理的性質はほぼ変化しない特徴がある。すなわち、結晶構造が変化しない限りにおいて、 A_3X_3 の性質は通常、希土類元素Aの種類に依存しない。中でも、Y、La、Ceは希土類元素の中でもクラーク数が高く、比較的安価であるため好ましく、後述する触媒、特にアンモニア合成活性が高い点で、Yがさらに好ましい。

30

また、XとしてはSi、Geが挙げられ、AがLa、Ce、Pr、Nd、Dyの場合は、Geが好ましく、それ以外の希土類元素の場合は、Siが特に高いクラーク数を示し、安価に入手できる点で好ましい。

【0019】

A_3X_3 で示される金属間化合物の具体例としては、 Sc_3Si_3 、 Sc_3Ge_3 、 Y_3Si_3 、 Y_3Ge_3 、 La_3Ge_3 、 Ce_3Ge_3 、 Pr_3Ge_3 、 Nd_3Ge_3 、 Sm_3Si_3 、 Sm_3Ge_3 、 Gd_3Si_3 、 Gd_3Ge_3 、 Tb_3Si_3 、 Tb_3Ge_3 、 Dy_3Ge_3 、 Ho_3Si_3 、 Ho_3Ge_3 、 Er_3Si_3 、 Er_3Ge_3 、 Yb_3Si_3 、 Yb_3Ge_3 、 Lu_3Si_3 、 Lu_3Ge_3 が挙げられる。このうち、 Sc_3Si_3 、 Sc_3Ge_3 、 Y_3Si_3 、 Y_3Ge_3 、 La_3Ge_3 、 Ce_3Ge_3 が好ましく、比較的安価であることから、 Y_3Si_3 、 Y_3Ge_3 、 La_3Ge_3 、 Ce_3Ge_3 がより好ましく、後述する触媒、特にアンモニア合成活性が高い点で、 Y_3Si_3 、 Y_3Ge_3 がさらに好ましく、アンモニア合成活性がさらに高い点で、 Y_3Si_3 が最も好ましい。

40

【0020】

この A_3X_3 は、 Mn_3Si_3 型の結晶構造を有する金属間化合物であり、エレクトライドとしての性能を有する。すなわち、 A_3X_3 、例えば Y_3Si_3 は、3次元的な結晶骨格を持ちながらも格子中に直径4 程度の擬一次元的な空孔を有する。その電子状態や物理特性は長らく解明されていなかったが、本発明者らの密度汎関数理論を用いた計算から、空孔

50

中に有限のアニオン電子密度を有するエレクトライドであることが示された。これらアニオン電子は通常、自由電子に見られるオンサイトの電子・原子核間の相互作用がないため、電子の化学ポテンシャルが高くなり、結果としてより低い仕事関数を実現する。

【0021】

本発明で用いられる金属間化合物 A_3X_3 の仕事関数は、特に限定されるものではないが、通常、後述する遷移金属に比べて低く、好ましくは 3.0 eV 以上 4.0 eV 以下である。

なお仕事関数とは、物質表面において、表面から1個の電子を取り出すのに必要な最小エネルギーを表わし、通常は真空準位とフェルミ準位とのエネルギー差を表わす。遷移金属の仕事関数は、特に限定はされないが、特に後述する触媒として用いられる場合に好ましい遷移金属の仕事関数は、通常 4.5 eV 以上 5.5 eV 以下である。前記 A_3X_3 の仕事関数は、後述する遷移金属と比較して十分に小さく、 A_3X_3 から遷移金属に対する高い電子供給能力を有する。

【0022】

本発明において用いられる前記 A_3X_3 は、顕著な化学的安定性を示す。具体的には、前記 A_3X_3 は大気中のみならず水中でも安定であり、水に曝露した後もその化学的性質は変化しない。前記 A_3X_3 の水に対する化学的安定性は、前記 $C_{12}A_7:e$ やその他公知のエレクトライドと比較して突出して高い。前記 A_3X_3 に内包されるアニオン電子が4d電子と化学結合を形成し、化学的安定性、特に耐水性の向上に寄与するためと考えられる。

前記 A_3X_3 は、その保管や取り扱いが容易であるため、従来用いることができなかった環境でも容易にエレクトライドとして使用することができる。すなわち、前記 A_3X_3 は、従来、使用することが提案されている分野において、大気中や水分含有雰囲気中でもエレクトライドとして使用することができる。

すなわち本発明で用いられる金属間化合物 A_3X_3 は、その構造中に含有する電子を供給する反応剤又は反応促進剤として使用することができる。具体的には、例えば遷移金属を担持する等の方法で、遷移金属と共に使用することで、遷移金属に電子を供給する反応促進剤として使用することができ、より具体的には電子を供給する触媒用の材料として使用することができる。そして本発明で用いられる金属間化合物 A_3X_3 は、水素と反応することで水素をヒドリド (H^-) として結晶構造内部に吸蔵し、またそのヒドリドを可逆的に放出することができる。すなわち前記 A_3X_3 が電子を供給し、その結果生じた水素と反応し、吸蔵し、さらにはそれを可逆的に放出する反応促進剤として使用することもできる。

【0023】

A_3X_3 の合成方法は特に限定されず、通常用いられる既知の方法で製造することができるが、具体的には固相反応法、又はアーク溶解法等で合成される。

固相反応は、Aで示される希土類元素とSi又はGeとを化学量論比で混合し焼成する。A及びXは、粒状、塊状等、それぞれの原料として通常用いることができるものを適宜使用することができる。焼成温度は特に限定されないが、通常、 1000°C 以上であり、好ましくは 1100°C 以上であり、通常、 1200°C 以下である。

アーク溶解法は、AとXの混合物をアルゴン雰囲気下で共に融解させることで A_3X_3 を得る。アーク溶解法の条件は、特に限定はされず、前記AとXとが熔融し、 A_3X_3 を形成する範囲において、通常用いられる条件を適宜選択して行なうことができる。

得られた A_3X_3 は空気中又は水中にて安定であるため、容易に粉碎し様々な形状に加工して使用することが可能である。 A_3X_3 の粉碎及び粉末加工は既知の方法で適宜行なうことができ、例えばメノウ乳鉢やボールミル等を用いて行う。

【0024】

A_3X_3 で示される金属間化合物は、塊状や粉末でも、多孔体、固体焼結体、薄膜等の成型体でもよく、成型体の形状は特に限定はされない。

粉末の場合、その粒子径は特に限定されないが、通常 100 nm 以上 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

10

20

30

40

50

本発明で用いられる金属間化合物のBET比表面積は、特に限定はされないが、通常 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

【0025】

< 遷移金属 >

前記金属間化合物(1)に担持される金属は、遷移金属である。遷移金属としては、周期表第4族から第11族の金属であればよいが、第8族、第9族又は第10族の金属がより好ましい。具体的な例としては、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptが挙げられ、さらにFe、Ru、Co、Rh、Ni、Pdがより好ましく、Fe、Ru、Co、Rhが、さらに好ましい。特に後述するアンモニア合成用触媒に好適な点ではFe、Ru、Coがさらに好ましく、そのうち最も活性が高い点でRuが最も好ましい。これらの遷移金属は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0026】

< 遷移金属の担持 >

遷移金属の金属間化合物(1)への担持は、特に限定されるものではなく、既知の方法により行なうことができ、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。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、前記金属間化合物に担持させた後、遷移金属に変換する方法が用いられる。例えば遷移金属の化合物と金属間化合物(1)とを混合し、熱分解することにより行うことができる。

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。

【0027】

例えばRu化合物としては、トリルテニウムドデカルボニル $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、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) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ 、ルテノセン $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、ニトロシル硝酸ルテニウム $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO})_2]$ 、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。

【0028】

Fe化合物としては、ペンタカルボニル鉄 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、ドデカルボニル三鉄 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ 、ノナカルボニル鉄 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 、テトラカルボニル鉄ヨウ化物 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}]$ 、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 、フェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、酸化鉄、硝酸鉄、塩化鉄 (FeCl_3) 等が挙げられる。

【0029】

Co化合物としては、コバルトオクタカルボニル $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III) $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 、コバルト(II) アセチルアセトナト $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ 、コバルトセン $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、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、 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 、 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 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、本発明の遷移金属担持金属間化合物を製造する上で、後述する還元処理を省略できる点で好ましい。

【0030】

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、用いる前記金属間化合物の質量に対して、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。

【0031】

より具体的には、含浸法、物理的混合法、スパッタリング法又はCVD法（化学蒸着法）等の方法を用いて製造することができる。

含浸法としては、次の工程を採用できる。例えば、前記金属間化合物を、前記遷移金属化合物の溶液、に加えて攪拌する。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。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。10
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。

【0032】

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、本発明の遷移金属担持金属間化合物（以下、「本発明金属担持体」ともいう）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_4NH_2 又は、ホルマリン等の20
還元剤を加えて前記金属間化合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30
金属間化合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。

【0033】

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以下である。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。40

前記還元処理の時間は、特に限定はされないが、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。

【0034】

物理的混合法は、前記金属間化合物と、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本発明の金属担持体とする。

スパッタリング法では、例えばAr⁺等のイオンに電圧をかけることで加速させ、遷移金属の表面に衝突させ、表面の金属を蒸発させることで前記金属間化合物の表面に直接50

形成してもよい。

【0035】

CVD法は、遷移金属の錯体を真空中にて加熱することで蒸発させ、前記金属間化合物に付着させ、引き続き還元雰囲気中又は真空中で加熱して当該遷移金属の化合物を還元することで当該遷移金属担持金属間化合物を得る。還元の方法は、前記の還元処理の方法と同様である。

加熱温度は100～400 が好ましい。

【0036】

< 遷移金属担持金属間化合物 >

遷移金属の金属間化合物(1)に対する比は、後述する担持金属触媒として用いた際の触媒活性及びコストの点から、0.1質量%以上30質量%以下が好ましい。当該比は、0.02質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上がさらに好ましく、また20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

【0037】

本発明の遷移金属担持金属間化合物のBET比表面積は、1～3 m²/g 程度が好ましい。なお、遷移金属担持金属間化合物のBET比表面積は通常、前記金属間化合物のBET比表面積と同様の値となる。

また、A₃X₃上に担持されるRu等の遷移金属の分散度は、特に限定はされないが、通常2.0%以上、40%以下である。遷移金属の分散度(%)は基材表面の触媒活性金属の均一性を示す物理量であり、大きい程好ましい。なお、分散度を求める際には1つのRu原子に1つのCO分子が吸着されると仮定した。

【0038】

遷移金属担持金属間化合物は、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、タブレット状、リング状、マカロニ状、四葉状、サイコロ状、ハニカム状等の形状が挙げられる。支持体に遷移金属担持金属間化合物をコーティングしてから使用することもできる。

【0039】

本発明の遷移金属担持金属間化合物は、担持された遷移金属に対する強力な電子供給能力を有するエレクトライドであり、かつ大気中及び水中で安定であるため、種々の担持金属触媒として有用である。

すなわち本発明の担持金属触媒は、遷移金属を、前記一般式(1)で表される金属間化合物に、遷移金属を担持した担持金属触媒である。



(一般式(1)中、Aは希土類元素を示し、XはSi又はGeを示す。)

【0040】

本発明の担持金属触媒は、本発明の遷移金属担持金属間化合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、前記金属間化合物及び前記遷移金属以外の成分を含んでもよいが、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。

【0041】

前記金属間化合物及び前記遷移金属以外の成分としては、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、MgO、活性炭、グラファイト、SiCなどを前記金属間化合物の担体としてさらに含んでもよい。

本発明の担持金属触媒の形状は、特に限定はされず、前記遷移金属担持金属間化合物同様である。前記担持金属触媒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。

【0042】

10

20

30

40

50

本発明の担持金属触媒は、有機化合物の水素化、水素移動、水素化分解等の各種水素化反応の触媒として有用であり、特にアンモニア製造用触媒として有用である。本発明の担持金属触媒は、エレクトライドとしての性質を有する前記金属間化合物をその構成中に含むため、強力な電子供給能力（低い仕事関数）を有するためである。特にアンモニア合成触媒として用いた際には強固な窒素分子の解離を促すため、アンモニア製造用触媒として好ましい。

【 0 0 4 3 】

< アンモニアの製造 >

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製造する方法である。

10

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。

【 0 0 4 4 】

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 2 0 0 以上、好ましくは 2 5 0 以上であり、より好ましくは 3 0 0 以上であり、通常 6 0 0 以下であり、好ましくは 5 0 0 以下であり、より好ましくは 4 5 0 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。

20

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 1 0 以下、好ましくは 5 以下で行う。

【 0 0 4 5 】

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 . 0 1 M P a 以上、好ましくは 0 . 1 M P a 以上、通常 2 0 M P a 以下、好ましくは 1 5 M P a 以下、より好ましくは 1 0 M P a 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。

30

【 0 0 4 6 】

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、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。

【 0 0 4 7 】

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 1 0 0 p p m 以下、好ましくは、5 0 p p m 以下であることが好ましい。

40

【 0 0 4 8 】

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

50

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。

【実施例】

【0049】

以下に示す実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

実施例におけるアンモニア生成量は希硫酸溶液にガスを通しpHの変動をモニターする方法や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定量する方法等を用いた。

【0050】

10

(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

【0051】

20

(粒子径)

下記の条件により走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、以下SEM) の測定を行ない、粒子径の大きさを見積もった。

[測定条件]

SEMを用いた試料観察は粉末試料をカーボンテープ上に張り付け、下記条件下で行った。

測定装置：JSM-7600F (JEOL社製)

測定温度：常温

反応圧力： 1×10^{-3} Pa 以下

【0052】

30

(分散度)

分散度の測定は、一酸化炭素を用いたパルス吸着法により求めた。対象物の表面に一酸化炭素/ヘリウム混合ガスをパルス状に繰り返し導入し、一酸化炭素ガスの導入量と排出量の差から一酸化炭素の吸着量を求める。そして担持した遷移金属1原子あたりに1分子の一酸化炭素分子が化学吸着していることを仮定し、前記一酸化炭素の吸着量から分散度を算出した。

[測定条件]

測定装置：COパルス法用装置 BELCAT-A, MicrotracBEL社製

吸着ガス：一酸化炭素/ヘリウム混合ガス (CO 9.5体積%)

吸着温度：50

40

【0053】

(仕事関数)

仕事関数の測定は紫外電子分光 (UPS) 法を用いて、光電子の光エネルギー依存性を測定することで見積もった。具体的には対象物に対して0~21eVのエネルギー領域の光を照射し、対象物表面から出てくる光電子の密度からカットオフエネルギーを測定することで仕事関数を見積もった。

[測定条件]

測定装置：紫外電子分光装置 DA30, Scienta Omicron社製

測定圧力： 1×10^{-3} Pa 以下

測定温度：常温

50

【 0 0 5 4 】

(実施例 1)

< Y_2Si_3 及び Y_2Ge_3 の調製 >

イットリウム（高純度化学社製：粒状、純度 99.9%）1.62 g（18.2 mmol）及びケイ素（高純度化学社製：純度 99.999%）0.311 g（10.9 mmol）をそれぞれ秤量し、それらをアルゴン雰囲気中でアーク融解を行ない、 Y_2Si_3 を合成した。得られた Y_2Si_3 は塊状であり、その質量は 1.9 g、質量損失は 1.9 質量%であった。

得られた塊状の Y_2Si_3 をアルゴン雰囲気下でメノウ乳鉢を用いて粉碎し、粉末状の Y_2Si_3 を調製した。得られた粉末状の Y_2Si_3 の表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、またその粒子径は $100 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ に分布していた。 Y_2Si_3 の比表面積は前記 BET 比表面積測定方法により求めた。またその粒子径は SEM による観察からそれぞれ求めた（図 1 a）。

得られた Y_2Si_3 の、前記方法で求めた仕事関数は、3.5 eV であった。

【 0 0 5 5 】

< Y_2Si_3 への金属の担持 >

前記の方法で得られた粉末状 Y_2Si_3 0.72 g と、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ （Aldrich 社製、99%）0.033 g（ Y_2Si_3 に対し、担持される金属 Ru として 2 質量%に相当）をシリカガラス管内に挿入し、真空中にて 70 度で 1 時間加熱し、その後引き続き 120 度で 1 時間加熱し、粉末状 Y_2Si_3 の表面に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を付着させた。最後に 250 度で 2 時間加熱し、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を熱分解することにより、 Y_2Si_3 に Ru を担持した担持物（以下、 $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ ）を得た（図 1 b）。

前記 $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ の比表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、パルス CO 吸着法により求めた分散度は 2.2% であった。

【 0 0 5 6 】

< アンモニア合成反応 >

前記 $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ を触媒とし、この触媒を窒素と水素の混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行った。前記 $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ 0.2 g を石英ガラス管に詰め、固定床流通式反応装置を用いて反応を行った。原料の窒素ガスと水素ガスの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であった。この反応時の原料ガスの流量は、窒素 15 mL/min と水素 45 mL/min（計 60 mL/min）であった。またこの反応時の反応圧力は大気圧（0.1 MPa）であり、反応温度は 400 度であり、反応時間は 30 時間であった。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にクロマトグラフにより測定した結果、アンモニア生成速度は $0.9 \text{ mol/g} \cdot \text{hr}$ 、活性化エネルギーは 48 kJ/mol であった。結果を表 1 及び表 2 に示した。

また前記アンモニア合成反応終了後、反応に用いた触媒の XRD を測定した。結果を図 4 に示した。

【 0 0 5 7 】

(実施例 2)

実施例 1 における $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ の金属 Ru 担持量が 5 質量%となるようにした以外は、実施例 1 と同様に担持物 $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ を調製した。得られた担持物の比表面積は $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、分散度は 2.4% であった。

この担持物を触媒として用いて、実施例 1 と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニア生成速度は $1.6 \text{ mmol/g} \cdot \text{hr}$ 、活性化エネルギーは 50 kJ/mol であった。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 8 】

(実施例 3)

実施例 1 における $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ の金属 Ru 担持量が 10 質量%となるようにした以外は実施例 1 と同様に担持物 $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ を調製した。得られた担持物の比表面積と分散度はそれぞれ 3 m^2 、2.8% であった。

この担持物を触媒として用いて、実施例 1 と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は $2.2 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ 、活性化エネルギーは $52 \text{ kJ} / \text{mol}$ であった。結果を表 1、表 2 及び図 3 に示した。

【0059】

(実施例 4)

実施例 1 と同様の方法により得られた粉末状の Y_2Si_3 を、水中に 1 時間浸した後、水分を乾燥させた。引き続き実施例 3 と同様に金属 Ru 担持量が 10 質量%である担持物 $\text{Ru} / \text{Y}_2\text{Si}_3$ を調製した。

この担持物を触媒として用いて、実施例 1 と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は $1.9 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であり、水処理していない実施例 3 とほぼ同等の値を示した。結果を図 3 に示した。 10

【0060】

(実施例 5)

反応圧力を 0.3 MPa に変えた以外は実施例 3 と同じ条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は $2.6 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。表 2 に結果を示した。

【0061】

(実施例 6)

反応圧力を 0.5 MPa に変えた以外は実施例 3 と同じ条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は $3.3 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。表 2 に結果を示した。 20

【0062】

(実施例 7)

反応圧力を 1.0 MPa に変えた以外は実施例 3 と同じ条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は $3.8 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。表 2 に結果を示した。

【0063】

(実施例 8)

イットリウム（高純度化学社製：粒状、純度 99.9% ） 0.88 g （ 10.0 mmol ）及びゲルマニウム（高純度化学社製：純度 99.99% ） 0.44 g をそれぞれ秤量し、それらを実施例 1 と同様にアーク融解を行ない、塊状の Y_2Ge_3 1.3 g を得た。アーク融解による質量損失は 3.9% であった。 30

得られた塊状の Y_2Ge_3 は、実施例 1 同様の方法で粉砕し、粉末状の Y_2Ge_3 を調製した。得られた粉末状の Y_2Ge_3 の比表面積は $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

得られた Y_2Ge_3 の、前記方法で求めた仕事関数は、 3.5 eV であった。

実施例 1 と同様の方法で、金属 Ru が Y_2Ge_3 に対して 2 質量%となるように担持させ、担持物 $\text{Ru} / \text{Y}_2\text{Ge}_3$ を調製した。

前記の $\text{Ru} / \text{Y}_2\text{Ge}_3$ を触媒として用いた以外は実施例 1 と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は $1.5 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{hr}$ であった。

【0064】

(比較例 1)

$\text{Ru}(\text{CO})_2$ を溶解させたテトラヒドロフラン（THF）（ 60 mL ）に、 MgO 2 g を分散させた後、蒸発乾固し、真空中 450°C で加熱することにより、 MgO に 2 質量% Ru を担持した担持物（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、 $\text{Cs} - \text{Ru} / \text{MgO}$ ）を調製した。

前記 $\text{Cs} - \text{Ru} / \text{MgO}$ の BET 比表面積は $12 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また分散度は 18.6% であった。

前記 $\text{Cs} - \text{Ru} / \text{MgO}$ 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 50

ア合成反応を実施した。400におけるアンモニアの生成速度は、 $3.4 \text{ mmol/g} \cdot \text{hr}$ 、活性化エネルギーは 73 kJ/mol であった。結果を表1に示した。

【0065】

(比較例2)

実施例1の Y_2Si_3 に代えて活性炭(BET表面積 $310 \text{ m}^2/\text{g}$)を用い、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ をTHFに溶解させ、金属Ruの担持量が9.1質量%となるように担持した。さらに $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を Ba/Ru 原子比=1となるように含浸担持した担持物(以下、 $\text{Ba}-\text{Ru}/\text{C}$)を調製した。前記 $\text{Ba}-\text{Ru}/\text{C}$ のBET比表面積は $310 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また分散度は14.3%であった。前記 $\text{Ba}-\text{Ru}/\text{C}$ 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。400におけるアンモニアの生成速度は、 $2.2 \text{ mmol/g} \cdot \text{hr}$ 、活性化エネルギーは、 73 kJ/mol であった。結果を表1に示した。

【0066】

(比較例3)

実施例1の Y_2Si_3 に代えて CaO を用い、金属Ruの担持量を1.5質量%とした以外は、実施例1と同様の方法により、 CaO に金属Ruが1.5質量%担持された担持物(以下、 Ru/CaO)を調製した。前記 Ru/CaO のBET比表面積は $3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また分散度は4.9%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。400におけるアンモニアの生成速度は、 $0.2 \text{ mmol/g} \cdot \text{hr}$ 、活性化エネルギーは、 120 kJ/mol であった。結果を表1に示した。

【0067】

(比較例4)

実施例1の Y_2Si_3 に代えて Al_2O_3 を用い、金属Ruの担持量を6.0質量%とした以外は、実施例1と同様の方法により、 Al_2O_3 に金属Ruが6.0質量%担持された担持物(以下、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$)を調製した。前記 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のBET比表面積は $170 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また分散度は12.5%であった。前記 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。400におけるアンモニアの生成速度は、 $0.1 \text{ mmol/g} \cdot \text{hr}$ 、活性化エネルギーは、 64 kJ/mol であった。結果を表1に示した。

【0068】

(比較例5)

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($\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$)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 $\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ を得た。前記 $\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ の伝導電子濃度は $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0069】

前記 $\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ を用い、Ruの担持量を4質量%とした以外は実施例1と同じ条件でRuを担持し、4質量%Ruを担持した担持物(以下、 $\text{Ru}/\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$)を調製した。前記 $\text{Ru}/\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ のBET比表面積は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また分散度は2.0%であった。前記 $\text{Ru}/\text{C}_{12}\text{A}_7:e^-$ 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400におけるアンモニアの生成速度は $2.1 \text{ mmol/g} \cdot \text{hr}$ 、活性化エネルギーは 56 kJ/mol であった。結果を表1に示した。

【0070】

図2に、 $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ を触媒として用いたアンモニア合成反応における、アンモニアの生成速度のRu担持量の依存性を示す。アンモニアの生成速度は Y_2Si_3 に対するRu担持量の増大と共に増大し、反応効率が向上し、10質量%を担持した $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{Si}_3$ が最も高い生成速度を示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

図 3 に、 $\text{Ru} / \text{Y}_2\text{Si}_3$ を触媒として用いたアンモニア合成反応の時間依存性を示す。当該触媒を用いたアンモニア合成反応は、反応時間が 30 時間以上経過しても触媒活性が減衰せず良好な化学的安定性を示す。

また、実施例 4 が示す通り、 Y_2Si_3 を水中曝露した後に Ru を担持して触媒として用いても触媒活性は失われない。従来アンモニア合成反応に使用される触媒は、その多くがアルカリ金属の酸化物やアルカリ土類金属の酸化物を含むことから、水分に対して脆弱性を有する。 Y_2Si_3 はアンモニア合成触媒全体を見通して、突出した化学的安定性を有する。

【 0 0 7 2 】

10

図 4 に、30 時間アンモニア合成反応を行った後の $\text{Ru} / \text{Y}_2\text{Si}_3$ の粉末 XRD のチャートを示す。得られたブラッグピークは全て水素を吸蔵した Y_2Si_3 と Ru 金属に由来する。この粉末 XRD の結果からは Y_2Si_3 の分解や、金属 Ru との化学反応は認められず、アンモニア合成において $\text{Ru} / \text{Y}_2\text{Si}_3$ が触媒的に作用していることが結論付けられる。

【 0 0 7 3 】

【 表 1 】

	触媒	比表面積 [m ² /g]	Ru担持量 [質量%]	分散度 [%]	NH ₃ 生成速度 [mmol/g・hr]	TOF [sec ⁻¹]	活性化エネルギーE _a [KJ/mol]
実施例1	Ru/Y ₅ Si ₃	1	2	2.2	0.9	0.06	48
実施例2	Ru/Y ₅ Si ₃	2	5	2.4	1.6	0.04	50
実施例3	Ru/Y ₅ Si ₃	3	10	2.8	2.2	0.02	52
比較例1	Cs-Ru/MgO	12	6	18.6	3.4	0.008	73
比較例2	Ba-Ru/活性炭	310	9.1	14.3	2.2	0.003	73
比較例3	Ru/CaO	3	1.5	4.9	0.2	0.006	120
比較例4	Ru/Al ₂ O ₃	170	6	12.5	0.1	0.0002	64
比較例5	Ru/C12A7:e ⁻	1	4	2.0	2.1	0.08	56

【 0 0 7 4 】

【表 2】

	触媒	Ru担持量 [質量%]	反応圧力 [MPa]	NH ₃ 生成速度 [mmol/g・hr]
実施例 1	Ru/Y ₅ Si ₃	2	0.1	0.9
実施例 3	Ru/Y ₅ Si ₃	10	0.1	2.2
実施例 5	Ru/Y ₅ Si ₃	10	0.3	2.6
実施例 6	Ru/Y ₅ Si ₃	10	0.5	3.3
実施例 7	Ru/Y ₅ Si ₃	10	1.0	3.8

【0075】

表 1 に Ru/Y₅Si₃ を触媒に用いた場合と、既存の担体に Ru を担持した担持 Ru 触媒を比較する。Ru/Y₅Si₃ のアンモニア生成速度は、公知の担持 Ru 触媒と比較して表面積が小さいにもかかわらず同程度であり、また反応の活性化エネルギーは小さい傾向を示した。このことから、より低温領域におけるアンモニア合成を可能にするものと考えられる。

【0076】

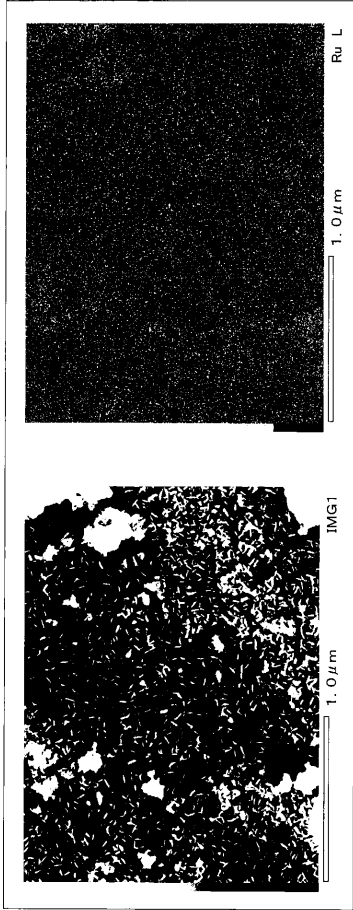
Ru/Y₅Si₃ を触媒に用いた場合の具体的な反応メカニズムは明らかでないが、Y₅Si₃ の仕事関数が Ru 等の遷移金属と比較してはるかに小さいこと、高い自由キャリア密度を有することなどから窒素分子の解離の活性化エネルギーが低減したと考えられる。

20

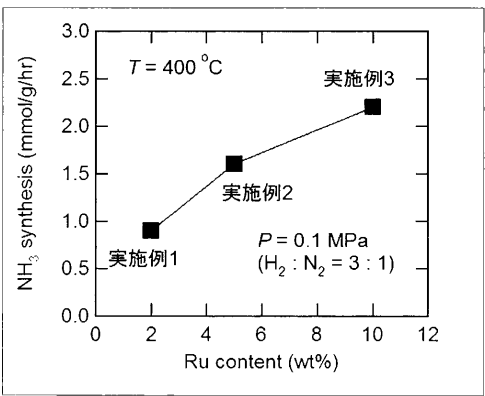
実際 Ru/Y₅Si₃ を触媒に用いたアンモニア合成の活性化エネルギーが Ru/C12A7:e 触媒を用いた場合と同程度であることから同様のメカニズムで反応が進行していると推察される。すなわち、窒素分子の解離が律速段階ではなくアンモニアの窒素 - 水素間結合の形成が律速段階になっているものと思われる。また、Ru/Y₅Si₃ をアンモニア合成触媒に用いた場合、高圧条件下でもアンモニア合成量が飽和しない。

本発明で用いられる金属間化合物は、エレクトライドとしての性質を有し、その構造中に含有する電子が、触媒反応により発生した水素と反応することで、水素をヒドリド (H⁻) として結晶構造内部に吸蔵し、またそのヒドリドを可逆的に放出することができるため、水素被毒が抑制できるものと考えられる。

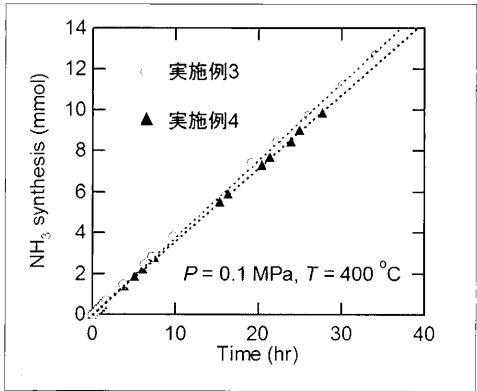
【図 1】



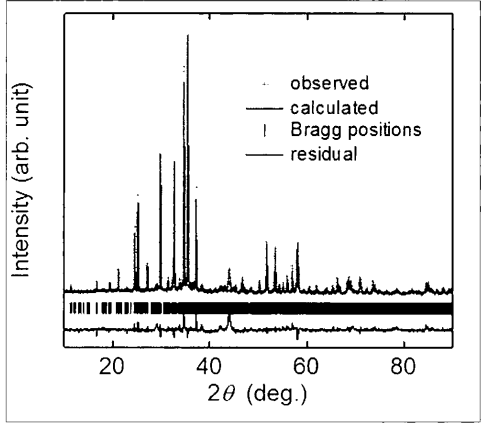
【図 2】



【図 3】



【図 4】



 フロントページの続き

- (72)発明者 多田 朋史
東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 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 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 戸田 喜丈
東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 魯 楊帆
東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 李 江
東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 0 6 7 6 0 1 (J P , A)
特開昭 5 6 - 1 4 9 3 1 5 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 8 8 0 6 6 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 2 0 9 3 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 7 5 6 3 1 (J P , A)
GOMES, M. R. et al , Status of the MARE Experiment , IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY , 2 0 1 3 年 2 月 2 5 日 , Vol.23, NO.3 , DOI:10.1109/TASC.2013.2249180
MCCOLM, I. J. et al , Hydrogen sorption properties of D88-type systems: I. Hydrides of Y5Si3 , Journal of the Less Common Metals , 1 9 8 6 年 1 月 , Vol.115, No.1 , p.113-125 , DOI:10.1016/0022-5088(86)90377-2
MCCOLM, I. J. et al , Hydrogen sorption properties of D88-type systems: IV. Y5Ge3 and Y5Si3-Y5Ge3 solid solutions , Journal of Alloys and Compounds , 1 9 9 2 年 2 月 , Vol.178 , No.1-2 , p.91-100 , DOI:10.1016/0925-8388(92)90250-D
KITANO, M. et al , Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis , Nat. Commun. , 2 0 1 5 年 3 月 3 0 日 , Vol.6, No.6731 , p.1-9 , DOI:10.1038/ncomms7731

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 1 C 1 / 0 0 - 4 / 2 8